

Л.Ф. КОМАРОВА
Л.А. КОРМИНА

**ИНЖЕНЕРНЫЕ
МЕТОДЫ
ЗАЩИТЫ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Барнаул 2000

**Л.Ф. КОМАРОВА
Л.А. КОРМИНА**

**ИНЖЕНЕРНЫЕ МЕТОДЫ
ЗАЩИТЫ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**ТЕХНИКА ЗАЩИТЫ АТМОСФЕРЫ
И ГИДРОСФЕРЫ ОТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ**

Учебное пособие

**Издательство “Алтай”
Барнаул 2000**

УДК [551.510.42+628.15/16]:(075.8)

Комарова Л.Ф., Кормина Л.А. Инженерные методы защиты окружающей среды. Техника защиты атмосферы и гидросферы от промышленных загрязнений: Учебное пособие. – Барнаул, 2000. – 395 с.

Рассмотрены организационно-правовые вопросы охраны атмосферы и водных ресурсов.

Даются сведения об источниках загрязнений и выбросов, содержащихся в отходящих промышленных газах, а также пути снижения их воздействия на воздушный бассейн. Изложены основные закономерности очистки газов от аэрозолей и газообразных соединений, способы очистки газов от различных соединений.

Приводится характеристика водных ресурсов, рассматриваются схемы использования воды на предприятиях и пути уменьшения количества сточных вод и их загрязненности. Приведены различные способы очистки воды механическими, химическими, электрохимическими, тепловыми и биохимическими методами. Рассматриваются вопросы очистки загрязненных вод от различных соединений.

Рецензенты: д.г.н., проф. Винокуров Ю.И., директор института водных и экологических проблем СО РАН
д.т.н., проф. Мироненко В.Ф., зав. каф. безопасности жизнедеятельности АлтГТУ

Рекомендовано УМО по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов в качестве учебного пособия для студентов специальности 320700

© Комарова Л.Ф., Кормина Л.А.

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА 1. ПРАВОВАЯ ОХРАНА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА.....	9
1.1. ЗАКОНОДАТЕЛЬСТВО ОБ ОХРАНЕ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА....	9
1.2. СИСТЕМА ПРАВОВЫХ МЕР, НАПРАВЛЕННЫХ НА ОХРАНУ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА	10
1.3. ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОНТРОЛЬ ЗА ОХРАНОЙ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА	13
ГЛАВА 2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОХРАНЕ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА	15
2.1. ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ	15
2.2. ВЫБРОСЫ	21
2.3. ПУТИ УСТРАНЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА	26
ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ АЭРОЗОЛЕЙ..	29
3.1. СВОЙСТВА ПЫЛЕЙ	29
3.2. ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ОСАЖДЕНИЯ ЧАСТИЦ.....	32
3.3. МЕТОДЫ УЛАВЛИВАНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ	41
ГЛАВА 4. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ГАЗООБРАЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ	55
4.1. АБСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ.....	55
4.2. АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ	66
4.3. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ.....	72
4.4. ТЕРМИЧЕСКОЕ ДОЖИГАНИЕ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ	76
4.5. МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ГАЗОВ	79
4.6. НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ	80
4.7. БИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ.....	82
4.8. КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ	83
ГЛАВА 5. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	84
5.1. АБСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА .	84
5.2. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА АДСОРБЦИЕЙ.....	90
ГЛАВА 6. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ОКСИДА УГЛЕРОДА	93
6.1. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ОКСИДА УГЛЕРОДА ...	93
6.2. АБСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ОКСИДА УГЛЕРОДА	96

ГЛАВА 7. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА И СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ 99

7.1. ФИЗИЧЕСКАЯ АБСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ	100
7.2. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА.....	102
7.3. СУХИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ	106
7.4. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СЕРОВОДОРОДА В СЕРУ ...	110
7.5. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	112

ГЛАВА 8. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА..... 118

8.1. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ	119
8.2. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА.....	122
8.3. ПОГЛОЩЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА ЩЕЛОЧНЫМИ И СЕЛЕКТИВНЫМИ СОРБЕНТАМИ	127
8.4. АБСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ ПРОИЗВОДСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ.....	129
8.5. АДСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА.....	131

ГЛАВА 9. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ..... 132

9.1. АБСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ SO ₂	134
9.2. ПОГЛОЩЕНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ ТВЕРДЫМИ ПОГЛОТИТЕЛЯМИ.....	152
9.3. МЕТОДЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ	163
9.4. МЕТОДЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ.....	167

ГЛАВА 10. ОРГАНИЗАЦИОННО-ПРАВОВЫЕ ВОПРОСЫ ОХРАНЫ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ..... 172

10.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ	172
10.2. ГОСУДАРСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ В ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ И ОХРАНЫ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ	174
10.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ И ОХРАНА ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ.....	177

ГЛАВА 11. ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДНЫХ РЕСУРСОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ..... 181

11.1. СВОЙСТВА И КЛАССИФИКАЦИЯ ВОД	181
11.2. ПОТРЕБЛЕНИЕ ВОДЫ	183
11.3. ХАРАКТЕРИСТИКА СТОЧНЫХ ВОД	186
11.4. ПУТИ УМЕНЬШЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА СТОЧНЫХ ВОД И ИХ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ	190

11.5. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ В СТОЧНЫХ ВОДАХ	192
11.6. КАЧЕСТВО ВОДЫ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ	195
11.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД	199
11.8. СИСТЕМЫ ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ВОДООТВЕДЕНИЯ	202
11.9. СХЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДЫ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ	205
11.10. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ВОДЫ	208
11.11. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	210
ГЛАВА 12. МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	213
12.1. ПРОЦЕЖИВАНИЕ	213
12.2. ОТСТАИВАНИЕ	217
12.3. ФИЛЬТРОВАНИЕ	232
12.4. ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ	243
12.5. СХЕМА МЕХАНИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД	246
ГЛАВА 13. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	247
13.1. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ	247
13.2. ОКИСЛЕНИЕ	249
13.3. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ВОССТАНОВЛЕНИЕМ	259
ГЛАВА 14. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	260
14.1. КОАГУЛЯЦИЯ И ФЛОКУЛЯЦИЯ	260
14.2. ФЛОТАЦИЯ	265
14.3. АДСОРБЦИЯ	271
14.4. ИОННЫЙ ОБМЕН	281
14.5. ЭКСТРАКЦИЯ	287
14.6. МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ	292
14.7. ПЕРЕГОНКА И РЕКТИФИКАЦИЯ	301
14.8. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ	306
ГЛАВА 15. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	309
15.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ	309
15.2. ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИЯ И ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИЯ	311
15.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ..	314
15.4. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ	316

ГЛАВА 16. ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	318
16.1. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД	319
16.2. ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ЖИДКИХ ОТХОДОВ.....	322
ГЛАВА 17. БИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	325
17.1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА БИОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ	325
17.2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПАДА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	328
17.3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС БИОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ	330
17.4. АЭРОБНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ	332
17.5. АНАЭРОБНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ	344
17.6. ОБРАБОТКА ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД	345
ГЛАВА 18. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ РАЗЛИЧНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ	347
18.1. УДАЛЕНИЕ ИЗ ВОДЫ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ	347
18.2. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПАВ	351
18.3. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ	354
18.4. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ	358
18.5. УДАЛЕНИЕ ИЗ ВОДЫ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА И ФОСФОРА	362
18.6. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛОВ	368
18.7. УДАЛЕНИЕ ИЗ ВОДЫ СОЛЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ.....	372
18.8. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ЦИАНИДОВ И МЫШЬЯКА	377
18.9. РЕКУПЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ ...	378
18.10. ОСНОВЫ ОЧИСТКИ ОТ РАДИОАКТИВНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ...	381
ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ I	385
ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ II	386

ВВЕДЕНИЕ

Чрезмерная эксплуатация природной среды резко ухудшило ее состояние. Наиболее интенсивному антропогенному воздействию подвергаются пресные воды суши и воздушные бассейны, основным источником загрязнений является промышленное производство.

Разумная экологическая стратегия прежде всего предполагает разумную экологически обоснованную технологическую и техническую политику: производить больше с минимальными затратами, т.е. сберегать ресурсы, использовать их с наибольшим эффектом, совершенствовать и быстро менять технологию, внедрять и расширять рециклы. Должна быть обеспечена стратегия превентивных экологических мер, заключающихся во внедрении самых совершенных технологий, обеспечивающих энерго- и ресурсосбережение, совершенствование и быстрой смены технологий.

Основные цели, которые должны быть поэтапно достигнуты в результате природоохранной работы до 2005 г.: сокращение выбросов вредных веществ в атмосферу более чем в 2 раза, оптимизация водопотребления в различных отраслях, в том числе в сельском и коммунальном хозяйстве, внедрении малоотходных технологий.

Снижение загрязнений атмосферы, прекращение сброса сточных вод в водоемы, увеличение объема оборотного водоснабжения и мощности очистных сооружений с обеспечением полной очистки сточных вод возможно только на основе знаний инженерных методов обезвреживания и переработки газообразных и жидких промышленных отходов.

Учебное пособие «Инженерные методы охраны окружающей среды» предназначены для студентов специальности 320700 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», специализирующихся в области очистки промышленных газовых выбросов и рационального использования водных ресурсов и очистки сточных вод.

Раздел 1 написан кандидатом технических наук, доцентом Л.А. Корминой, раздел 2 доктором технических наук, профессором Л.Ф. Комаровой. Общее редактирование осуществлено доктором технических наук, профессором Л.Ф. Комаровой.

I. ЗАЩИТА ВОЗДУШНОГО БАССЕЙНА ОТ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

ГЛАВА 1. ПРАВОВАЯ ОХРАНА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

1.1. ЗАКОНОДАТЕЛЬСТВО ОБ ОХРАНЕ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Атмосферный воздух является одним из основных жизненно важных компонентов окружающей среды, благоприятное состояние которого составляет естественную основу устойчивого социально-экономического развития страны. Он выполняет биологические, производственные, транспортные и иные функции. Атмосферный воздух более, чем другие природные объекты, в силу присущих ему свойств, связан с жизненными интересами людей: его качество непосредственно влияет на здоровье человека, продолжительность жизни, а также на качественное состояние других элементов окружающей среды, в особенности животного и растительного мира.

Воздухоохранное законодательство объединяет нормативные акты бывшего СССР, акты, принятые высшими органами представительной и исполнительной власти РФ, ее субъектов, органами местного самоуправления, федеральными ведомствами и другими органами.

Основным законодательным актом является **Федеральный Закон РФ «Об охране атмосферного воздуха»**, принятый Государственной Думой 2.04.99. В соответствии с ним изданы иные акты законодательства РФ и субъектов РФ. Ими регулируются компетенция государственных и иных органов в области охраны атмосферного воздуха, государственный учет вредных воздействий на него, наблюдение, контроль, разрешение споров и ответственности в области охраны атмосферного воздуха.

В Законе «Об охране атмосферного воздуха» закреплены положения об охране атмосферного воздуха от загрязнений и шумов, от электромагнитного, радиационного и иного воздействия, предотвращения истощения кислородных запасов, рационального использования воздуха в хозяйственных целях, воспроизводства его запасов; содержатся нормы о запрещении эксплуатации любых производственных объектов, если они не оснащены очистными устройствами и сооружениям, а также о запрещении эксплуатации транспортных средств, в выбросах которых содержание загрязняющих веществ превышает установленные нормы.

В Законе получили дальнейшее развитие правила о нормировании предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ в атмосфере, предусмотрен разрешительный порядок выбросов загрязняющих веществ и других воздействий, включая воздействие на погоду и климат. Специальные разделы Закона посвящены государственному контролю в области охраны атмосферного воздуха и ответственности должностных лиц и граждан за нарушения воздухоохранного законодательства.

Нормы законов, регулирующие вопросы воздухопользования, детализируются и конкретизируются в указах Президента РФ, постановлениях Правительства РФ. Федеральными ведомствами разработаны многочисленные государственные стандарты, санитарные нормы и правила; методические рекомендации по определению токсичных веществ и их концентраций в атмосфере, а также по определению вреда и ущерба, причиненного в результате выбросов загрязняющих веществ в атмосферу.

Анализируя воздухоохранное законодательство, можно выделить следующие виды воздухопользования:

- пользование воздухом для жизнеобеспечения людей и других организмов;
- пользование воздухом для производственных нужд в качестве сырья;
- пользование атмосферой для выброса загрязняющих веществ и поглощения вредных физических воздействий;
- пользование атмосферой в целях искусственного изменения климата, предотвращения природных катаклизмов.

Законодательством установлен разрешительный порядок пользования воздухом, за исключением первого вида, который реализуется в силу самого существования людей и других организмов.

1.2. СИСТЕМА ПРАВОВЫХ МЕР, НАПРАВЛЕННЫХ НА ОХРАНУ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

В целях сохранения благоприятного качества атмосферного воздуха государством устанавливаются нормативы воздействия на него в виде:

- производственных нормативов: предельно допустимых выбросов (ПДВ) загрязняющих веществ в атмосферный воздух; нормативов шумового, теплового, вибрационного, радиационного, электромагнит-

ного и других физических воздействий; временно согласованных выбросов (лимитов) загрязняющих веществ;

- территориальных нормативов - величин критических совокупных нагрузок на атмосферный воздух от различных хозяйственных и иных объектов, как стационарных, так и передвижных, с учетом трансграничного и межрегионального переноса загрязняющих веществ в пределах территориально - административного образования.

Помимо этого устанавливаются нормативы предельно допустимых концентраций (ПДК) различных загрязняющих веществ в атмосферном воздухе и нормативы предельно допустимых уровней вредных физических воздействий.

Оздоровлению воздушного бассейна в определенной мере способствует закрепленный в законодательстве институт платы за вредное воздействие на атмосферный воздух. Так, взимается плата за загрязнение атмосферного воздуха стационарными источниками: за выбросы загрязняющих веществ в пределах установленных лимитов и в повышенных размерах - за выбросы этих веществ сверх установленных лимитов. Рациональному использованию воздуха способствует установленная законодательством плата за его пользование в производственных целях. Внесение платы за загрязнение воздуха и его потребление не освобождает природопользователя от выполнения воздухоохраных мероприятий и возмещения ущерба, причиненного нарушением экологических требований.

Состояние атмосферного воздуха во многом зависит от того, как природопользователями соблюдаются установленные государством экологические требования при организации и ведении хозяйственной и иной деятельности. Природопользователь, в частности, **обязан**:

- обеспечить соблюдение установленных нормативов выбросов загрязняющих веществ и других вредных воздействий;
- организовать улавливание, утилизацию, обезвреживание вредных веществ или полное исключение их выбросов;
- оснастить предприятия оборудованием для очистки выбросов в атмосферу вредных веществ, а также средствами контроля за количеством и составом выбрасываемых веществ;
- предусмотреть организацию санитарно-защитных зон вокруг хозяйственного объекта;
- обеспечить вывоз загрязняющих атмосферный воздух отходов на предприятия, использующие их в качестве сырья, или на специализированные свалки;

- разработать и осуществить комплекс мероприятий по предотвращению и сокращению выбросов в атмосферу загрязняющих веществ от передвижных средств и установок;
- представлять органам, осуществляющим государственный контроль за использованием и охраной атмосферного воздуха, своевременную, полную и достоверную информацию по вопросам охраны атмосферного воздуха;
- выполнять предписания органов, осуществляющих государственный контроль за использованием и охраной атмосферного воздуха, по устранению нарушений воздухоохранного законодательства.

Охране атмосферного воздуха призваны способствовать установленные законодательством запреты. Природопользователю **запрещается:**

- осуществление выбросов загрязняющих веществ без соответствующего разрешения органа Госкомприроды;
- превышение установленных нормативов выбросов загрязняющих веществ и иных вредных воздействий;
- осуществление действий, направленных на искусственное изменение состояния атмосферного воздуха, если они приводят к неблагоприятному воздействию на погоду и климат;
- производство и использование химических веществ и отходов производства, вредно воздействующих на озоновый слой Земли;
- сжигание различных видов мусора и отходов производства и потребления, в том числе токсичных, открытым способом и без очистки отходящих газов в специальных установках;
- эксплуатация транспортных и иных передвижных средств с превышением установленных нормативов выбросов загрязняющих веществ;
- размещение в населенных пунктах терриконов, отвалов, складирование промышленных отходов, бытового мусора и других отходов, являющихся источниками загрязнения атмосферного воздуха.

В целях поддержания качества атмосферного воздуха на безопасном для людей уровне органами специализированного контроля осуществляется государственный учет (инвентаризация) неблагоприятных воздействий на него, а также наблюдение (мониторинг) за состоянием атмосферного воздуха и источников его загрязнения.

Предупреждению загрязнения атмосферного воздуха служит право органов представительной и исполнительной власти, органов специализированного контроля принимать решения о приостановке экс-

плуатации или даже о закрытии предприятий, цехов, участков, а также передвижных средств, загрязняющих атмосферу.

Законодательством предусматривается также создание зеленых зон вокруг предприятий-загрязнителей, проведение лесопосадок в целях нейтрализации вредных выбросов.

1.3. ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОНТРОЛЬ ЗА ОХРАНОЙ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Государственный контроль за охраной атмосферного воздуха и за соблюдением воздухоохранного законодательства осуществляется органами государственной власти и управления всех уровней, органами местного самоуправления и специально уполномоченными на то государственными межведомственными органами. Его задачи заключаются в обеспечении строгого выполнения всеми министерствами, комитетами, предприятиями и другими органами, а также должностными лицами и гражданами требований воздухоохранного законодательства.

Представительные и исполнительные органы власти, согласно Закона РФ «Об охране атмосферного воздуха» обеспечивают разработку и проведение мероприятий по охране атмосферного воздуха, участвуют в планировании его охраны и осуществляют контроль за его охраной. Рассматриваемые органы планируют и координируют мероприятия по оздоровлению воздушной среды в регионе, осуществляют контроль за ходом выполнения планов строительства объектов природоохранного назначения. В пределах предоставленной компетенции и по уполномочию высших органов государственной власти представительные органы вправе принимать решения по вопросам использования и охраны атмосферного воздуха, в том числе о приостановлении, закрытии или перепрофилировании находящихся в их ведении предприятий, загрязняющих атмосферный воздух вредными выбросами.

Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, его органы в регионах как непосредственно, так и через отделы, инспекции или секторы по охране атмосферы осуществляют государственный контроль за использованием и охраной атмосферного воздуха, соблюдением экологических нормативов в этой области; координируют деятельность других природоохранных органов, министерств, ведомств, предприятий, направленную на оздоровление воздушной среды; осуществляют единую научно-техническую политику в сфере охраны атмосферы; выдают разрешения на потребление атмосферного воздуха для производственных нужд; разрабатывают и утверждают

экологические нормативы, правила и стандарты в области охраны атмосферного воздуха; участвуют в мониторинге атмосферного воздуха, а также в государственном учете неблагоприятных воздействий на атмосферу.

Федеральная служба России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, ее органы в регионах осуществляют наблюдение за состоянием атмосферного воздуха и учет вредных воздействий на него, т.е. формирование системы мониторинга воздушной среды. Органы Росгидромета ежедневно составляют прогноз неблагоприятных метеоусловий, способных обусловить резкое повышение уровня загрязнения воздуха и соответствующую информацию доводят до предприятий - источников его загрязнения. Последние, в свою очередь, вносят изменения в режим работы соответствующих цехов, агрегатов в целях прекращения или уменьшения выбросов загрязняющих веществ.

Департамент санитарно-эпидемиологического надзора Минздрава России и его органы в регионах осуществляют государственный надзор за состоянием и охраной атмосферного воздуха в части соблюдения санитарно-гигиенических правил. Согласно Закону РФ «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения», одной из задач органов санэпиднадзора является осуществление санитарно-гигиенических и санитарно-противоэпидемических мероприятий, направленных на предупреждение или ликвидацию загрязнения атмосферного воздуха вредными промышленными выбросами и хозяйственно-бытовыми отходами. Органы санэпиднадзора разрабатывают и утверждают нормы и правила в области атмосферного воздуха, которые являются обязательными для всех органов, должностных лиц и граждан.

Главное управление Государственной автомобильной инспекции и его органы осуществляют государственный контроль за выполнением мероприятий по охране атмосферного воздуха в части соблюдения нормативов предельно допустимых выбросов загрязняющих веществ для автотранспортных средств.

Контроль за соблюдением законодательства об охране атмосферного воздуха в пределах предоставленной компетенции осуществляют также руководители министерств, комитетов, объединений, фирм, предприятий, учреждений, организаций, кооперативов и других органов как лично, так и через специальные природоохранные структурные подразделения (инспекции, службы, отделы, лаборатории, цеха, участки и др.) или должностных лиц, непосредственно отвечающих за вопросы охраны окружающей среды.

ГЛАВА 2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОХРАНЕ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

2.1. ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ

Существует два пути загрязнения атмосферы:

- естественный;
- искусственный.

Эволюция загрязнения атмосферы четко прослеживается в отложениях материковых льдов Гренландии и Антарктиды. Изучая керны льда, взятые с различных глубин, обнаружены различные химические примеси: свинец, сера, медь, угольная зола, цинк и др. Установлено, что содержание свинца, серы, меди, цинка в толщах льда, образовавшихся с 1200 до 1900 г.г. постоянно и составляло всего 1/3 содержания отложений 1970г. Лишь в верхних слоях льдов обнаружена зола, в более глубоких слоях ее нет. Сравнивая керны льда, сделано заключение о том, что одна часть загрязнений имеет искусственное происхождение, а другая – естественное.

Загрязнение атмосферы **естественным** путем происходит в результате: пыльных бурь, извержений вулканов, лесных пожаров, эрозии почвы, биологических разложений, в частности, жизнедеятельности почвенных бактерий. В атмосферу при этом попадают как твердые, так и газообразные вещества.

Пыль, поднимаясь с поверхности земли, состоит из мелких частиц горных пород, почвенных остатков растительности и живых организмов. Размеры пылевидных частиц, в зависимости от их происхождения, составляют от 1 до нескольких микрон. На высоте 1-2 км от поверхности земли содержание пылевидных частиц в воздухе составляет от 0,002 до 0,02 г/м³, в некоторых случаях эта концентрация может возрасти в десятки и сотни раз, во время пыльных бурь до 100 г/м³ и более.

В атмосферном воздухе находится также пыль, появляющаяся в результате лесных, степных и торфяных пожаров. Она представляет собой частицы золы, образующиеся при сгорании органических масс.

Источником загрязнений воздуха твердыми частицами служит также мировой океан. Брызги воды, поднимаясь над поверхностью моря или океана, быстро испаряются, а растворенные в них соли кальция, натрия, магния и калия в виде микроскопических кристалликов оста-

ются в атмосфере и воздушными течениями переносятся на большие расстояния.

При извержении вулканов в атмосфере вместе с газообразными продуктами выбрасывается большое количество пепла. В состав вулканических газов входят HCl , HF , NH_3 , Cl_2 , SO_2 , H_2S , CO_2 , H_2O , твердые частицы состоят, в основном из SiO_2 .

Кроме перечисленных источников, в атмосферный воздух из межпланетного пространства попадает космическая пыль. Она осаждается на суше и водной поверхности в виде мельчайших частиц диаметром от 50 до 100 микрон.

Кроме частиц неорганического происхождения в атмосфере содержатся мельчайшие микроорганизмы, грибки, бактерии, споры.

Загрязнение воздушного бассейна от естественных источников следует учитывать при определении общего уровня загрязнения.

Исключительное загрязнение атмосферы происходит в результате практической деятельности человека.

Наибольшее количество вредных веществ выбрасывают в атмосферу ТЭЦ, сжигающие в топках твердое, жидкое или газообразное топливо. Значительное количество вредных веществ выбрасывают в атмосферу при выплавке черных и цветных металлов, производстве кислот, щелочей, удобрений, цемента, соды, искусственных волокон, аммиака, ядохимикатов, красителей, резины – технических изделий, органических растворителей и т.д.

Значительное загрязнение атмосферы происходит выхлопными газами автомобильного транспорта. В их состав входит большая гамма токсичных веществ, главными из которых являются: CO , NO_x , углеводороды, канцерогенные вещества. К загрязнителям воздушного бассейна от автомобильного транспорта следует отнести также резиновую пыль, образующуюся в результате истирания автопокрышек.

Особый вид загрязнения представляют радиоактивные вещества – продукты развития атомной промышленности и испытаний атомного и водородного оружия.

В настоящее время идентифицировано более 100 загрязнителей атмосферы. Наиболее массовыми являются: SO_2 , CO_2 , NO_2 , углеводороды и пыль. На их долю приходится 85-90 % от валового выброса вредных веществ.

Основными источниками загрязнения атмосферы пылью и SO_2 являются ТЭЦ, сжигающие высокосернистое твердое и жидкое топливо.

В отходящих газах ТЭЦ содержатся также: CO , NO_x , углеводороды, и 3,4- бензпирен.

Наиболее характерными выбросами предприятий черной и цветной металлургии являются: пыль, SO_2 , CO_2 , NO_2 , углеводороды.

Менее многотоннажные, но в ряде случаев значительно более токсичные выбросы в атмосферу у предприятий химической промышленности.

2.1.1. Распространение загрязнений в атмосфере

Вредные вещества, попадающие в атмосферу, растворяются в большом объеме воздуха и переносятся на значительные расстояния. В результате концентрация вредных веществ в воздухе уменьшается, но значительно возрастают объемы зон с загрязнением атмосферы.

На загрязнение атмосферы и распространение в ней вредных веществ влияют метеорологические условия (горизонтальные и вертикальные перемещения воздуха, наличие облаков, туман, дождь, снег, температура и влажность).

Вследствие горизонтального перемещения воздуха (ветра) вредные вещества могут перемещаться на тысячи километров. При малой скорости ветра происходит скопление вредных веществ в небольшом объеме воздуха, что может привести к опасному увеличению концентрации вблизи источника.

К таким же последствиям может привести температурная инверсия, связанная с вертикальными перемещениями воздуха.

Облачность, дождь, снег, повышенная влажность оказывают благоприятное действие на воздушную среду. Под действием осадков локализуется распространение атмосферных загрязнителей, они вымываются из атмосферы и выпадают на землю. В свою очередь, загрязняющие атмосферу аэрозоли могут служить эффективными ядрами конденсации водяных паров, что приводит к осадкам.

Обычный дождь интенсивностью 1 мм осадков в час в течении 15 мин удаляет из воздуха 30-50 % пылевидных частиц размером более 10 микрон. Под действием осадков из атмосферы вымываются и газообразные примеси, которые растворяются в воде или взаимодействуют с ней.

Таким образом, происходит процесс самоочищения атмосферы, особенность которого состоит в том, что он распространяется на значительные пространства.

Кроме перечисленных метеорологических факторов на распространение атмосферных загрязнителей оказывает влияние рельеф местности, леса и водоемы вблизи источников выброса, которые способствуют поглощению вредных веществ из атмосферы.

Города являются источниками тепла и могут создавать восходящие потоки воздуха, в результате чего над крупными промышленными центрами вредные вещества поднимаются на большую высоту, образуя колпаки из пыли и газов.

2.1.2. Классификация источников загрязнений

Источники загрязнений могут быть классифицированы по следующим принципам:

- а) тип систем, из которых выбрасываются вредные вещества;
- б) расположение источников в потоке ветра;
- в) способ вывода в атмосферу;
- г) температура выбрасываемой газовой смеси;
- д) режим работы во времени;
- е) степень централизации;
- ж) дальность распространения.

По типу системы источники делятся на технологические и вентиляционные.

К технологическим относятся хвостовые газы установок улавливания (адсорбции, рекуперации), выбросы при продувке, из воздушных аппаратов, утечки через неплотности оборудования и сальники. Характеризуются малыми объемами и высокими концентрациями, их как правило, нужно очищать.

Вентиляционные выбросы - выбросы механической и естественной общеобменной вентиляции и местной вытяжной вентиляции. Характеризуются большими объемами и низким содержанием вредных веществ. Выбросы от местных отсосов по своей характеристике приближаются к технологическим.

По расположению источники делятся на высокие и низкие.

Под эффективной высотой выброса (H_3) понимают сумму геометрической высоты трубы ($H_{тр}$) и высоты подъема струи (Δh) загрязненного воздуха над устьем источника под действием направленного вверх начального импульса струи и сил плавучести, возникающих из-за того, что плотность загрязненного воздуха, вытекающего из источника, меньше плотности окружающей среды.

$$H_3 = H_{тр} + \Delta h.$$

К высоким (незатененным) источникам относятся точечные источники - трубы высотой более $3,5H_{зд}$. При такой высоте можно пренебречь влиянием на распространение примесей деформации потока ветра, вызванной строениями. На распространение вредных веществ также мало сказывается турбулентность потока, образующаяся при

срывах у острых кромок здания, и определяющей является турбулентность самой атмосферы.

При эффективной высоте выброса в пределах $2,5H_{зд} < H_э < 3,5H_{зд}$ имеет место переходная область. В этой области на распространение вредных веществ влияет атмосферная турбулентность и турбулентность за счет срыва потока ветра на кромках зданий.

К низким (затененным) источникам относятся такие, эффективная высота выброса из которых меньше высоты циркуляционной зоны, возникающей над и за зданием. В этом случае выброс загрязняет в первую очередь циркуляционную зону и максимальная концентрация вредного вещества наблюдается в пределах этой зоны.

Источники, расположенные в циркуляционной зоне, из которых воздух выходит, имея направленный вверх начальный импульс, в зависимости от скорости ветра могут оказаться низкими или высокими. Такие источники относятся к I группе.

При большой скорости подъем струи над устьем источника мал, и струя загрязненного воздуха сдувается потоком ветра в циркуляционную зону. В этом случае источник следует рассматривать как низкий. По мере уменьшения скорости подъем струи возрастает и при определенной скорости струя будет распределяться вне циркуляционной зоны. Таким образом, низкий источник при малых скоростях становится высоким, что имеет большое значение для охраны приземного слоя атмосферы от загрязнений.

При штиле в приземном слое концентрации вредных веществ, выбрасываемых из низких источников I группы, близки к нулю.

Ко II группе отнесены размещенные в циркуляционной зоне низкие выбросы, из которых загрязненный воздух с температурой, близкой к температуре окружающей среды, поступает в атмосферу, не имея направленного вверх начального импульса.

Выбросы II группы - низкие и не переходят при малых скоростях ветра в высокие. К этой группе относятся выбросы через трубы и крышные вентиляторы с колпаками, через неплотности открыто расположенного оборудования и трубопроводов. Такие источники наиболее опасны в отношении приземного слоя атмосферы при низких скоростях ветра.

По способу вывода загрязненного воздуха в атмосферу источники делятся на **канализованные (организованные)** и **неканализованные (неорганизованные)**.

К канализованным выбросам относятся выбросы через трубы и шахты. К неканализованным - выбросы через фонари, выделение вредных веществ через неплотности оборудования, выбросы в резуль-

тате отсутствия или неудовлетворительной работы оборудования по отсосу газа в местах загрузки, выгрузки и хранения веществ, испарения с открытой поверхности жидкости.

Канализированные выбросы поддаются очистке и контролю. Неканализированные, как правило, не очищают, и контроль их затруднен.

По температуре газозвудушные смеси (ГВС) делятся на:

- сильно нагретые $\Delta t = t - t_{\text{окр}} > 100 \text{ }^\circ\text{C}$;
- нагретые $20 \text{ }^\circ\text{C} < \Delta t < 100 \text{ }^\circ\text{C}$;
- слабо нагретые $5 \text{ }^\circ\text{C} < \Delta t < 20 \text{ }^\circ\text{C}$;
- изотермические $\Delta t = 0$;
- охлажденные $\Delta t < 0$.

К первой группе относятся дымовые газы, горящие факелы на НХЗ, выбросы из сушилок и др. оборудования, процессы в которых протекают при высоких температурах. Подъемная сила поднимает такие выбросы над устьем трубы, что способствует их рассеиванию.

Для предприятий химической промышленности характерны выбросы 2-4 групп.

Охлажденные ГВС попадают в атмосферу из оборудования, в котором поддерживается низкая температура; при истечении газов из оборудования, среда в котором находится под давлением и при низких температурах, из помещений с кондиционированием воздуха. Такие выбросы опускаются вниз и рассеиваются слабо. Аналогичное явление наблюдается при выбросе в атмосферу воздуха, загрязненного газами и парами с плотностью выше плотности воздуха.

По режиму работы выбросы делятся на:

- постоянно действующие с равномерным валовым выбросом или меняющимся по определенному закону (выбросы от технологического оборудования);
- периодические (продувка аппаратов);
- залповые, когда за короткий промежуток времени выбрасывается большое количество вредных веществ.

По степени централизации выбросы подразделяются на централизованные и децентрализованные.

В первом случае выброс собирается в одну или две трубы. Высокие централизованные выбросы обеспечивают чистоту воздуха на самой промплощадке и хорошее рассеивание в высоких слоях атмосферы.

Во втором случае от каждого агрегата устраивают самостоятельный выброс. При такой ситуации имеется большое число невысоких труб, выбросы из которых загрязняют приземный слой и затрудняет забор чистого воздуха для систем приточной вентиляции зданий.

К децентрализованным выбросам относят выбросы через фонари, воздушники от химических аппаратов и емкостей, утечки вредных газов и паров через неплотности оборудования, расположенного на заводских площадках.

2.2. ВЫБРОСЫ

2.2.1. Состав выбросов

Состав летучих промышленных выбросов так же разнообразен, как и источники и условия их образования. Приоритетными выбросами, которые заслуживают наиболее пристального внимания при контроле состояния воздушной среды, являются следующие: оксиды серы; оксиды азота; оксиды углерода; соединения фосфора (P_2O_5 , PH_3); соединения мышьяка (As_2O_3 , As_2O_5); смолы различного происхождения; туманы кислот; дурнопахнущие вещества ДПВ (меркаптаны и сероводород); углеводороды УВ, пары летучих органических растворителей ЛОР (бензин, бензол, спирты, толуол, сероуглерод); пары ртути; фтор и его соединения; хлор и его соединения; сажа; зола; возгоны и оксиды металлов, твердые частицы различного размера - от субмикронных до сотен микрон всевозможного химического состава и различной морфологии (компактные, хлопьевидные, волокнистые и др.).

Лишь некоторые из перечисленных выбросов однозначно связаны с источниками их выделения: пары ртути, возгоны и оксиды металлов, сажа.

Остальные выбросы могут быть продуктами многих процессов химической промышленности, энергетики, металлургии, машиностроения и пр.

2.2.2. Свойства и характеристики выбросов

Свойствами выбросов называют присущие им естественные качественные проявления, такие как токсичность (в том числе эмбрионотоксичность); мутагенность; канцерогенность; общая экологическая активность.

Характеристики выбросов - это их состав, температура, давление и другие параметры, служащие основой для технических решений.

Характеристики для данного технологического процесса не в состоянии изменить естественных свойств компонентов, однако влияют на интенсивность их проявления.

2.2.3. Классификация выбросов

Ввиду многообразия аспектов защиты атмосферы единой, тем более официальной классификации летучих промышленных выбросов не существует. С точки зрения роли и значимости выбросов в процессе очистки принята следующая классификация.

Все выбросы можно разделить на две группы:

- парогазовые;
- аэрозольные.

Парогазовые - это смесь паров или газов, не несущая в себе твердых или жидких взвешенных частиц. Эту группу целесообразно разделить на две подгруппы:

1а. Выбросы, не подлежащие очистке либо по причине их безвредности, либо по соображениям экономической целесообразности рассеивания через трубы; либо из-за полного отсутствия технических возможностей очистки в данный период времени. Последнее может быть допущено только временно.

1б. Выбросы, подлежащие обязательной очистке.

Аэрозольные выбросы - это смесь газов (паров), несущая твердые или жидкие взвешенные частицы. В этой группе можно выделить следующие подгруппы:

2а. Аэрозоли, в которых дисперсная фаза подлежит улавливанию, а парогазовая (дисперсионная) относится к подгруппе 1а и при этом не оказывает влияния на работу газоочистной установки (ГОУ), т.е. является нейтральной в процессе очистки.

2б. Аэрозоли, в которых дисперсная фаза подлежит улавливанию, а парогазовая, относясь к подгруппе 1а, в то же время оказывает определенное влияние на ход очистки. Например, ничтожное содержание диоксида серы в газе не требует его улавливания, но внутри тракта газоочистки может образоваться кислый конденсат, вызывающий коррозию.

2в. Аэрозоли, у которых дисперсная фаза подлежит улавливанию, а парогазовая относится к подгруппе 1б. В этом случае требуется либо комбинированная очистка в одном аппарате, либо комбинация последовательно расположенных аппаратов для селективного улавливания дисперсной фазы и вредных примесей дисперсионной среды.

2г. Аэрозоли, у которых дисперсионная среда относится к подгруппе 1б, а дисперсная фаза улавливанию не подлежит (например, из-за низкой ее концентрации) и в то же время не оказывает влияние на процесс очистки.

2д. Аэрозоли, у которых дисперсионная среда относится к подгруппе 1б, а дисперсная фаза улавливанию не подлежит, однако может оказывать влияние на процесс очистки (например, постепенно загрязнять жидкий или твердый поглотитель - сорбент).

2е. Аэрозоли, у которых дисперсионная среда относится к подгруппе 1а, а дисперсная фаза - к 2г или 2д. Такой аэрозоль не нуждается в очистке.

2.2.4. Нормирование выбросов

Нормирование является важнейшим средством регулирования природопользования, широко применяемым как в отечественной, так и в зарубежной практике управления качеством окружающей среды. По своей сущности оно относится к административным методам регулирования. В последние годы в связи с развитием экономических методов оно все чаще применяются в тесной взаимосвязи с последними, расширяя диапазон возможностей органов управления и придает необходимую гибкость в достижении целей управления.

Под экологическим нормированием понимается научно обоснованное ограничение воздействия хозяйственной и иной деятельности на ресурсы биосферы, обеспечивающее как социально-экономические интересы общества, так и его экологические потребности.

Экологическое нормирование предполагает учет так называемой допустимой нагрузки на экосистему. Допустимой считается такая нагрузка, под воздействием которой отклонение от нормального состояния системы не превышает естественных изменений и, следовательно, не вызывает нежелательных последствий у живых организмов и не ведет к ухудшению качества среды.

Несовершенство используемых технологий, как в технологическом, так и в экологическом отношении, невозможность изъятия из производственной сферы многих необходимых для современной цивилизации химических веществ определяют, наряду с другими методами предупреждения или ограничения их вредного действия, необходимость введения и соблюдения нормативов качества окружающей среды.

В настоящее время определяющее значение для контроля и управления качеством окружающей среды имеют санитарно-гигиенические нормативы, ориентированные на показатели здоровья человека и его зависимости от состояния окружающей среды. К этой группе относятся нормативы предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ в воздухе.

ПДК химического вещества во внешней среде - такая концентрация, при воздействии которой на организм человека периодически или в течение всей жизни, прямо или опосредованно через экологические системы, а также через возможный экономический ущерб не возникает заболеваний или изменений состояния здоровья, обнаруживаемых современными методами исследований сразу или в отдаленные сроки жизни настоящего или последующих поколений.

Все виды ПДК относятся к отдельным веществам при их изолированном действии. В реальных ситуациях в воздушной среде может присутствовать несколько десятков вредных веществ. Для учета комбинированного действия вредных веществ во всех средах используется принцип комплексного гигиенического нормирования. Так, для атмосферного воздуха населенных мест установлены коэффициенты комбинированного действия для 36 бинарных смесей и 20 смесей из 3-5 компонентов.

В практике нормирования и для санитарной оценки степени загрязненности воздушной среды используются следующие виды ПДК:

- в воздухе **рабочей зоны** ($\text{ПДК}_{\text{р.з.}}$, мг/м^3) - концентрация вещества, которая не вызывает у работающих людей при ежедневном вдыхании в пределах 8 ч в течение всего рабочего стажа заболеваний или отклонений в состоянии здоровья;
- **среднесуточная** ($\text{ПДК}_{\text{с.с.}}$, мг/м^3) - концентрация вещества в воздухе населенного пункта, которая не оказывает на человека прямого или косвенного вредного воздействия в условиях неопределенно долгого круглосуточного вдыхания;
- **максимально разовая** ($\text{ПДК}_{\text{м.р.}}$, мг/м^3) - концентрация вещества в воздухе населенного пункта, которая при кратковременном воздействии (в пределах 20-30 мин.) не вызывает рефлекторных реакций в организме человека.

В настоящее время, согласно данным Всемирной Организации Здравоохранения, в промышленности используется до 500 тыс. химических соединений, из которых 40 тыс. являются вредными для здоровья человека и 12 тыс. - токсичными. В Российской Федерации установлены ПДК примерно для 1300 соединений в воздухе.

Для ликвидации диспропорций между числом новых химических веществ и количеством разрабатываемых гигиенических нормативов в санитарное законодательство введены наряду с ПДК временные **ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ)** и **ориентировочные допустимые уровни (ОДУ)**. Обоснование временных нормативов проводится с использованием ускоренных экспериментальных

и расчетных методов, а также по аналогии с ранее нормированными структурно близкими соединениями.

Несмотря на ведущую роль гигиенических нормативов для оценки качества окружающей среды, необходимо вводить экологические стандарты, которые устанавливают требования непосредственно к источнику загрязнения, ограничивая его деятельность определенной пороговой величиной. Таким экологическим нормативом является **предельно - допустимый выброс** вредных веществ в атмосферу (ПДВ).

ПДВ - это максимально допустимое к выбросу в атмосферный воздух количество загрязняющих веществ данным источником загрязнения в единицу времени.

ПДВ устанавливается в соответствии с ГОСТ 17.2.3.02-78.

ПДВ вредного вещества в атмосферу устанавливают для каждого источника загрязнения при условии, что выбросы от рассматриваемого источника и совокупности других источников предприятия или населенного пункта с учетом перспективы развития предприятия и рассеивания вредных веществ в атмосфере не создадут приземную концентрацию данного вещества C , превышающую ПДК населенного пункта.

Для населенных мест требуется выполнение соотношения:

$$C/ПДК < 1.$$

При установлении ПДВ для источника загрязнения атмосферы учитывают установленные расчетом или экспериментально значения фоновых концентраций вредных веществ в воздухе $C_{\text{ф}}$ (мг/м³) от остальных источников населенного пункта, т.е.:

$$C = C_{\text{р}} + C_{\text{ф}},$$

где $C_{\text{р}}$ - максимальная расчетная концентрация вредного вещества, мг/м³.

Максимальную приземную концентрацию вредного вещества определяют расчетом рассеивания выбросов в атмосфере в соответствии с нормативным документом ОНД-86 «Указания по расчету рассеивания в атмосфере вредных веществ, содержащихся в выбросах промышленных предприятий», утвержденным Госкомгидрометом в 1986 г.

ПДВ определяют для каждого источника загрязнения. Для неорганизованных выбросов и близкорасположенных мелких одиночных источников устанавливают суммарный ПДВ. В результате суммирования ПДВ отдельных источников загрязнения атмосферы определяют ПДВ для предприятия в целом.

При установлении ПДВ необходимо учитывать перспективу развития предприятия, физико-географические и климатические условия местности, взаимное расположение предприятия и жилой застройки и т.д.

Если в воздухе населенных пунктов концентрации вредных веществ превышают ПДК, а значение ПДВ по объективным причинам в

настоящее время не могут быть достигнуты, то вводится поэтапное снижение выбросов вредных веществ до значений, обеспечивающих ПДК. На каждом этапе до обеспечения ПДВ устанавливают **временно-согласованный выброс (ВСВ)** на уровне предприятий с наилучшей достигнутой технологией производства, аналогичных по мощности и технологическому процессу.

Величины ПДВ и ВСВ и материалы по их обоснованию согласовываются с органами Госкомэкологии и пересматриваются не реже 1 раза в 5 лет.

До установления ПДВ (ВСВ) проводят инвентаризацию источников выбросов вредных веществ в атмосферу.

Большой объем расчетов при нормировании выбросов (множество источников, веществ, перебор направлений и скоростей ветра, итерационные процедуры) определяют использование современной вычислительной техники. Программы расчета согласовываются с Главной геофизической обсерваторией (г. С.-Петербург) и ежегодно утверждаются Минэкологией России.

2.3. ПУТИ УСТРАНЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Основными мероприятиями по снижению загрязнения атмосферного воздуха являются: технологические, архитектурно-планировочные, организация санитарно-защитной зоны.

2.3.1. Технологические мероприятия

Радикальной мерой борьбы с загрязнениями атмосферы является создание замкнутых технологических процессов, при которых отсутствует выброс вредных выбросов в атмосферу. Перспективным является и принцип комплексного использования природного сырья с созданием малоотходных технологий.

Однако такой принцип организации промышленного производства не может быть достигнут во всех отраслях народного хозяйства, поэтому приобретают значение меры хотя и не радикального характера, но все же обеспечивающие сохранение допустимых санитарных норм.

Одной из таких мер являются мероприятия в сфере основной технологии, либо подавляющие полностью, либо снижающие выбросы вредных веществ.

Эти мероприятия для каждого вида производства специфичны. Однако есть общие условия, действительные для многих отраслей.

Для снижения выбросов вредных веществ в продуктах сжигания топлива необходимо совершенствование технологии его сжигания.

Во всех без исключения топочных устройствах должно обеспечиваться полное сгорание горючих компонентов. Тем самым будет устранено присутствие в выбросах **сажи и оксида углерода**. С этой целью проектируют специальные форсунки для полного смешения топлива с воздухом.

Если в процессах основной технологии неизбежно выделяются **летучие горючие компоненты (смолы, оксид углерода и пр.)** необходимо предусмотреть дожигающие устройства непосредственно в конструкции основного технологического оборудования.

Переход на сжигание дробленного топлива снижает выброс **золы** в 2-2,5 раза, а выбросы субмикронных частиц, ответственных за выброс в атмосферу **тяжелых металлов**, сокращается на порядок.

В топочных устройствах следует избегать превышение температуры сверх регламентного и объемов дутьевого воздуха сверх расчетного с целью снижения эмиссии **оксидов азота**. С этой целью используют двухступенчатое сжигание топлива, рециркуляцию дымовых газов, переоборудование топки, сжигание в псевдоожиженном слое, специальные конструкции горелок.

С целью снижения выбросов **диоксидов серы** необходимо проводить предварительную обработку топлива (обессеривание), повышать качество используемого топлива (обогащение). Кроме того, для этих же целей проводится связывание серы в процессе сжигания топлива вводом щелочных присадок. Полностью ликвидируется выброс диоксида серы при переводе котлов с твердого и жидкого топлива на газообразное, при замене пламенного нагрева электрическим (замена вагранок литейных цехов на индукционные печи, плавка лома в индукционных печах вместо шахтных, применение электропечей в стекольной промышленности).

Для снижения пылеобразования пылящих материалов необходимо герметизировать агрегаты - источники выбросов, а также максимально уплотнить пылегазовые тракты. В сушильных агрегатах нельзя допускать пересушивание материала, т.к. при этом будет увеличиваться пылеобразование при последующей обработке и транспортировке материала. При переработке пылящих материалов их следует увлажнять, если это не противоречит требованиям основной технологии производства.

В аппаратах пылегазоочистки не должна иметь место нестабильность технологических режимов сверх допусков, установленных регламентом, т.к. при этом меняется состав и количество выбросов.

Замена периодических процессов непрерывными позволяет исключить залповые выбросы, характерные для периодических процессов.

Если по причинам объективного характера на данном этапе невозможно создание рациональной технологии, подавляющей выбросы вредных веществ, то предприятия обязаны сооружать очистные сооружения.

Однако не для всех выбросов разработаны способы очистки; во многих случаях она требует больших затрат, поэтому часто загрязненные выбросы отводят на большую высоту, сооружая высокие трубы. При этом вредные вещества, достигая приземного слоя атмосферы, рассеиваются и создают приземную концентрацию, не превышающую нормативных значений.

2.3.2. Архитектурно-планировочные мероприятия

Архитектурно-планировочные мероприятия (АПМ), если они проводятся на стадии выбора района строительства предприятия и компоновки зданий и сооружений на генплане существующего предприятия, не требует капитальных затрат, но в дальнейшем помогут сэкономить на мероприятиях по газоочистке и организации санитарно-защитной зоны.

При выборе района строительства необходимо руководствоваться картой районирования территории по потенциалу загрязнений воздуха, разработанной ГГО им. А.И. Воейкова.

Необходимо избегать строительства предприятий с большими выбросами вредных веществ в местах застоя воздуха, в низинах и котлованах, а также в районах с часто повторяющимися туманами и повышенными температурными инверсиями.

Следует уделять особое внимание взаимному расположению предприятий и жилых районов. Для каждого варианта расположения предприятия необходимо определить норматив ПДВ с учетом удаленности жилых районов, рельефа местности и климатических условий. При окончательном выборе места строительства следует исходить из минимума затрат на строительство предприятия в данном месте и расходов на очистку.

2.3.3. Организация санитарно-защитной зоны (СЗЗ)

Для предприятий предусмотрена санитарная классификация, учитывающая мощность предприятия, условия осуществления технологи-

ческих процессов, характер и количество вредных выбросов, вибрацию, электромагнитные волны, ультразвук и др. вредные факторы.

Всего установлено 5 классов предприятий:

Класс	I	II	III	IV	V
Размер зоны, м	1000	500	300	100	50

При необходимости и соответствующем ТЭО размер СЗЗ может быть увеличен, но не более чем в 3 раза (малая эффективность систем очистки, отсутствие способов очистки, неблагоприятные физико-географические или метеорологические условия, при строительстве новых малоизученных и вредных производств).

Размеры СЗЗ, установленные в Санитарных нормах, должны подтверждаться расчетами рассеивания выбросов в соответствии с действующими методиками. При этом на границе СЗЗ концентрация вредных веществ в приземном слое не должна превышать ПДК_{м.р.}

Полученные по расчету размеры СЗЗ должны уточняться в зависимости от розы ветров района расположения предприятия по формуле:

$$L = L_0 P / P_0 \text{ при } P > P_0,$$

где $L(m)$ - расчетный размер СЗЗ с учетом розы ветров; $L_0(m)$ - расчетное расстояние от источника до границы СЗЗ без учета поправки на розу ветров, т.е. расстояние от источника до точки, в которой $C = \text{ПДК}_{\text{м.р.}}$; $P(\%)$ - среднегодовая повторяемость направлений ветров рассматриваемого румба; $P_0(\%)$ - повторяемость направлений ветров одного румба при круговой розе ветров.

По направлениям ветра, для которых $P < P_0$ $L = L_0$.

В любом из вариантов при $P > P_0$ и $P < P_0$ размер СЗЗ рекомендуется принимать не менее установленного по санитарной классификации.

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ АЭРОЗОЛЕЙ

3.1. Свойства пылей

Надежность и эффективность работы систем пылеочистки в значительной степени зависят от физико-химических свойств улавливаемой пыли.

Рассмотрим основные свойства взвешенных частиц.

Плотность частиц. Различают истинную d , насыпную Δ и кажущуюся δ плотности.

Насыпная плотность - плотность порошкообразного материала в рыхлонасыпанном состоянии. При слеживании насыпная плотность возрастает в 1,5 раза.

Кажущаяся плотность - масса частицы, отнесенная к занимаемому ею объему, включая поры, пустоты и неровности. Гладкие монолитные, как и первичные частицы имеют кажущуюся плотность, совпадающую с истинной.

Истинная плотность - плотность частиц, не имеющих пор. Снижение кажущейся плотности по отношению к истинной наблюдается у пылей, склонных к коагуляции или спеканию первичных частиц, например, у сажи, оксидов металлов и пр.

Дисперсность частиц. Методы улавливания пыли зависят от ее дисперсности, т.е. количественного распределения частиц пыли по размерам. В зависимости от размера частиц пыль подразделяется на несколько видов - макроскопическая - более 10 мкм; микроскопическая 0,25-10 мкм; ультрамикроскопическая 0,01-0,25 мкм; субмикроскопическая - менее 0,01 мкм.

Частицы пыли имеют различные размеры, т.е. полидисперсны. Кроме того, имеют различную форму. В процессе коагуляции первичные частицы пыли объединяются в агломераты, т.е. укрупняются. Поэтому в технике газоочистки для дисперсного анализа пыли введены понятия стоксовского или седиментационного, аэродинамического и медианного диаметров.

Стоксовский или седиментационный диаметр - это диаметр сферической частицы, имеющей такую же скорость осаждения, как и данная несферическая частица или агрегат.

Аэродинамический диаметр - диаметр сферы, скорость осаждения которой соответствует скорости осаждения частицы плотностью 1000 кг/м³.

Медианный диаметр или медиана распределения δ_{50} соответствует такому диаметру, по которому масса всех частиц делится на две равные части. Масса всех частиц, диаметр которых $< \delta_{50}$, составляет 50 % от общей массы частиц. Медианный диаметр находят с помощью интегральной кривой распределения.

Существует классификационная номограмма пыли по дисперсности. Для определения классификационной группы заданной пыли наносят на номограмму точки, соответствующие содержанию каждой фракции пыли. Положение образованной линии в той или иной зоне номограммы указывает на принадлежность заданной пыли к соответствующей классификационной группе.

Адгезионные свойства частиц определяют их склонность к слипаемости. Повышенная слипаемость частиц может привести к забиванию пылеулавливающих аппаратов. Чем меньше размер частиц, тем легче они прилипают к поверхности аппарата. По степени слипаемости

пыль ориентировочно разделена на 4 группы: неслипающаяся, слабослипающаяся, среднеслипающаяся, сильнослипающаяся.

Со слипаемостью тесно связана другая характеристика пыли - ее **сыпучесть**. Сыпучесть оценивается по углу естественного откоса, который принимает пыль в свеженасыпанном состоянии. Определяет характер движения пыли в бункерах.

Абразивность пыли характеризует интенсивность износа металла при одинаковых скоростях газов и концентрациях пыли. Она зависит от твердости, формы, размера и плотности частиц.

Смачиваемость частиц водой оказывает определенное влияние на эффективность мокрых пылеуловителей. Гладкие частицы смачиваются лучше, чем частицы с неровной поверхностью, т.к. последние в большей степени оказываются покрытыми абсорбированной газовой оболочкой, затрудняющей смачивание.

Гигроскопичность и растворимость частиц способствуют их улавливаю в аппаратах мокрого типа. Определяются химическим составом частиц, их размером, формой и степенью шероховатости.

Удельное электрическое сопротивление слоя пыли (УЭС) зависит от свойств отдельных частиц, а также от структуры слоя и параметров газового потока. Оно оказывает существенное влияние на работу электрофильтров.

Электрическая заряженность частиц (ЭЗЧ) зависит от способа их образования, химического состава, а также свойств веществ, с которыми они соприкасаются. ЭЗЧ оказывает влияние на поведение частиц в газоходах и эффективность улавливания в ГОУ. ЭЗЧ влияет на взрывоопасность и адгезионные свойства частиц. Например, в бункерах электрофильтров свежееуловленная пыль, сохраняя заряд, имеет угол естественного откоса примерно около 0°C , т.е. ведет себя почти как жидкость. Через несколько часов, с потерей заряда угол возрастает до 50°C , а иногда до 90°C .

Способность пыли к самовозгоранию и образованию взрывоопасных смесей с воздухом.

Горючая смесь вследствие сильно развитой поверхности контакта частиц с кислородом способна к самовозгоранию и образованию взрывчатых 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 от относительного содержания инертной пыли. При повышении температуры воспламенение иногда происходит самопроизвольно. Способностью к воспламенению обладают некоторые пыли органических веществ, образующиеся при

переработке зерна, красителей, пластмасс, волокон, а также пыли металлов (магния, алюминия, цинка).

Минимальные взрывоопасные концентрации взвешенной в воздухе пыли – 20-500 г/м³, максимальные - 700-800 г/м³. Чем больше содержание кислорода в газовой смеси, тем вероятнее взрыв, при содержании кислорода менее 16 % пылевое облако не взрывается.

3.2. ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ОСАЖДЕНИЯ ЧАСТИЦ

Работа любого пылеуловителя (ПУ) основана на использовании одного или нескольких механизмов осаждения взвешенных в газах частиц.

3.2.1. Гравитационное осаждение частиц

Гравитационное осаждение или седиментация происходит в результате вертикального оседания частиц под действием силы тяжести при прохождении их через ПУ (рис.3.1 а).

При падении частица пыли испытывает сопротивление среды. Наиболее просто это сопротивление описывается при прямолинейном и равномерном движении шаровой частицы, то есть в том случае, когда можно пренебречь турбулентностью потока и конвекционными токами:

$$F_c = \xi_q S_q \frac{V_q^2 \rho_g}{2}, \quad (1)$$

где ξ_q - коэффициент лобового сопротивления частицы; S_q - площадь сечения частиц, перпендикулярного направлению движения, м²; V_q - скорость движения частицы, м/с; ρ_g - плотность газа, кг/м³.

В случае шаровой частицы $S_q = \frac{\pi d_q^2}{4}$, где d_q - диаметр частицы.

$$F_c = \xi_q \frac{\pi d_q^2}{8} V_q^2 \rho_g, \quad (2)$$

ξ_q зависит от критерия $Re_q = \frac{V_q d_q \rho_g}{\mu_g}$.

При обычно соблюдаемом в промышленной практике соотношении $d_q \gg l_i$ (где l_i - средняя длина свободного пробега молекулы газа в м) сопротивление среды описывается законом Стокса:

$$F_c = 3\pi\mu_z d_q V_q. \quad (3)$$

Для частиц размером 0,2-2 мкм в уравнении (3) вводится поправка Кенингема - Милликена C_k , учитывающая повышение подвижности частиц, размер которых сравним со средней длиной свободного пробега газовых молекул l_i :

$$F_c = \frac{3\pi\mu_z d_q V_q}{C_k}; \quad C_k = f(l_i; d_q). \quad (4)$$

Для воздуха при температуре $t_r=20^\circ\text{C}$ и $P=760$ мм. рт. ст. $l_i=6.5 \cdot 10^{-8}$ м.

Существует ряд зависимостей C_k от d_q .

d_{q3} , мкм	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0	10,0
C_k	90,0	24,5	7,9	2,9	1,57	1,16	1,03	1,0

Подставляя (3) в (2) получим для области действия закона Стокса:

$$\xi_{q_1} = 24 / Re_{q_1}. \quad (5)$$

Закон Стокса применим при ламинарном движении частиц ($Re_{q_1} \leq 2$).

Для турбулентного режима движения частиц ($Re_{q_1} > 500$) ξ_{q_1} можно принимать постоянным, равным 0,44.

Для переходного режима ($2 < Re_{q_1} < 500$):

$$\xi_{q_1} = 18,5 / Re_{q_1}^{0,65}. \quad (6)$$

В случае нешарообразных частиц вводится понятие динамического коэффициента формы χ :

$$\chi = \frac{d_{q3}^2}{d_q^2}, \quad (7)$$

где d_{q3} - эквивалентный диаметр частицы, равный диаметру шара, объем которого равен объему данной частицы, м.

В расчетных формулах для определения скорости осаждения частиц не шарообразной формы ξ_{q_1} заменяется на $\xi_{q_1}\chi$ а d_q на d_{q3} .

Форма частиц	χ
Шаровая	1
Округленная с неровной поверхностью	2,4
Продолговатая	3
Пластинчатая	5
Для смешанных тел	2,9

В общем виде конечная скорость частицы V_c (м/с), достигается при установлении равновесия между силой сопротивления среды и внешней силой F_b , действующей на частицу:

$$V_c = \sqrt{\frac{F_b}{S_c \rho_c \xi_c}}. \tag{8}$$

В области действия закона Стокса выражение (8) принимает вид:

$$V_c = \frac{F_b}{3\pi\mu_c d_c}. \tag{9}$$

При гравитационном осаждении шаровой частицы:

$$F_b = \frac{\pi d_c^2}{6} (\rho_c - \rho_c) g. \tag{10}$$

Подставив выражение (10) в (9) получим V_c в области действия закона Стокса:

$$V_c = \frac{d_c^2 (\rho_c - \rho_c) g}{18\mu_c}. \tag{11}$$

Если пренебречь ρ_c , то:

$$V_c = \frac{d_c^2 \rho_c g}{18\mu_c}. \tag{12}$$

Из формулы (12) следует, что скорость осаждения взвешенных частиц в ПУ, использующих действие силы тяжести, прямо пропорциональна квадрату диаметра частицы.

Скорость падения частицы плотностью $\rho_c = 1000 \text{ кг/м}^3$ в неподвижном воздухе.

Диаметр частицы, мкм	100	10	1
Скорость падения, м/с	0,3	0,003	0,00003

Существуют графики зависимости V_c от d_c при определенной плотности.

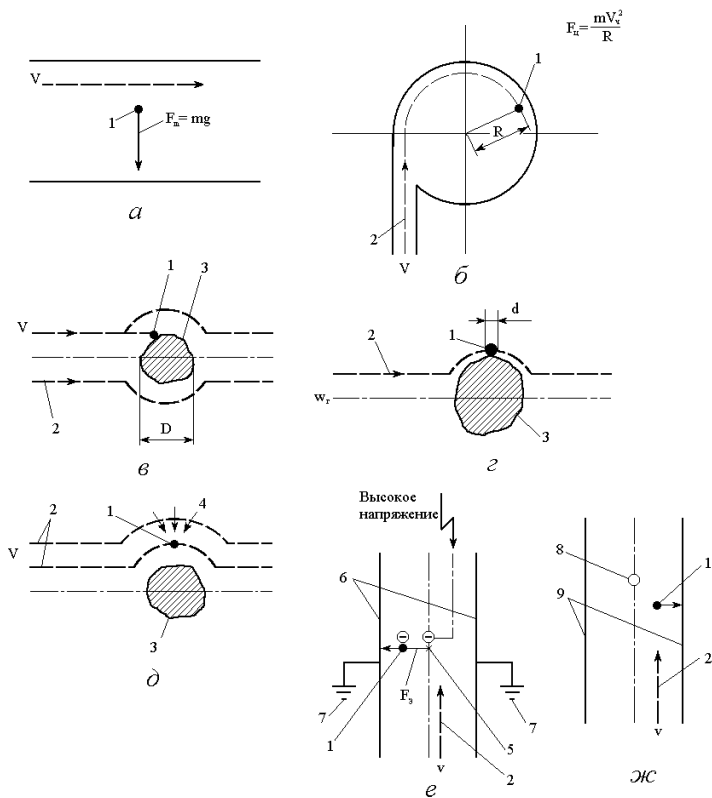


Рис. 3.1. Схемы механизмов выделения частиц пыли из газовых потоков: а – под действием силы тяжести; б – под действием центробежных сил; в – инерционное осаждение; г – зацепление; д – диффузионное осаждение; е – электростатическое осаждение; ж – термофорез
 1 - частица; 2 - газовый поток; 3 - тело осаждения; 4 - силы диффузии; 5 - электрод корродирующий; 6 - электрод осадительный; 7 - земля; 8 - нагретое тело; 9 - холодная поверхность

3.2.2. Центробежное осаждение частиц

Этот метод нашел наиболее широкое применение в промышленности (в сухих и мокрых ПУ).

В области существования закона Стокса скорость центробежного осаждения шаровой частицы можно рассчитать, приравнявая центробежную силу $F_{ц}$, развивающуюся при вращении газового потока, Stokes'овской силе сопротивления среды F_c (рис. 3.1 б).

$$F_{ц} = m_{ц} \frac{V_w^2}{r}, \quad (13)$$

где V_w - скорость вращения газового потока вокруг неподвижной оси; r - радиус вращения газового потока, м.

$$V_{ц} = \frac{d_{ц}^2 \rho_{ц}}{18\mu_c} \cdot \frac{V_w^2}{r}. \quad (14)$$

Из выражения (14) следует, что скорость осаждения взвешенных частиц в центробежном ПУ прямо пропорциональна квадрату диаметра частицы. Величина же скорости осаждения при центробежном осаждении больше, чем при гравитационном в V_w^2 / rg раз.

Параметр центробежного осаждения W :

$$W = \frac{F_{ц}}{F_c} = \frac{\pi d_{ц}^3 \rho_{ц}}{6} \cdot \frac{V_w^2}{r} \cdot \frac{1}{3\pi \mu_c d_{ц} V_{ц}} = \frac{d_{ц}^2 \rho_{ц} V_w}{18\mu_c r} = Stk_w. \quad (15)$$

Отношение в правой части уравнения (15) есть критерий Стокса. Stk_w , в котором линейный параметр r представляет собой радиус вращения газового потока.

Это позволяет выразить коэффициент осаждения частиц под действием центробежной силы в виде:

$$\eta_w = f(Re_w, Stk_w).$$

3.2.3. Инерционное осаждение частиц

Инерционное осаждение происходит в том случае, когда масса частицы или скорость ее движения настолько значительны, что она не может двигаться вместе с газом по линии тока, обтекающей препятствие, а стремясь по инерции продолжить свое движение, сталкивается с препятствием и осаждается на нем.

При обтекании твердого тела (или капли) запыленным потоком частицы вследствие большой инерции продолжают двигаться поперек изогнутых линий тока газов и осаждаются на поверхности тела (рис. 3.1 в).

Коэффициент эффективности инерционного осаждения, η_{Stk} , определяется долей частиц, извлеченных из потока при обтекании им тела.

Критерий Стокса является единственным критерием подобия инерционного осаждения. Stk называется «инерционным параметром» и характеризует отношение инерционной силы, действующей на частицу, к силе гидравлического сопротивления среды. Критерий численно равен отношению расстояния, проходимого частицей с начальной скоростью V_u при отсутствии внешних сил до остановки, к характерному размеру обтекаемого тела (например, диаметру шара).

$$Stk = \frac{V_u \rho_u d_u^2 C_k}{18 \mu_s 2R}; \quad \eta_{Stk} = f(Stk).$$

3.2.4. Зацепление

Зацепление (эффект касания) наблюдается, когда расстояние частицы, движущейся с газовым потоком, от обтекаемого тела равно или меньше ее размера (рис. 3.1 г).

Размер частицы играет важное значение при захвате частиц за счет касания частей поверхности обтекаемого тела. Если пренебречь инерционными эффектами и считать, что частица точно следует в соответствии с линиями тока, то частица осаждается не только тогда, когда ее траектория пересечется с поверхностью тела, но и в случае пересечения линии тока на расстоянии от поверхности, равном ее радиусу.

Эффект зацепления характеризуется параметром R , который представляет собой отношение диаметров частицы d_u и обтекаемого тела d_T .

Эффективность осаждения при зацеплении может быть представлена в виде:

$$\eta_R = f\left(Stk; \frac{Stk}{Re_T}\right),$$

где Re_T — критерий Рейнольдса для обтекаемого тела.

Анализ уравнений, описывающих зацепление показывает, что эффект зацепления увеличивается при осаждении частиц на сферах с малым диаметром. Осаждение частиц за счет эффекта зацепления не

зависит от скорости газа, но в значительной степени определяется режимом течения газового потока.

3.2.5. Диффузионное осаждение

Частицы малых размеров подвержены воздействию броуновского (теплового) движения молекул, в результате которого возможно осаждение этих частиц на поверхности обтекаемых тел или стенок аппарата (рис.3.1 д).

Перемещение частиц в этом случае описывается уравнением Эйнштейна, согласно которому средний квадрат смещения частицы $\overline{\Delta x}$ составляет:

$$\overline{\Delta x}^2 = 2 D_q T_q,$$

где D_q - коэффициент диффузии частицы, характеризующий интенсивность броуновского движения, м²/с.

При справедливости закона Стокса, когда размер частиц больше среднего пути пробега молекул, D_q можно выразить как функцию размера частиц:

$$D_q = \frac{C_k K_B T_c}{2\pi\mu_c d_c},$$

где K_B - постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Для воздуха при $P=760$ мм рт.ст. и $T=273$ °С:

Размер частиц, мкм	10	1.0	0.1
Коэффициент диффузии, м ² /с	$2 \cdot 10^{-12}$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	$6,1 \cdot 10^{-10}$

Как видно, D_q увеличивается с уменьшением размера частиц. Однако скорость диффузии даже субмикронных частиц весьма мала по сравнению со скоростью молекул газов, поскольку коэффициент диффузии частиц на несколько порядков меньше. Анализ уравнений показывает, что эффективность диффузионного осаждения обратно пропорциональна размерам частиц и скорости газового потока.

3.2.6. Осаждение под действием электрических зарядов

Электрическая зарядка частиц может быть осуществлена тремя путями: при генерации аэрозоля, за счет диффузии свободных ионов и при коронном разряде. При применении первых двух способов число

частиц, получивших положительные и отрицательные заряды, приблизительно одинаково. Коронный разряд, наоборот, приводит к зарядке частиц одним знаком (рис.3.1 е). Зарядка частиц при коронном разряде осуществляется по двум механизмам: воздействием электрического поля (частицы бомбардируются ионами, движущимися в направлении силовых линий поля) и диффузии ионов. Первый механизм доминирует при размерах частиц более 0,5 мкм, второй - при размерах частиц менее 0,2 мкм. Для частиц диаметром 0,2 – 0,5 мкм эффективны оба механизма, причем минимальная скорость зарядки наблюдается для частиц размером около 0,3 мкм.

Величина заряда q (Кл), приобретаемого под действием электрического поля (I механизм) может быть рассчитана:

$$q = 3\pi d_c^2 \epsilon_o E,$$

где ϵ_o - диэлектрическая проницаемость, $\epsilon_o = 8,85 \cdot 10^{-12}$ ф/м; E - напряженность электрического поля коронного разряда, В/м.

Величина заряда при II (диффузионном) механизме для обычно

$$q \approx 10^8 d_c e,$$

встречающихся на практике условий.

где e - величина заряда электрона, Кл, $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$.

Таким образом, максимальная величина q для частиц диаметром более 0,5 мкм $\sim d_c^2$, для частиц диаметром менее 0,2 мкм $\sim d_c$.

Электростатическая сила F_E (кулоновская сила), действующая на заряженную частицу в электрическом поле напряженностью E :

$$F_E = qE.$$

В области применения закона Стокса V_c можно рассчитать, приравняв F_E стоксовой силе F_c :

$$V_c = \frac{qEC_k}{2\pi\mu_2 d_c}.$$

На методе электрического осаждения частиц основана работа электрофильтров.

Кроме того, электрические силы могут оказывать влияние на осаждение частиц и в мокрых ПУ, где наблюдаются различные электрические силы.

3.2.7. Термофорез

Термофорез представляет собой отталкивание частиц нагретыми телами, вызванное силами, действующими со стороны газообразной фазы на находящиеся в ней неравномерно нагретые частицы аэрозоля (рис. 3.1 ж). Механизм этих сил существенно зависит от отношения размера частицы и средней длины свободного пробега газовых молекул.

При $d_c \ll l_i$ термофоретическая сила F_T , действующая на частицу, определяется:

$$F_T = \frac{d_c^2 P_i l_i}{T_c} \Delta T_c,$$

где P_i - абсолютное давления газов, Па; ΔT_c - градиент температуры в газах, К/м.

Так как $P_i l_i = \text{const}$, то $F_T \sim d_c^2$ и не зависит от давления.

Явление термофореза, наблюдаемое в аэрозолях, называется термомпреципитацией. Это явление играет существенную роль при улавливании частиц из горячих газов в случае их прохождения через холодные насадки. В узких каналах при разнице температур 50°C можно получить температурный градиент 1000 К/см . Расчеты показывают, что это должно привести к осаждению на $98,8\%$ частиц размером $0,1\text{ мк}$ в слое насадки глубиной 230 мм при 500°C .

Представляет интерес зависимость скорости термофореза от температуры. Когда размер частиц больше 1 мкм , отношение скорости термомпреципитации к тепловому градиенту увеличивается с температурой, в то время как для частиц размером менее 1 мкм оно уменьшается.

Явление термофореза приводит и к отрицательным результатам. Так, твердые частицы, оседающие из горячих газов на холодных стенках котлов и теплообменников образуют слой с низкой теплопроводностью, что приводит к значительному снижению коэффициента теплопередачи.

3.2.8. Диффузиофорез

Диффузиофорез – движение частиц, вызываемое градиентом концентрации компонентов газовой смеси. Это явление отчетливо проявляется в процессах испарения и конденсации.

При испарении с поверхности капли (или пленки жидкости) возникает градиент концентрации пара, но так как общее давление пара

должно оставаться постоянным, происходит гидродинамическое течение парогазовой смеси (ПГС), направленное перпендикулярно к поверхности испаряющейся капли и компенсирующее диффузию газов к этой поверхности.

Это гидродинамическое движение называется стефановским и может оказывать существенное влияние на осаждение частиц. Так, при улавливании частиц распыленной водой при недосыщении газов водяным паром стефановское течение препятствует, а при перенасыщении - способствует захвату частиц каплями.

Математическое выражение рассмотренного явления носит название закона Стефана и при конденсации паров имеет вид:

$$W_{II} = \frac{D_{II} M_{II} P_{III}}{R_2 T_2 (P_{III} - P_{II})} \Delta P_{II},$$

где W_{II} - количество вещества, продиффундирующего за 1с через 1 м² поверхности, кг/м²с; P_{III} - давление ПГС, Па; P_{II} - парциальное давление пара, Па; D_{II} - коэффициент диффузии пара, м²/с; M_{II} - масса 1 кмоль пара, кг/моль; ΔP_{II} - изменение парциального давления пара по оси, нормальной к поверхности капли - градиент парциального давления пара, Па/м.

Уравнение Стефана справедливо и при испарении, в этом случае в правой части уравнения появляется знак минус.

3.3. МЕТОДЫ УЛАВЛИВАНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ

3.3.1. Осаждение в гравитационном поле

Осаждение пыли под действием сил тяжести происходит в пылесадительных камерах (ПОК). Скорость газа в ПОК 0,2 - 1,5 м/с. Гидравлическое сопротивление 50 - 300 Па. Применяются для улавливания крупных частиц размером более 50 мкм. Степень очистки не превышает 40-50 %. Достоинства ПОК - простота конструкции, низкая стоимость и энергоемкость, возможность улавливания абразивной пыли, отсутствие температурных ограничений очищаемых газов. Эффективность улавливания высокодисперсной пыли (менее 6 мкм) близка к нулю. Ввиду низкой эффективности используется для грубой очистки. Кроме того, имеет ограниченное применение из-за трудности удаления уловленной пыли из межполочного пространства.

Простейший тип гравитационного осадителя - ПОК, где частицы дисперсной фазы осаждаются под действием силы тяжести при медленном движении пылегазового потока через объем камеры (рис.3.2 а).

Для улучшения сепарации горизонтальные камеры снабжают перегородками или колпаками, которые бывают поворотные или наклонные для удобства удаления уловленной пыли (рис.3.2 б).

Повышение эффективности ПОК достигается уменьшением высоты, с которой частица опускается на дно камеры. Эта идея реализована в многополочной (многосекционной) камере (рис.3.2 в).

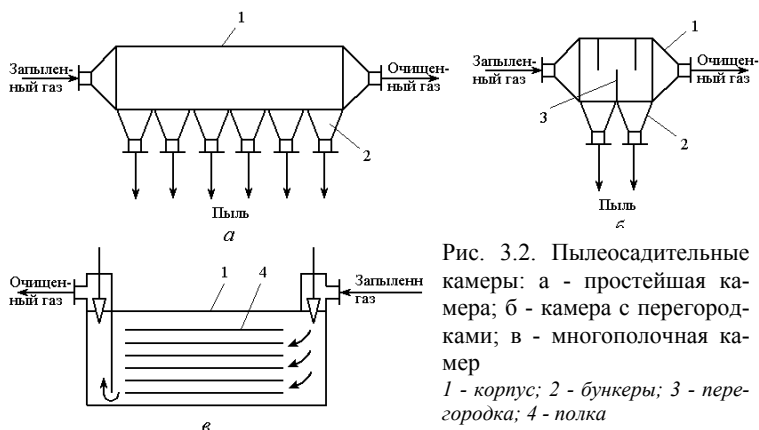


Рис. 3.2. Пылеосадительные камеры: а - простейшая камера; б - камера с перегородками; в - многополочная камера

1 - корпус; 2 - бункеры; 3 - перегородка; 4 - полка

3.3.2. Осаждение в инерционном поле

При резком изменении направления движения газового потока частицы пыли под действием инерционных сил будут стремиться двигаться в прежнем направлении и в дальнейшем могут быть выделены из этого потока. На этом принципе работает целый ряд пылеуловителей (ПУ).

Камера с **перегородкой** по эффективности не намного отличается от ПОК, но имеет более высокое гидравлическое сопротивление (рис. 3.3 а).

Плавный поворот в камере позволяет снизить гидравлическое сопротивление (рис. 3.3 б).

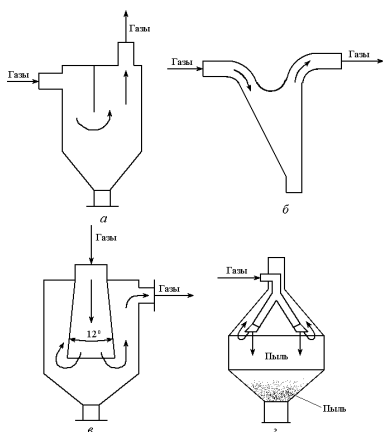


Рис.3.3. Инерционные пылеуловители: *а* – камера с перегородкой; *б* – камера с плавным поворотом газового потока; *в* - камера с расширяющимся конусом; *г* - камера с заглубленным бункером

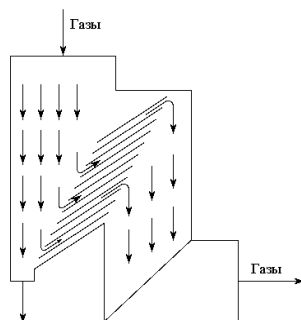


Рис. 3.4. Жалюзийный пылеуловитель

1 - жалюзийная решетка; *2* - очищенные газы; *3* - запыленные газы

В камере с **расширяющимся конусом** частицы пыли подвергаются дополнительному усилию, что обеспечивает дополнительное ускорение порядка $g/3$. Снижается вторичный унос частиц. Скорость газа в свободном сечении камеры 1 м/с, во входной трубе 10 м/с. Частицы размером более 25-30 мкм улавливаются на 65-85 % (рис.3.3 в).

Эффективность ПУ с **заглубленным бункером**, в зависимости от скорости газов на входе (5 - 15 м/с) составляет 50 - 80% (рис. 3.3 г).

Принцип внезапного изменения направления газового потока при столкновении с решеткой, состоящей из наклонных пластин, использован в ПУ **жалюзийного типа**. Широко применяется для предварительной очистки газов перед циклонами или перед рукавными фильтрами. В нем около 90 % газов частично очищаются от пыли при прохождении через жалюзи, а остальной газовый поток с уловленной пылью отводится на очистку в циклон (рис.3.4).

Скорость газов 12-15 м/с. Гидравлическое сопротивление решетки 100-500 Па. Применяется для улавливания частиц пыли крупнее 20

мкм. Недостатки: износ пластин решетки при высокой концентрации и возможность образования отложений при охлаждении газов до точки росы.

3.3.3. Осаждение в центробежном поле

Этот способ разделения неоднородных пылегазовых смесей более эффективен, чем гравитационное осаждение, поэтому он применяется для отделения более мелких (до 5 мкм) частиц пыли.

При аппаратурном оформлении процессов разделения неоднородных систем в центробежном поле применяют два принципа: вращение пылегазового потока в неподвижном аппарате (циклон); движение пылегазового потока во вращающемся роторе (центробежный ротационный пылеуловитель).

В обоих случаях на разделение кроме сил тяжести и центробежных сил значительное влияние оказывают инерционные силы.

Циклонные аппараты наиболее распространены в промышленности.

Действие циклона (рис. 3.5) основано на тангенциальном вводе запыленного потока со скоростью 15-20 м/с в цилиндрическую часть аппарата, где формируется вращающийся поток, опускающийся вдоль внутренних стенок цилиндрической и конической частей корпуса. Частицы пыли отделяются под воздействием центробежной силы от основного газового потока к периферии, оседают на внутренней части циклона и сползают под действием силы тяжести в коническую часть аппарата, откуда попадают в бункер. Отделение частиц от входящих в бункер газов происходит под действием сил инерции при изменении направления движения газов на 180° .

В промышленной практике принято разделять циклоны на высокопроизводительные и высокоэффективные (рис. 3.6).

К аппаратам первого типа относятся цилиндрические циклоны НИИОГАЗ марки ЦН типа ЦН-11, ЦН-15, ЦН-15у, ЦН-24.

Особенностью аппаратов этой группы является удлиненность цилиндрической части, угол наклона входного патрубка соответственно 11° , 15° и 24° и одинаковое отношение диаметра выхлопной трубы к диаметру циклона, равное 0,59. Диаметр циклонов не превышает 2000 мм, отличается небольшим гидравлическим сопротивлением, высокой производительностью.

К аппаратам второго типа относятся конические циклоны НИИОГАЗ марки С типа СДК-ЦН-33, СК-ЦН-34 и СК-ЦН-22. Они отличаются длинной конической частью, спиральным входным патрубком и ма-

лым отношением диаметров выхлопной трубы к корпусу циклона. Диаметр циклона не превышает 3000 мм, потери давления выше, чем в цилиндрических.

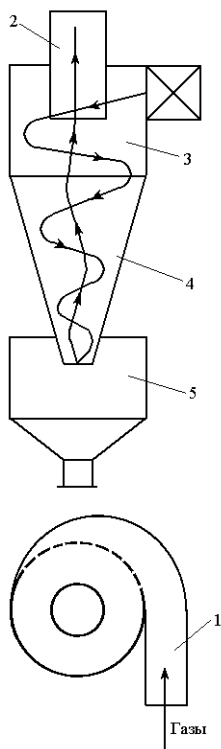


Рис. 3.5. Схема работы циклона
 1 - входной патрубок; 2 - выхлопная труба; 3 - цилиндрическая часть; 4 - коническая часть 5 - бункер

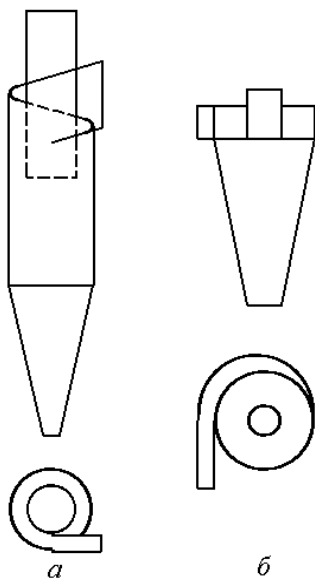


Рис.3.6. Циклоны НИИОГаз: а - цилиндрический циклон; б - конический циклон

Кроме циклонов НИИОГаз в промышленной практике используются циклоны СИОТ (Свердловский институт охраны труда), ВЦНИИОТ, ЛИОТ (Ленинградский институт охраны труда), ЦКТИ и пр.

При создании систем пылеочистки применительно к большим или меняющимся расходам газовых потоков возникает проблема повыше-

ния единичных мощностей циклонной аппаратуры. С увеличением габаритных размеров циклонов, с одной стороны, падает эффективность пылеулавливания, а с другой – возрастает строительная высота установки. Эту проблему можно решить групповой или батарейной компоновкой циклонов.

При больших расходах очищаемых газов применяют групповую компоновку циклонов. Это позволяет не увеличивать диаметр циклона, что положительно сказывается на эффективности очистки.

Батарейные циклоны - объединение большого числа малых циклонов (мультициклонов) диаметром 150-250 мм в группу. Снижение диаметра циклонного элемента преследует цель увеличения эффективности очистки. В мультициклоне батарея циклонных элементов размещена в общем корпусе, имеющем общий коллектор для подвода и отвода газов и общий бункер для сбора пыли.

Представляют интерес и так называемые прямоточные циклоны (с нижним выводом очищенного газа), основные преимущества которых состоят в малом гидравлическом сопротивлении и возможности компоновки пылеулавливающих устройств.

Достоинствами циклонов являются:

- отсутствие движущихся частей в аппарате;
- надежность работы при высоких температурах (до 500 °С) и при высоких давлениях;
- возможность улавливания абразивных материалов при защите внутренних поверхностей циклонов специальными покрытиями;
- улавливание пыли в сухом виде;
- почти постоянное гидравлическое сопротивление аппарата;
- простота изготовления;
- сохранение высокой фракционной эффективности при увеличении запыленности газов.

Недостатки циклонов:

- высокое гидравлическое сопротивление 1250-1500 Па;
- низкая эффективность улавливания частиц размером менее 5 мкм;
- невозможность использования для улавливания слипающейся пыли.

Особое место в газоочистительной технике занимают вихревые пылеуловители (ВПУ), которые также относятся к прямоточным аппаратам центробежного действия. Они позволяют извлекать из вентиляционных выбросов до 99 % пыли с заметным содержанием мелкодисперсных частиц диаметром 3-5 мкм. ВПУ получили широкое распро-

странение для очистки газов после мельниц, сушилок, а также в горно-рудной промышленности.

Основным отличием вихревых пылеуловителей от циклона является наличие вспомогательного закручивающего газового потока.

Достоинствами ВПУ являются:

- более высокая эффективность улавливания высокодисперсной пыли;
- отсутствие абразивного износа внутренних поверхностей аппарата;
- возможность очистки газов с более высокой температурой за счет использования вторичного холодного воздуха;
- возможность регулирования процесса сепарации пыли за счет изменения количества вторичного газа.

Недостатки ВПУ:

- необходимость дополнительного дутьевого устройства;
- повышение общего количества газа, проходящего через аппарат; сложность аппаратного оформления

К центробежным пылеуловителям относятся динамические (ротационные) пылеуловители. В этих аппаратах очистка газа от пыли осуществляется за счет центробежных сил и сил Кориолиса, возникающих при вращении рабочего колеса. Динамические ПУ помимо осаждения частиц пыли из газового потока выполняют роль тягодутьевого устройства.

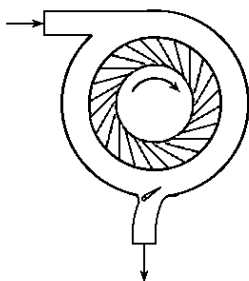


Рис. 3.7. Центробежный ротационный пылеуловитель

В аппаратах типа ЦРП (центробежные ротационные ПУ) улавливаемые частицы перемещаются в направлении, обратном движению газов в вентиляторе (рис. 3.7). Очищаемые газы всасываются через отверстия, расположенные на боковой поверхности вращающегося барабана.

В пограничном слое частота вращения пылегазового потока достигает окружной частоты вращения барабана. Благодаря этому частицы пыли выделяются из газового потока в радиальном направлении.

Наибольшее распространение из динамических пылеуловителей получил дымосос-пылеуловитель (ДП), который чаще всего комплектуется в паре с циклоном. ДП применяется для очистки дымовых газов малых котельных, в литейных производствах для очистки аспирацион-

ных выбросов и на асфальтобетонных заводах для очистки газов сушильных барабанов.

Преимущества динамических пылеуловителей по сравнению с другими центробежными аппаратами заключается в компактности, сокращении металлоемкости, совмещении в одном устройстве дымососа и сепаратора.

Недостатками является опасность абразивного износа лопаток дымососа, возможность образования отложений на лопатках, сложность в изготовлении.

3.3.4. Фильтрация аэрозолей

При пропускании запыленных потоков через пористые перегородки, тканые и нетканые, происходит очистка от содержащихся в них взвешенных частиц.

Применяемые в технике газоочистки фильтровальные перегородки могут быть разделены на следующие типы:

- **гибкие пористые перегородки** - тканевые материалы из природных, синтетических или минеральных волокон, нетканые волокнистые материалы (войлок, картон), пористые листовые материалы (губчатая резина, пенополиуретан, мембранные фильтры);

- **полужесткие пористые перегородки** - слои волокон, стружка, вязанные сетки, расположенные на опорных устройствах или зажатые между ними;

- **жесткие пористые перегородки** - зернистые материалы (пористая керамика или пластмасса, спеченные или спрессованные порошки металлов), волокнистые материалы (слои из стеклянных или металлических волокон); металлические сетки и перфорированные листы;

- **зернистые слои** - слои из кокса, гравия, кварцевого песка.

- В зависимости от назначения и величины входной и выходной концентрации фильтры можно разделить на следующие классы:

- **промышленные** (тканевые, зернистые, грубоволокнистые) фильтры для очистки промышленных газов с высокой концентрацией дисперсной фазы (до 60 г/м^3);

- **фильтры для очистки атмосферного воздуха** (воздушные фильтры) в системах приточной вентиляции и кондиционирования воздуха. Они рассчитаны на работу при концентрации пыли менее 50 мг/м^3 часто при высокой скорости фильтрации ($2,5\text{-}3 \text{ м/с}$);

- **фильтры тонкой очистки** (высокоэффективные или абсолютные фильтры) предназначены для улавливания с очень высокой

эффективностью (выше 99 %) в основном субмикронных частиц из промышленных газов и воздуха при низкой входной концентрации (менее 1 мг/м^3) и малой скорости фильтрации (менее 10 см/с).

С целью увеличения фильтрующей поверхности в единице объема ПУ ткани обычно придают форму мешков круглого, овального и др. сечения различных размеров. Наиболее распространены ПУ, в которых ткань используется в виде цилиндрических мешков - рукавов. Такие ПУ называют **рукавными** фильтрами.

Ткани, используемые в качестве фильтровальных перегородок, должны удовлетворять следующим требованиям:

- высокая пылеемкость при фильтрации и способность удерживать после регенерации такое количество пыли, которое достаточно для обеспечения высокой эффективности очистки от тонкодисперсных частиц;
- сохранение оптимально высокой воздухопроницаемости в равновесно запыленном состоянии;
- высокая механическая прочность и стойкость к истиранию при изгибах;
- стабильность размеров и свойств при повышенной температуре и агрессивном воздействии среды;
- способность к легкому удалению накопленной пыли;
- низкая стоимость.

Важную роль играет способ, интенсивность регенерации ткани, их соответствие свойствам ткани, а также свойствам и начальной концентрации улавливаемой пыли.

Рукавные фильтры по способу ввода очищаемого воздуха в рукав подразделяют на противоточные - с вводом воздуха снизу через бункер (рис. 3.8) и прямоточные - с вводом воздуха сверху.

Скорость фильтрования газа через фильтровальную перегородку сравнительно невелика - от $0,007$ до $0,08 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{с}$ при условии непрерывной регенерации ткани.

Число рукавов велико и устанавливаются они плотно. Диаметр рукавов $135-350 \text{ мм}$, однако известны конструкции, в которых они достигают 600 мм . Длина рукавов обычно $2400-3500 \text{ мм}$, а в некоторых ПУ превышает 10 м . Максимальное отношение длины рукава к диаметру равно $50:1$.

Регенерация рукавных фильтров осуществляется различными способами: обратной продувкой, механическим встряхиванием, импульсной регенерацией, струйной продувкой.

Для улавливания высокодисперсных аэрозолей с эффективностью не менее 99% по наиболее проникающим частицам (размером $0,05-$

0,5 мкм) широко применяются фильтрующие материалы в виде тонких листов или объемных слоев из тонких или ультратонких волокон (диаметром менее 2 мкм).

Скорость фильтрации в них 0,01-0,15 м/с, сопротивление чистых фильтров 200-300 Па, а забитых пылью 700-1500 Па.

Регенерация отработанных фильтров тонкой очистки как правило нерентабельна или невозможна. После работы в течение 0,5-3 лет они подлежат замене. Входная концентрация пыли не должна превышать 0,5 мг/м³; при увеличении концентрации срок службы фильтров сокращается. Как правило, перед фильтрами тонкой очистки устанавливаются более простые по конструкции пыле-улавливающие аппараты для снижения концентрации до 0,5 мг/м³.

В качестве тонковолокнистых сред широкое распространение получили фильтрующие материалы типа ФП (фильтры Петрянова) из полимерных смол. Они представляют собой слои синтетических волокон диаметром 1-2,5 мкм, нанесенные в процессе получения на марлевую подложку из скрепленных между собой более толстых волокон.

Малая толщина слоев ФП (0,2-1 мм) дает возможность получать поверхность фильтрации до 100-150 м² в расчете на 1 м³ аппарата.

Оптимальной конструкцией фильтров тонкой очистки являются рамочные фильтры. Фильтрующий материал в виде ленты укладывается между П-образными рамками, чередующиеся при сборке пакета открытыми и закрытыми сторонами. Загрязненные газы поступают в одну из открытых сторон фильтра, проходят через материал и выходят с противоположной стороны (рис.3.9).

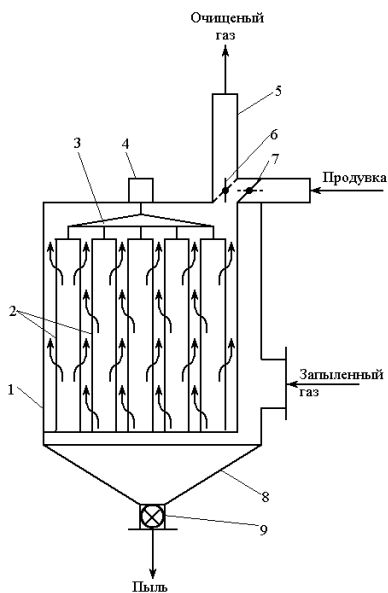


Рис. 3.8. Схема рукавного фильтра:
1-корпус; 2-рукава; 3-рама; 4-встраиваемый механизм; 5-коллектор очищенного газа; 6,7-клапаны; 8-бункер; 9-шнем

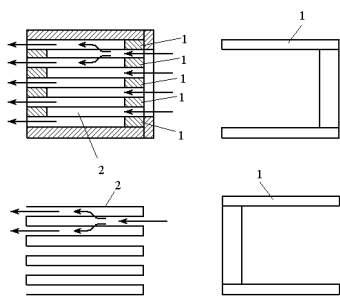


Рис.3.9. Рамочный фильтр с тканью ФП
1-трехсторонняя рамка; 2-фильтровальная перегородка (ткань ФП)

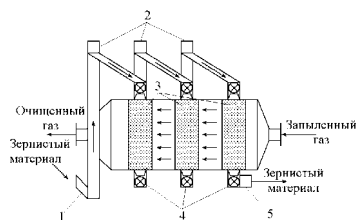


Рис.3.10. Фильтр с движущимися слоями зернистого материала
1-короб для подачи свежего зернистого материала; 2-питатель; 3-фильтрующие слои; 4-затворы; 5-короб для вывода зернистого материала

При наличии влажных газов или слипающихся пылей использование для очистки газов тканевых фильтров нецелесообразно из-за возможного залипания рукавов.

В таких ситуациях в качестве альтернативного варианта аппаратного оформления процесса пылегазоочистки можно выбрать зернистые фильтры. Оптимальные области применения этих ПУ - высокотемпературная очистка газов без предварительного охлаждения с утилизацией тепла и сухая комплексная очистка от пыли и газообразных примесей с насыпным слоем адсорбента или катализатора.

Преимущества таких фильтров состоят в невысокой стоимости и доступности материалов, возможности работы с высокотемпературными и агрессивными средами при значительных механических нагрузках и перепадах давления.

Недостатки аппаратов: периодичность действия, громоздкость, небольшая производительность и несовершенство некоторых узлов, например устройств регенерации фильтрующего слоя.

Зернистые фильтры делятся на две группы: насыпные и жесткие пористые. В насыпных (насадочных) фильтрах фильтрующий слой состоит из элементов (гранул, кусков), не связанных друг с другом. Это фильтры с неподвижным насыпным зернистым слоем, с подвижным слоем при гравитационном перемещении сыпучей среды (рис.3.10), а также с псевдоожиженным слоем фильтрующего материала.

В жестких пористых фильтрах зерна прочно связаны между собой в результате спекания, прессования или склеивания и образуют прочную неподвижную систему. К ним относятся пористая керамика, пористые металлы, пористые пластмассы. Регенерацию проводят продуванием воздуха в обратном направлении, пропусканием жидких растворов в обратном направлении, пропусканием горячего пара, простукиванием или вибрацией трубной решетки с элементами.

3.3.5. Осаждение в электрическом поле

При поступлении пылегазовой системы в неоднородное электрическое поле в местах с большим напряжением образуются ионы, которые движутся в направлении осадительного электрода под действием сил поля. Эти ионы при движении поглощаются частицами пыли, увеличивая их заряд. Заряженные частицы будут двигаться к осадительному электроду и оседать на нем.

Электрическая очистка газов имеет следующие основные особенности:

- в зависимости от конкретных условий и требований можно сконструировать ЭФ на любую степень очистки (до 99,9 %) и на широкий диапазон производительности (от нескольких куб. м/час до нескольких млн. куб. м/ч);
- ЭФ обладают наименьшим гидравлическим сопротивлением из всего известного оборудования для очистки газов;
- ЭФ конструируют для работы как при атмосферном, так и при давлениях выше и ниже атмосферного;
- концентрация взвешенных частиц в очищаемых газах может колебаться от долей г/куб. м до 50 г/куб. м и более, а их температура может достигать 500 °С и выше; очистка газов может быть как сухой, так и мокрой;
- ЭФ улавливают частицы размером от 100 до 0,01 мкм;
- ЭФ могут выполняться из материалов, стойких к кислотам, щелочам и другим агрессивным веществам;
- процесс очистки газов в ЭФ можно полностью автоматизировать;
- расход электроэнергии на очистку газов обычно меньше, чем при применении газоочистных аппаратов других типов.

Конструкцию электрофильтра конкретного назначения в основном определяют технологические условия его работы: состав и свойства очищаемых газов и содержащихся в газах взвешенных частиц, тем-

пература, давление и влажность очищаемых газов, требуемая степень очистки и др.

Электрофильтры классифицируют по способу удаления осажденных частиц (сухие и мокрые); по числу полей или секций, из которых состоит активная зона ЭФ (одно- и многопольные или одно и много-секционные); по направлению хода газа в активной зоне (горизонтальные и вертикальные); по типу электродной системы (пластинчатые и трубчатые осадительные электроды).

Значительное влияние на конструкцию и условия работы ЭФ оказывает тип используемых в них осадительных электродов. Пластинчатые электроды используют в горизонтальных и вертикальных ЭФ, а трубчатые - только в вертикальных. ЭФ с трубчатой электродной системой обеспечивают лучшие, по сравнению с пластинчатой, условия улавливания частиц благодаря лучшим характеристикам электрического поля, а также благодаря отсутствию пассивных зон. Однако обеспечить хорошее встряхивание трубчатых электродов сложно и поэтому их редко применяют в сухих ЭФ; в мокрых ЭФ они находят широкое применение.

3.3.6. Аппараты «мокрой» очистки газов

«Мокрая» очистка применяется для тонкой и высокоэффективной очистки газов. В основе «мокрого» пылеулавливания лежит контакт запыленного газового потока с жидкостью, которая захватывает взвешенные частицы и уносит их из аппарата в виде шлама.

«Мокрую» очистку применяют в тех случаях, когда допустимо увлажнение и охлаждение газа, причем отделяемые от газа частицы не представляют ценности.

«Мокрые» пылеуловители (ПУ) имеют следующие преимущества перед другими ПУ:

- сравнительно небольшая стоимость изготовления;
- высокая эффективность;
- возможность использования при высокой температуре и повышенной влажности газов, а также в случае опасности самовозгорания или взрыва очищаемых газов или улавливаемой пыли;
- возможность одновременной очистки газов от взвешенных частиц, извлечение газообразных примесей (абсорбция) и охлаждение газов (контактный теплообмен).

Недостатки мокрых ПУ:

- брызгоунос, что приводит к необходимости включать в схему очистки каплеотделители;

- улавливаемый продукт выделяется в виде шлама, что связано с необходимостью обработки сточных вод и, следовательно, с удорожанием процесса очистки;
- в случае очистки агрессивных газов аппаратуру и коммуникации необходимо изготавливать из антикоррозионных материалов или применять покрытия.

В целях уменьшения количества отработанной жидкости применяют замкнутую систему орошения.

Наиболее принятая классификация мокрых ПУ основывается на их способе действия и включает:

- полые газопромыватели;
- насадочные скрубберы;
- скрубберы с подвижной насадкой;
- центробежные скрубберы;
- тарельчатые газопромыватели (барботажные и пенные);
- скоростные газопромыватели;
- скрубберы ударно-инерционного действия.

3.3.7. Рекуперация пылей

В зависимости от способа улавливания (сухие и мокрые), природы, количества, свойств, концентрации компонента, его токсичности, стоимости, возможности последующей переработки существуют методы рекуперации, ликвидации и изоляции промышленных пылей.

Возможные пути использования пылей:

- использование в качестве целевых продуктов;
- возврат в производство, в технологии которого образуется данный вид пыли;
- переработка пыли в другом производстве с получением товарных продуктов;
- утилизация в строительных целях;
- сельскохозяйственное использование.

Первый способ относится к производствам, где целевой продукт получают в виде тонкодисперсного материала (производство сажи).

В целом ряде производств, сопровождающихся пылеобразованием продуктов на отдельных стадиях, используют различные рекуперационные схемы. Так, при производстве аммиачной селитры на стадиях охлаждения высушенного продукта и сушки готового продукта образуются пылевоздушные смеси с большим содержанием этих веществ. Для их улавливания и очистки воздуха перед его выбросом в атмосферу используют аппараты мокрого поглощения, орошаемые водными

растворами извлекаемых компонентов, циркулирующими в системе очистки до достижения определенной концентрации, после чего образующиеся рассолы возвращают в тот или иной аппарат технологической схемы.

Примером утилизации пыли, уловленной в одном производстве в качестве сырья для другого производства является огарковая пыль, улавливаемая в процессе очистки обжигового газа при производстве серной кислоты из колчедана, которую используют после соответствующей обработки в шахте для выплавки чугуна.

ГЛАВА 4. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ГАЗООБРАЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ

4.1. АБСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

4.1.1. Физико-химические закономерности процессов абсорбционной очистки отходящих газов

Абсорбционная очистка (АО) отходящих газов применяется как для извлечения ценных компонентов из газового потока и возврата их снова в технологический процесс для повторного использования, так и для удаления из газового потока токсичных веществ с целью санитарной очистки газов. Обычно рационально использовать абсорбционную очистку тогда, когда концентрация целевого компонента в газовом потоке достаточно велика: свыше 1 % об.

Абсорбция - процесс избирательного поглощения одного или нескольких компонентов из газовых смесей жидкими поглотителями. Газовую фазу, в которой находится компонент, подлежащий удалению, называют газом-носителем, поглощаемый компонент - абсорбтивом, а жидкий поглотитель - абсорбентом.

В зависимости от физико-химической основы процесса различают физическую и химическую абсорбцию (хемсорбцию, т.е. абсорбцию, сопровождающуюся химической реакцией газа с абсорбентом).

Физическая абсорбция

Для физической абсорбции обычно применяют воду, органические растворители - неэлектролиты, не реагирующие с растворимым газом, и их водные растворы. К методам физической абсорбции можно отнести водную очистку от диоксида углерода, очистку от диоксида углерода метанолом при низких температурах, очистку от оксида углерода и метана жидким азотом.

Современная теория растворов в общем случае не позволяет предсказать растворимость газа по свойствам чистых компонентов, но дает возможность сделать качественные или полуколичественные оценки. Это относится в первую очередь к термодинамике разбавленных растворов, наиболее распространенных в практике абсорбции.

Теория растворов дает следующие основные закономерности для расчета растворимости газов при физической абсорбции по минимальному количеству экспериментальных данных.

Зависимость растворимости газа от давления при небольших концентрациях газа в растворе (точнее бесконечно разбавленные растворы) и небольших давлениях описывается законом Генри:

$$K_r = P_i/x_i.$$

Влияние давления при давлениях, отличных от нуля, на растворимость газа при малой концентрации его в жидкости описывается уравнением Кричевского-Казарновского:

$$\ln f_2/x_2 = \ln k_{2,r} + V_2 (P - P_1^o)/R T,$$

где f_2 - летучесть газа над раствором; V_2 - парциальный мольный объем газа в бесконечно разбавленном растворе; P_1^o - давление насыщенного пара чистого растворителя.

Большая часть процессов очистки практически ведется при давлениях, не превышающих 30 кгс/см² (2,94 МПа). Превышение давления сверх этого значения приводит к отклонениям от закона Генри на 10-30 %.

При значительной растворимости газа, а также при наличии в растворе других примесей - растворенных газов, воды, солей - необходимо учитывать влияние изменения состава раствора на растворимость. В общем случае зависимость растворимости газа от его концентрации в растворе (x_2 мала, но не равна нулю) и от концентрации третьего компонента в разбавленном растворе при малом давлении P_2 описывается уравнением Сеченова:

$$\ln K_\phi = P_2/x_2 + ax_2 + bx_3 + \dots$$

где $K_\phi = P_2/x_2$ (при $x_2 \neq 0$) - коэффициент физической растворимости.

Зависимость растворимости газа от температуры приближенно описывается термодинамическим уравнением:

$$\ln K_{2,c} = A - \Delta H/R T,$$

где ΔH - теплота растворения газа (изменение энтальпии раствора при растворении газа по сравнению с энтальпией исходных компонентов).

Если раствор нагревается при смешении газа с жидкостью, то $\Delta H < 0$. В ограниченном интервале температур теплота растворения постоянна. В широком интервале температур необходим учет зависимости ΔH от температуры в соответствии с законом Кирхгофа. Поэтому более общим уравнением является следующее:

$$\ln K_c = A + (\Delta C_p/R) \ln T - \Delta H/R \cdot T,$$

где ΔC_p - разность теплоемкостей раствора и исходных компонентов.

В большинстве случаев растворимость хорошо растворимых газов уменьшается при увеличении температуры (в достаточно широком интервале температур может проходить через минимум). Растворимость мало растворимых газов, (например, водорода) во многих случаях возрастает при увеличении температуры.

Поскольку при физической абсорбции не происходит сильного взаимодействия молекул газа с молекулами растворителя, теплота растворения невелика (не более 4000 ккал/моль или 17 кДж/моль). В этом случае растворимость мало зависит от температуры, поэтому десорбцию необходимо проводить в основном путем снижения давления, а не повышения температуры. В промышленности регенерация абсорбента осуществляется, как правило, снижением давления до атмосферного или остаточного 0,2 - 0,3 атм, или за счет отдувки газом.

В процессе абсорбции количество абсорбента L зависит от равновесной растворимости в условиях низа абсорбера:

$$L = G_2 / (X_{2,H} \eta_{H,a} - X_{2,p}),$$

где G_2 - количество извлекаемого компонента; $X_{2,H}$ - растворимость извлекаемого компонента в нижней части абсорбера; $X_{2,p}$ - количество компонента в регенерированном растворе; $\eta_{H,a}$ - степень приближения к равновесию в нижней части абсорбера.

В большинстве процессов физической абсорбции K_{ϕ} мало зависит от состава раствора и давления, поэтому $K_{\phi} = K_c$

$$L/G = K_c \cdot P \cdot \eta_{H,a}$$

т.е. количество расходуемого физического абсорбента не зависит от количества извлекаемого газа и определяется величинами коэффициента Генри и давления абсорбции. Поэтому расход энергии на единицу извлекаемого компонента тем меньше, чем больше его концентрация в смеси. В этом заключается преимущество физической абсорбции. Принципиальным недостатком этого метода является невозможность тонкой очистки газа вследствие относительно большого давления извлекаемой примеси над регенерированным раствором.

Химическая абсорбция

К процессам химической абсорбции отходящих газов относятся моноэтаноламиновая (МЭА), поташная и щелочная очистка газов от диоксида углерода, многие процессы очистки газов от сероводорода, медноаммиачная очистка от оксида углерода и другие процессы.

Протекание химической реакции в процессе абсорбции оказывает влияние как на равновесие между фазами, так и на кинетику абсорбции. В этом случае кинетика абсорбции определяется не только скоростью массообмена, но и кинетическими закономерностями реакции.

При протекании в жидкой фазе реакции между растворенным газообразным компонентом и поглотителем часть компонента переходит в связанное состояние и концентрация свободного компонента в жидкости понижается. Такое понижение приводит к увеличению концентрационного градиента и ускорению абсорбции в жидкой фазе по сравнению с физической абсорбцией. Это ускорение тем больше, чем выше скорость химической реакции.

При очень значительных скоростях реакции ускорение абсорбции может быть настолько большим, что сопротивление жидкой фазы становится равным нулю. Наоборот, при очень медленных реакциях ускорение настолько мало, что им можно пренебречь и рассматривать процесс как физическую абсорбцию.

Ускорение абсорбции при протекании химической реакции в жидкой фазе может быть учтено, если принимать движущую силу такой же, как при физической абсорбции; или увеличением движущей силы, если принимать коэффициент массоотдачи таким же как при физической абсорбции.

Между обоими способами существует зависимость:

$$W_a = \beta_{жс}^I F \Delta_{жс} = \beta_{жс} F (\Delta_{жс} + \delta),$$

где $\beta_{жс}$ - коэффициент массоотдачи в жидкой фазе при физической абсорбции; $\beta_{жс}^I$ - то же при протекании реакции, отнесенный к движущей силе при физической абсорбции; $\Delta_{жс}$ - движущая сила процесса физической абсорбции; δ - увеличение движущей силы в жидкой фазе при протекании в ней реакции

Отсюда коэффициент ускорения абсорбции в жидкой фазе при протекании в ней реакции χ равен:

$$\chi = \beta_{жс}^I / \beta_{жс} = 1 + \delta / \Delta_{жс}.$$

Поглотительная способность раствора зависит в значительной мере от константы химической реакции. Зависимость растворимости от давления в данном случае более сложная, чем при физической абсорбции. Характерная особенность растворимости газов в хемосорбентах заключается в медленном, как правило, росте растворимости с увеличением давления. Чем выше давление, тем медленнее увеличивается растворимость.

Теплота растворения при этом велика (до 125 кДж/моль), поэтому растворимость сильно зависит от температуры. Чем меньше концентрация растворенного газа, тем больше мольная теплота растворения, поэтому при малых концентрациях газа в регенерированных растворителях давление его над раствором резко снижается при уменьшении температуры. Это позволяет достигнуть более тонкой очистки, чем при физической абсорбции.

Емкость хемосорбента обычно мало зависит от давления, поэтому хемосорбция более выгодна при небольшой концентрации примесей в газе, а регенерацию необходимо проводить главным образом путем повышения температуры, а не снижения давления.

4.1.2. Основы технологического оформления. Разомкнутый и циркуляционные процессы

К разомкнутым процессам, относятся процессы, в которых отсутствует стадия регенерации абсорбента.

Преимущества разомкнутых процессов:

- простота аппаратурно-технологического оформления;
- возможность весьма тонкой очистки газа из-за отсутствия извлекаемых компонентов в используемых абсорбентах. Кроме того, могут быть применены сильные нерегенерируемые хемосорбенты, позволяющие добиться тонкой очистки газа;
- малый расход энергии на очистку (только на циркуляцию абсорбента).

Однако разомкнутые процессы имеют важный недостаток, связанный с однократным использованием абсорбента, и, как следствие, удорожание процесса. При этом возникают трудности с использованием (или со сбросом) отработанного абсорбента. Наконец, нельзя получить все компоненты газовой фазы в чистом виде. Поэтому область применения разомкнутых процессов ограничена и они используются лишь в тех случаях, когда необходима тонкая очистка, при наличии весьма дешевого абсорбента, и когда получается продукт, который может быть использован в качестве готового продукта или полупродукта для другого процесса.

Из процессов физической абсорбции к разомкнутым процессам можно отнести абсорбцию оксида углерода жидким азотом и (в некоторой мере) абсорбцию диоксида углерода водой (частично разомкнутый процесс). Оба процесса дороги: первый из-за глубокого охлаждения, второй - вследствие малой поглотительной способности воды.

Характерным примером разомкнутого процесса хемосорбции является абсорбция диоксида углерода растворами щелочи. Процесс применяется для тонкой очистки при малых концентрациях CO_2 в исходном газе.

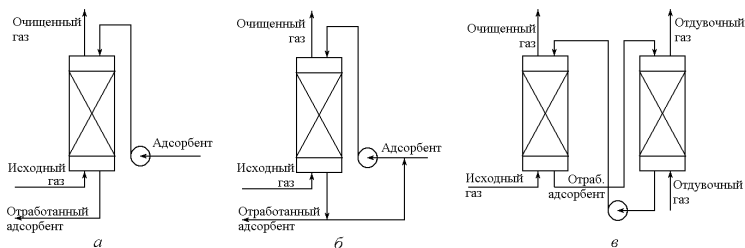


Рис. 4.1. Примеры технологических схем абсорбционных процессов: а - разомкнутая схема; б - разомкнутая схема с частичной циркуляцией адсорбента; в- циркуляционная схема

Примеры технологических схем разомкнутых процессов приведены на рис.4.1 а, б.

Применение рециркуляции позволяет увеличить скорость абсорбции, когда коэффициент массопередачи зависит от плотности орошения; увеличить поверхность массообмена, и, следовательно уменьшить высоту аппарата; полнее использовать адсорбент, если реакция протекает медленно.

Циркуляционные (или абсорбционно-десорбционные) процессы (рис. 4.1 в) отличаются от разомкнутых наличием замкнутого цикла адсорбента.

Растворитель, насыщенный в абсорбере растворенным газом, поступает в десорбер, где происходит обратный процесс - выделение растворенного газа, после чего адсорбент поступает вновь на абсорбцию.

Десорбция осуществляется за счет сдвига равновесия газ-жидкость в сторону уменьшения растворимости газа. Это достигается одним из следующих способов:

- снижением общего давления до атмосферного или остаточного;
- снижением парциального давления газа над раствором, что достигается отдувкой газа другим газом или парами адсорбента;
- повышением температуры, что в большинстве случаев приводит к снижению растворимости.

Преимуществами циркуляционных методов является снижение расхода адсорбента, возможность выделения в чистом виде хорошо

растворимых газов. Однако при этом возрастает расход энергии и усложняется аппаратурно-технологическое оформление процесса.

К циркуляционным процессам относятся многие процессы очистки газов от диоксида углерода, очистка газа от оксида углерода медно-аммиачными растворами.

Технологические схемы циркуляционных процессов включают кроме абсорбера и десорбера разнообразное оборудование, причем число десорберов может достигать 3-4 при необходимости селективного выделения различных газов за счет постепенного сброса давления или постепенного нагрева.

Технологическое оформление циркуляционных процессов зависит от физико-химических особенностей процесса.

Так, при физической абсорбции относительно малая растворимость и близкая к линейной зависимость ее от давления приводит к необходимости проводить абсорбцию под давлением. Чем выше давление, тем экономичнее процесс. По этой же причине десорбцию выгоднее вести не при нагревании, а путем сброса давления или отдувкой.

Ввиду малой растворимости газов расход электроэнергии на циркуляцию абсорбента велик. Он снижается при проведении процесса при пониженных температурах. Характерным примером такого процесса является очистка от диоксида углерода и др. примесей холодным метанолом.

При циркуляционном процессе физической абсорбции трудно достичь тонкой очистки, т.к. наличие даже небольшого количества растворенного газа в регенерированном растворе приводит к существенному увеличению его давления над раствором.

Ввиду линейной зависимости растворимости газа от его давления при физической абсорбции количество циркулирующего раствора теоретически не зависит от концентрации извлекаемого компонента в исходном газе, т.к. с увеличением количества извлекаемого газа возрастает его парциальное давление и поглотительная способность раствора. Повышение концентрации примеси приводит к увеличению высоты абсорбера или (при заданной высоте) к возрастанию циркуляции раствора. Поэтому при физической абсорбции возможна рециркуляция газовых потоков после промежуточной десорбции с подачей вновь в абсорбер.

Особенности технологического оформления процесса физической абсорбции иллюстрируются на примере процесса водной очистки от диоксида углерода.

Для химической абсорбции характерны следующие особенности:

- возможность абсорбции при низком парциальном давлении извлекаемого газа из-за более высокой поглотительной способности раствора;
- относительно низкая циркуляция раствора и малый расход электроэнергии;
- регенерация путем нагревания из-за резкого уменьшения растворимости с ростом температуры, при этом относительно велик расход тепла на регенерацию;
- поскольку регенерация проводится часто при кипении абсорбента, его пары играют роль десорбирующего агента;
- достижение весьма тонкой очистки;
- более высокая селективность, и, следовательно отсутствие рециркуляции газовых потоков;
- возрастание коррозии и протекание побочных реакций из-за применения повышенных температур и щелочных реагентов - сильных и слабых электролитов.

В целом технологическое оформление процесса физической абсорбции проще, чем процесса хемосорбции. При повышенных давлениях, пониженных температурах и грубой очистке физическая абсорбция потребляет меньше энергии.

При высоком парциальном давлении примеси и в случае необходимости тонкой очистки целесообразно применять двухступенчатые схемы, включающие физическую абсорбцию в первой ступени (грубая очистка) с регенерацией абсорбента путем снижения давления и хемосорбцию на второй ступени. Применяются и трехступенчатые схемы. В качестве третьей ступени очистки от диоксида углерода используется тонкая очистка растворами щелочей.

Технологические схемы циркуляционных процессов разнообразны. Могут применяться схемы с двумя и большим числом потоков абсорбента. Обычно верхний поток охлаждают до более низкой температуры или глубже регенерируют. Такие схемы позволяют добиться более тонкой очистки и одновременно сократить расход энергии на регенерацию, сократить циркуляцию абсорбента, упростить схемы (заменить двухступенчатую очистку одноступенчатой). Применяются схемы с отводом тепла абсорбции (неадиабатическая абсорбция), что способствует увеличению поглотительной способности абсорбента. В стадии регенерации также применяются схемы с разделенными потоками абсорбента, позволяющие снизить расход тепла.

4.1.3. Требования к абсорбентам

Абсорбционная емкость растворителя, т.е. растворимость в нем извлекаемого компонента является основным свойством растворителя, от которого зависят все главные параметры процесса: расход абсорбента, расход тепла на десорбцию, расход электроэнергии, условия десорбции, габариты аппарата.

Селективность растворителя характеризуется отношением между растворимостями извлекаемого компонента α_2 и наиболее близкого к нему по растворимости α_1 компонента очищаемого газа (при одинаковых температурах и парциальных давлениях):

$$C = \alpha_2 / \alpha_1,$$

где C - коэффициент селективности.

От селективности зависят потери менее растворимого газа при абсорбции, возможность полного разделения смеси, особенности технологической схемы.

Давление насыщенных паров при температуре абсорбции должно быть невелико во избежание потерь растворителя, а температура кипения растворителя соответственно достаточно велика.

В некоторых случаях возможно применение весьма летучих растворителей (водные растворы аммиака, метанол). Это бывает оправданно при понижении температуры абсорбции или повышении давления, особенно в сочетании с конкретной схемой производства.

Температура кипения в значительной мере определяется требованиями к давлению насыщенных паров растворителя, поэтому оптимальная температура должна быть выше 150 °С.

В ряде случаев, особенно при хемосорбции, очень высокая температура, т.е. малое давление насыщенных паров нежелательно. При накоплении в рабочем растворе примесей (продуктов побочных реакций, примесей, попавших с очищаемым газом) целесообразна ректификация абсорбента. Чрезмерно высокая температура кипения растворителя приводит к необходимости вести ректификацию при очень высокой температуре или в условиях глубокого вакуума.

Практически широкое распространение получили абсорбенты с температурой кипения 170 – 200 °С и давлением насыщенных паров при 30 °С до 13,33 Па.

Вязкость влияет на скорость тепло- и массопередачи и, соответственно, на габариты аппаратов и расход электроэнергии при перекачивании раствора. Поэтому при прочих равных условиях используются абсорбенты с минимальной вязкостью.

Термохимическая устойчивость. В условиях циклических абсорбционных процессов продолжительность пребывания абсорбента в системе велика. Полный обмен растворителя происходит в течение 6-

18 месяцев. В связи с этим абсорбент должен быть устойчив в работе (не подвергаться разложению, окислению, осмолению), необходимо учитывать даже весьма медленные побочные реакции (взаимодействие с компонентами исходного газа, гидролиз и др.)

К другим требованиям, предъявляемым к абсорбентам, относятся низкая коррозионная активность и невысокая стоимость.

4.1.4. Аппаратурное оформление абсорбционных процессов

При абсорбции определяющей характеристикой является межфазная поверхность, от состояния которой во многом зависит скорость переноса целевого компонента из газовой фазы в жидкую. Поэтому интенсификация абсорбционных процессов проводится по пути создания аппаратов с наиболее развитой поверхностью контакта фаз, способных работать при высоких скоростях газового потока, рассчитанных на полное поперечное сечение, т.е. по пути создания аппаратов большой единичной мощности.

В современных абсорбционных аппаратах применяются самые разнообразные конструкции контактных устройств. Можно выделить следующие направления, по которым ведутся эти разработки:

- создание аппаратов с контактными элементами, работающими в условиях повышенных нагрузок взаимодействующих фаз;
- разработка аппаратов с контактными элементами, эффективно работающими в широком диапазоне изменения расходов фаз;
- создание аппаратов с контактными элементами, обладающими малым гидравлическим сопротивлением.

По общепринятой классификации абсорберы подразделяются на следующие группы:

- поверхностные;
- барботажные;
- распыливающие.

4.1.5. Регенерация абсорбентов

Десорбцию можно проводить путем пропускания десорбирующего агента (инертного газа или водяного пара) через слой отработанного абсорбента. Десорбируемый компонент переходит из жидкой фазы в газовую вследствие того, что равновесное давление его над жидкостью выше, чем в десорбирующем агенте.

Для осуществления более полной десорбции при наименьшем расходе десорбирующего агента процесс обычно проводят при проти-

воточном взаимодействии обработанного абсорбента и десорбирующего агента в аппаратах (десорберах или регенераторах) колонного типа с непрерывным или ступенчатым контактом.

В качестве инертного газа обычно используется воздух.

Если температура воздуха и поступающего на десорбцию обработанного абсорбента одинаковы и теплотой десорбции можно пренебречь, то процесс десорбции протекает в изотермических условиях. В этом случае процесс аналогичен процессу изотермической абсорбции. Однако при таких условиях для достаточно полного выделения целевого компонента из жидкости требуется большой расход инертного газа, в результате чего десорбирующий агент на выходе из десорбера имеет низкую концентрацию целевого компонента, что затрудняет дальнейшее использование десорбированного компонента.

Поэтому применение нагретого инертного газа позволяет снизить расход его на процесс десорбции. Если абсорбент летуч, то выделенный из него целевой компонент выходит из десорбера в смеси с парами абсорбента в токе инертного газа. В этом случае проводят частичную конденсацию парогазовой смеси в конденсаторе, установленном над десорбером, с целью максимально сконденсировать пары абсорбента и вернуть их в десорбер, а целевой компонент с десорбирующим газом выводится из системы. Дальнейшее их разделение затруднено, поэтому такую газовую смесь (с более высоким содержанием целевого компонента в инертном газе) направляют на переработку, например сконцентрированный сернистый ангидрид из десорбера направляют в цех производства серной кислоты.

Часто в качестве десорбирующего агента используют острый пар - в основном для выделения из абсорбента веществ, нерастворимых в воде. Если целевой компонент при температуре и давлении в конденсаторе - дефлегматоре не конденсируется, а конденсируются только пары воды, то целевой компонент в состоянии пара (газа) выводится из системы в чистом виде. Компонент, находящийся в состоянии пара, затем может быть сконденсирован в дополнительном конденсаторе. Если же целевой компонент при температуре и давлении в дефлегматоре конденсируется, то конденсат, состоящий из воды и целевого компонента, отводят в отстойник для их разделения.

При использовании острого водяного пара температура десорбции значительно выше температуры абсорбции, и, следовательно, линии равновесия для прямого и обратного процессов не совпадают.

Иногда десорбцию осуществляют за счет подвода теплоты к обработанному абсорбенту через стенку (например, с помощью глухого водяного пара), за счет снижения давления в десорбере (если абсорб-

ция проводится под повышенным давлением) или за счет комбинирования того или другого методов одновременно.

4.2. АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

4.2.1. Виды адсорбции

Адсорбционный метод является одним из самых распространенных средств защиты воздушного бассейна от загрязнений.

Адсорбция - это поглощение вещества поверхностью твердого поглотителя - адсорбента. Поглощающая способность поверхности объясняется особым состоянием молекул на границе раздела фаз в результате неуравновешенности сил, действующих на пограничные молекулы. Если результирующая сил притяжения направлена внутрь данной фазы, то особое состояние на поверхности проявляется в способности притягивать молекулы другой фазы, находящейся в контакте с этим слоем. Молекулы поглощаемого вещества, сорбируясь, частично насыщают поверхность сорбента и уменьшают ее свободную энергию.

Адсорбция, сопровождаемая химической реакцией, называется хемосорбцией. Это обычная химическая реакция, происходящая на поверхности поглотителя, который покрывается пленкой продуктов реакции.

Адсорбция, не сопровождающаяся химической реакцией, в свою очередь, делится на физическую и активированную. **Физическая** адсорбция обуславливается силами взаимного притяжения молекул. Процесс физической адсорбции протекает очень быстро, с выделением тепла, теплота физической адсорбции невелика и имеет тот же порядок, что и теплота конденсации. Физическая адсорбция не избирательная или неспецифична, т.е. индивидуальные свойства поглощаемого вещества и поглотителя не имеют значения. Физическая адсорбция полностью обратима.

Активированная адсорбция обуславливается взаимодействием между молекулами поглощенного вещества и поглотителя с образованием поверхностного соединения, в котором молекулы поглотителя, вступившие в соединение с адсорбированными молекулами, остаются в кристаллической решетке поглотителя. При этом молекулы поглощенного вещества образуют на поверхности поглотителя только один слой (мономолекулярная адсорбция). Активированная адсорбция протекает медленно, для достижения равновесия требуется продолжительное время, необходима активация процесса путем повешения темпера-

туры, действия света и пр. Теплота активированной адсорбции выше теплоты физической. Активированная адсорбция избирательна, обратное выделение поглощенного вещества затруднено.

Хемосорбция происходит практически мгновенно и ведет к образованию обычных химических соединений, теплота хемосорбции выше теплоты активированной адсорбции, выделение поглощенного вещества практически невозможно.

В некоторых случаях пар поглощается вследствие его конденсации в порах поглотителя. Это явление называется **капиллярной конденсацией**.

На практике отдельные виды адсорбции протекают одновременно. Так, весьма часто совмещаются физическая адсорбция и капиллярная конденсация в поглотителях, имеющих поры различных размеров. Также часто совмещаются физическая и активированная адсорбция, причем при низких температурах преимущественно протекает первая, а при высоких - вторая.

4.2.2. Физико-химические закономерности процесса адсорбции

Установлено, что количество вещества, адсорбированное массовой или объемной единицей поглотителя, зависит от температуры процесса и концентрации поглощаемого вещества в парогазовой смеси:

$$a = f(C, t),$$

где a - концентрация поглощаемого вещества в поглотителе; C - концентрация поглощаемого вещества в фазе, соприкасающейся с поглотителем; t - температура процесса

При постоянной температуре $a = f(C)$.

При поглощении вещества из парогазовой смеси концентрация поглощаемого вещества может заменяться его парциальным давлением P :

$$a = f(P).$$

При достижении состояния адсорбционного равновесия кривая, выражающая данную зависимость, называется изотермой адсорбции.

Вид изотермы зависит от природы поглощаемого вещества и поглотителя и от температуры процесса. Т.к. газовая адсорбция экзотермична, количество адсорбированных паров и газов увеличивается с понижением температуры.

Скорость адсорбции $da/d\tau$, или количество адсорбируемого из потока вещества в единицу времени единицей объема слоя зернистого

поглотителя, определяется из уравнения, называемого уравнением кинетики сорбции:

$$da/d\tau = \beta(C-y),$$

где β - кинетический коэффициент или коэффициент массопередачи; $(C-y)$ - разность между содержанием вещества в газовом потоке и концентрацией газа, находящегося в равновесии с поглощенным веществом.

В основе расчета процессов очистки и рекуперации, осуществляемых с помощью твердых сорбентов, лежат закономерности динамики адсорбции. Динамика сорбционных процессов рассматривает пространственно-временное распределение компонентов между фазами системы, возникающее при перемещении этих фаз относительно друг друга.

При продувке газа через слой сорбента в газовой и твердой фазах образуется концентрационное поле поглощаемого вещества; движение точек поля происходит в соответствии с уравнением Викке:

$$U = w/(1+f(c)),$$

где U - скорость движения точки вдоль слоя сорбента, м/с; w - скорость газа в слое, м/с; $f(c)=da/dc$, причем $a=f(c)$; c - концентрация адсорбата в газовой фазе.

Для выпуклой изотермы адсорбции при $c_2 > c_1 f(c_1) > f(c_2)$ и $U_1 < U_2$. Это означает, что точки, соответствующие меньшим концентрациям, движутся вдоль слоя адсорбента медленнее, чем точки с большими концентрациями и через определенный интервал времени в концентрационном поле должна установиться единственная концентрация поглощаемого вещества, равная начальной. Образуется сорбционный фронт, перемещающийся в слое параллельно самому себе, что приводит к послонной обработке сорбента. При этом концентрация адсорбата в газовой фазе распределяется от $C=0$ до C_i .

Последняя величина называется **концентрацией проскока** и является наименьшей концентрацией поглощаемого вещества на выходе из слоя адсорбента, которая определяется аналитически. Время, при котором за слоем сорбента появляется проскоковая концентрация, называется временем проскока или **временем защитного действия слоя** τ_{np} .

Количество поглощенного слоем сорбента вещества при появлении за слоем сорбента проскоковой концентрации характеризует **динамическую активность** сорбента. Динамическая активность сорбента всегда меньше его **равновесной или статической активности**, соответствующей количеству поглощенного вещества после появления за слоем начальной концентрации адсорбата C_0 .

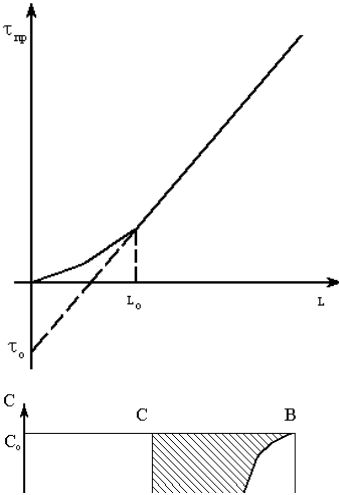
Зависимость между временем защитного действия слоя τ_{np} и его длиной L устанавливается **уравнением Шилова** (рис. 4.2):

$$\tau_{np} = kL - \tau_0,$$

где $k=1/U$ - коэффициент защитного действия, показывающий, сколько времени задерживает 1 см слоя сорбента в условиях стационарного режима поглощаемое вещество; τ_o - потеря времени защитного действия, связанная с начальным периодом формирования кривой распределения адсорбата; U - скорость движения фронта.

Обычно, чтобы обеспечить высокую степень очистки, адсорбер перед наступлением «проскока» переключают на стадию десорбции. При этом, однако, часть адсорбционной емкости в работающем слое не используется; степень недоиспользования адсорбционной емкости в работающем слое определяют коэффициентом симметричности φ , который вычисляется из соотношения площадей (рис.4.3):

$$\varphi = S_{ABC} / S_{ABCD} ,$$



Величину работающего слоя определяют по выходной кривой, отражающей нарастание концентрации примеси за слоем адсорбента во времени (рис.4.3). Для этого можно пользоваться формулой Майк-лса-Трейбла:

$$L_o = L \cdot \Delta\tau / \{ \tau_p - (1-\varphi) \cdot \Delta\tau \} ,$$

где $\Delta\tau$ - разность времени между появлением равновесной τ_p и проскоковой τ_{np} концентрацией за слоем; τ_p - время появления максимальной равновесной концентрации; φ - коэффициент симметричности выходных кривых.

4.2.3. Характеристики адсорбентов

Любое вещество, обладающее поверхностью, потенциально является адсорбентом. Однако в технике газоочистки используют твердые адсорбенты с сильно развитой поверхностью.

Удельная поверхность адсорбента - поверхность весовой или объемной единицы твердого тела - важнейшая его адсорбционная характеристика. Количество адсорбата, поглощаемое адсорбентом, пропорционально его удельной поверхности.

Кроме того, промышленные адсорбенты должны удовлетворять ряду требований: иметь большую адсорбционную емкость; обладать высокой селективностью; быть химически инертными по отношению к компонентам разделяемой смеси; иметь высокую механическую прочность; обладать способностью к регенерации.

Основными промышленными адсорбентами являются активированные угли, сложные оксиды и импрегнированные сорбенты.

Активированный уголь (АУ) нейтрален по отношению к полярным и неполярным молекулам адсорбируемых соединений. Он менее селективен, чем другие адсорбенты, и является одним из немногих, пригодных для работы во влажных газовых потоках. Активированный уголь используют, в частности, для очистки газов от дурно пахнущих веществ, рекуперации растворителей и т.д.

Оксидные адсорбенты (ОА) обладают более высокой селективностью по отношению к полярным молекулам в силу собственного неоднородного распределения электрического потенциала. Их недостатком является снижение эффективности в присутствии влаги. К классу ОА относят силикагели, синтетические цеолиты, оксид алюминия.

Импрегнированные адсорбенты (ИА) разделяют на три группы:

1) ИА, пропитанные химическим реагентом. Благодаря протекающей химической реакции на таких ИА облегчается адсорбция трудноадсорбируемых соединений. Например, введение йода улучшает адсорбцию на АУ паров ртути или этилена;

2) ИА, в которых пропитываемое вещество играет роль катализатора глубокого окисления удаляемых примесей. Катализ обеспечивается, например, введением в АУ кислородсодержащих соединений, способствующих окислению примесей в бескислородных газах;

3) периодически активируемые ИА. Активацию проводят, например, путем циклического повышения температуры после завершения адсорбции примесей.

В последние годы все более широкое применение получают волокнистые сорбционно-активные материалы. Мало отличаясь от гранулированных адсорбентов по своим емкостным характеристикам, они значительно превосходят их по ряду других показателей. Например, их

отличают более высокая термическая и химическая стойкость, однородность пористой структуры, значительный объем микропор и более высокий коэффициент массопередачи (в 10 - 100 раз больше, чем у зернистых сорбционных материалов). Установки, в которых используются волокнистые материалы, занимают значительно меньшую площадь. Масса адсорбента при использовании волокнистых материалов меньше, чем при использовании АУ в 15 -100 раз, а масса аппарата в 10 раз. Сопротивление слоя не превышает при этом 100 Па.

Следует отметить высокую эффективность очистки на активированных углях сотовой (ячеистой) структуры, обладающих улучшенными гидравлическими характеристиками. Такие сорбенты могут быть получены нанесением определенных композиций с порошком АУ на вспененную синтетическую смолу или вспениванием смеси заданного состава, содержащей АУ, а также выжиганием наполнителя из смеси, включающей АУ вместе со связующим.

Еще одним направлением усовершенствования адсорбционных методов очистки является разработка новых модификаций адсорбентов - силикагелей и цеолитов, обладающих повышенной термической и механической прочностью. Однако гидрофильность этих адсорбентов затрудняет их применение. Чтобы сделать силикагель гидрофобным, его модифицируют, например, высокомолекулярными органическими соединениями. В последние годы синтезированы высококремнеземные и сверхвысококремнеземные цеолиты (СВК-цеолиты), в которых отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ может достигать 100 и выше, что также повышает их гидрофобность.

4.2.4. Способы осуществления процесса адсорбции

Можно выделить следующие основные способы осуществления процессов адсорбционной очистки:

1. После адсорбции проводят десорбцию и извлекают уловленные компоненты для повторного использования. Таким способом улавливают различные растворители, сероуглерод в производстве искусственных волокон и ряд других примесей.

2. После адсорбции примеси не утилизируют, а подвергают термическому или каталитическому дожиганию. Этот способ применяют для очистки отходящих газов химико-фармацевтических и лакокрасочных предприятий, пищевой промышленности и ряда других производств. Данная разновидность адсорбционной очистки экономически оправдана при низких концентрациях загрязняющих веществ или многокомпонентности загрязнителей.

3. После очистки адсорбент не регенерируют, а подвергают, например, захоронению или сжиганию вместе с прочно хемосорбированным загрязнителем. Этот способ пригоден при использовании дешевых природных адсорбентов.

Наиболее широкое распространение в промышленности имеет периодическая адсорбция. Этот процесс проводится различными способами. Наибольшую известность получил четырехфазный способ: насыщение адсорбента поглощаемым компонентом; десорбция поглощенного компонента из адсорбента; сушка адсорбента, (если в качестве десорбирующего агента используется водяной насыщенный пар); охлаждение адсорбента.

Трехфазный процесс может быть без фазы охлаждения или сушки. По первому варианту адсорбент охлаждается в фазе адсорбции отработавшим воздухом. Фаза сушки может быть исключена, если после десорбции уголь имеет относительно невысокую влажность; полная регенерация достигается за период охлаждения.

По двухфазному способу нагретую примерно до 35-50 °С паровоздушную смесь пропускают через горячий и влажный уголь. Одновременно с поглощением адсорбент подсушивается и охлаждается.

Для десорбции примесей используют нагревание адсорбента, вакуумирование, продувку инертным газом, вытеснение примесей более легко адсорбирующимся веществом, например, водяным паром. В последнее время особое внимание уделяют десорбции примесей путем вакуумирования. При этом часто их удается легко утилизировать.

В некоторых процессах газоочистки со временем происходит накопление нежелательных примесей в адсорбенте, которые приводят к частичной, а чаще всего к полной потере адсорбционной способности поглотителей, т.е. к отравлению адсорбционного пространства адсорбента. В этих случаях прибегают к дополнительным стадиям регенерации, например, к высокотемпературной реактивации инертным газом или перегретым паром, к экстракции различными растворителями и пр.

4.3. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

4.3.1. Основные закономерности каталитических методов

Каталитические процессы очистки газов в отличие от рассмотренных ранее поглотительных методов основываются не на извлечении нежелательных примесей из газовых потоков, а на их превращении в соединения, присутствие которых в газовом потоке допустимо, или в

соединения, последующее извлечение которых осуществляется значительно легче, чем примесей, первоначально присутствующих в газе.

Каталитические методы газоочистки отличаются универсальностью. С их помощью можно освобождать газы от оксидов серы и азота, сероводорода, различных органических соединений, оксида углерода и других токсичных примесей. Каталитические методы позволяют преобразовывать вредные примеси в безвредные, менее вредные и даже полезные. Они дают возможность перерабатывать многокомпонентные газы с малыми начальными концентрациями вредных примесей, добиваться высоких степеней очистки, вести процесс непрерывно, избегать, в большинстве случаев, образования вторичных загрязнителей. Предел чистоты газа, который может быть достигнут, определяется условием химического равновесия протекающей реакции при данных температуре и давлении.

Каталитические методы очистки основаны на взаимодействии удаляемых веществ с одним из компонентов, присутствующим в очищаемом газе, или со специально добавляемым в смесь веществом на твердых катализаторах. К таким методам применимы общие закономерности гетерогенно-каталитических процессов.

Действие катализатора сводится к многократному промежуточному химическому взаимодействию катализатора с реагирующими компонентами, в результате которого образуются промежуточные вещества, распадающиеся в определенных условиях на целевой продукт и регенерированный катализатор. Благодаря такому постадийному пути реакции увеличивается скорость достижения равновесия, термодинамически возможного, но трудно достижимого в отсутствие катализатора.

Скорость каталитических процессов выражают общепринятым для всех химических реакций уравнением:

$$W = K \cdot C_1^a \cdot C_2^b,$$

где W - скорость реакции; C_1, C_2 - концентрации веществ, участвующих в реакции; K - константа скорости реакции; a, b - порядок реакции по соответствующему компоненту.

4.3.2. Требования к катализаторам

Применение каталитических методов чаще всего ограничивается трудностью поиска и приготовления пригодных для продолжительной эксплуатации и достаточно дешевых катализаторов. Гетерогенно-каталитическое превращение газообразных примесей осуществляют в реакторе, загруженном твердым катализатором в виде пористых гра-

нул, колец, шариков или блоков со структурой, близкой к сотовой. Химическое превращение происходит на развитой внутренней поверхности катализаторов, достигающей $10^3 \text{ м}^2/\text{г}$.

В качестве эффективных катализаторов, находящихся применение на практике, служат самые различные вещества - от минералов, которые используются почти без всякой предварительной обработки, и простых массивных металлов до сложных соединений заданного состава и строения. Обычно каталитическую активность проявляют твердые вещества с ионными или металлическими связями, обладающие сильными межзатомными полями. Одно из основных требований, предъявляемых к катализатору - устойчивость его структуры в условиях реакции. Например, металлы не должны в процессе реакции превращаться в неактивные соединения. Промышленные катализаторы, изготавливаемые в виде колец и блоков сотовой структуры, обладают малым гидравлическим сопротивлением и высокой внешней удельной поверхностью.

Современные катализаторы обезвреживания характеризуются высокой активностью и селективностью, механической прочностью и устойчивостью к действию ядов и температур.

Об активности катализатора судят по количеству продукта, получаемого с единицы объема катализатора, или по максимально допустимой объемной скорости, при которой обеспечивается требуемая степень превращения.

Селективность катализатора характеризуется массовым соотношением между целевым и побочным продуктами.

Под прочностью катализатора обычно подразумевают раздавливающее усилие по торцу или по образующей гранулы, отнесенное к единице площади поперечного сечения гранулы.

4.3.3. Методы осуществления каталитических процессов

Наибольшее распространение получили каталитические методы обезвреживания отходящих газов в неподвижном слое катализатора. Можно выделить два принципиально различных метода осуществления процесса газоочистки - в стационарном и в искусственно создаваемом нестационарном режимах.

а) стационарный метод

Приемлемые для практики скорости химических реакций достигаются на большинстве дешевых промышленных катализаторов при $200 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$. После предварительной очистки от пыли (до $20 \text{ мг}/\text{м}^3$) и

различных каталитических ядов (As, Cl₂ и др.) газы обычно имеют значительно более низкую температуру.

Подогрев газов до необходимых температур можно осуществлять за счет ввода горячих дымовых газов или с помощью электроподогревателя. После прохождения слоя катализатора очищенные газы выбрасываются в атмосферу, что требует значительных энергозатрат. Добиться снижения энергозатрат можно, если тепло отходящих газов используют для нагревания газов, поступающих на очистку. Для нагрева служат обычно рекуперативные трубчатые теплообменники.

При определенных условиях, когда концентрация горючих примесей в отходящих газах превышает 4-5 г/м³, осуществление процесса по схеме с теплообменником позволяет обойтись без дополнительных затрат тепла.

В случае протекания обратимых экзотермических реакций для достижения глубокой очистки необходим промежуточный отвод тепла, что значительно усложняет технологическую схему. Переработка газов описанным способом затруднена, если газ подается с переменной нагрузкой и концентрация примесей в нем не постоянна. Наличие внешнего теплообменника повышает параметрическую чувствительность системы и увеличивает опасность перегревов и спекания катализатора даже при небольшом увеличении концентрации примесей и уменьшении расхода газа. Такие аппараты могут эффективно работать только при постоянных концентрациях (расходах) или при использовании совершенных систем автоматического управления процессом. Эти трудности удастся преодолеть, проводя газоочистку в нестационарном режиме.

б) нестационарный метод (реверс-процесс)

Если неподвижный слой катализатора вначале разогреть до температуры, обеспечивающей протекание химической реакции с заметной скоростью, и направить в него реакцию смесь, температура которой недостаточна для осуществления реакции, то через некоторый промежуток времени в слое установится тепловой фронт, движущийся со скоростью в 100 – 1000 раз меньше скорости фильтрации газа через катализатор. Вторая особенность теплового фронта, которая заключается в том, что разность между максимальной и входной температурами может намного превышать перепад температур, обусловленный адиабатическим разогревом при полном превращении исходной смеси, создает возможность технологического применения этого явления.

Принципиальная схема нестационарного способа приведена на рис.4.4, она предусматривает периодическое изменение направления

фильтрации газовой смеси в слое катализатора с помощью клапанов 1 и 2.

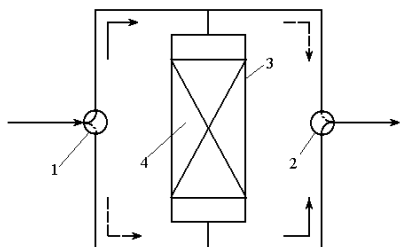


Рис.4.4. Технологическая схема процесса обезвреживания газов в нестационарном режиме

1, 2 -переключающие устройства; 3 - контактный аппарат; 4 - слой катализатора

Процесс протекает следующим образом. Слой катализатора предварительно нагревают до температуры, при которой каталитический процесс протекает с высокой скоростью. После этого в аппарат подают очищаемый газ с низкой температурой, при которой скорость химического превращения пренебрежимо мала. От прямого контакта с твердым материалом газ нагревается, и в слое катализатора

начинают с заметной скоростью идти каталитические реакции. Слой твердого материала (катализатора), отдавая тепло газу, постепенно охлаждается до температуры, равной температуре газа на входе. Поскольку в ходе реакций выделяется тепло, температура в слое может превышать температуру начального разогрева. В реакторе формируется тепловая волна, которая перемещается в направлении фильтрации реакционной смеси, т. е. в направлении выхода из слоя. Периодическое переключение направления подачи газа на противоположное позволяет удерживать тепловую волну в пределах слоя как угодно долго.

4.4. ТЕРМИЧЕСКОЕ ДОЖИГАНИЕ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

Дожигание представляет собой метод обезвреживания газов путем термического окисления различных вредных веществ, главным образом органических, в практически безвредные или менее вредные, преимущественно в СО и Н₂О. Обычные температуры дожигания для большинства соединений лежат в интервале 750-1200 °С. Применение термических методов дожигания позволяет достичь 99 %-ной очистки газов. Небольшие габариты установок, простота их эксплуатации, низкие эксплуатационные затраты даже при высоких концентрациях примесей привели к широкому распространению этого метода.

При рассмотрении возможности и целесообразности термического обезвреживания необходимо учитывать характер образующихся продуктов горения. Продукты сжигания газов, содержащих соединения серы, галогенов, фосфора, могут превосходить по токсичности исходный газовый выброс. В этом случае необходима дополнительная очистка.

Термическое дожигание весьма эффективно при обезвреживании многокомпонентных высококонцентрированных газов, содержащих токсичные вещества в виде твердых включений органического происхождения (сажа, частицы углерода, древесная пыль и т. д.).

Важнейшими факторами, определяющими целесообразность термического обезвреживания, являются затраты энергии (топлива) для обеспечения высоких температур в зоне реакции, калорийность обезвреживаемых примесей, возможность предварительного подогрева очищаемых газов. Повышение концентрации дожигаемых примесей ведет к значительному снижению расходов топлива. В отдельных случаях процесс может протекать в автотермическом режиме, т.е. рабочий режим поддерживается только за счет тепла реакции глубокого окисления вредных примесей и предварительного подогрева исходной смеси отходящими обезвреженными газами.

Существует несколько различных систем термического обезвреживания, отличающихся друг от друга температурой процесса, гидродинамическими условиями в зоне реакции и временем пребывания газов в реакционной зоне.

Различают камерные печи, печи с циклонным движением газов, регенеративные установки термического обезвреживания, аппараты со струйным смешением, системы обезвреживания в технологических аппаратах (например, в котлах).

Камерные печи - одни из первых промышленных аппаратов термоочистки. Обычно рабочее пространство печи делится на две камеры: камеру горения вводимого в систему топлива и камеру смешения, куда вводится очищаемый воздух. Гидродинамические условия в указанных зонах печей существенно отличаются, и поэтому требуется специальное перемешивание потоков. Время пребывания газов в камере смешения составляет 3-5 с, удельный расход тепла на обезвреживание 270-280 ккал/м³ очищаемого газа.

В настоящее время более распространены печи термического обезвреживания с использованием циклонного принципа движения газов. Циклонный принцип обеспечивает интенсивное перемешивание потоков и, как следствие, эффективное дожигание при меньших (0,1 - 0,5 с), чем в камерных печах, временах пребывания газов в реакцион-

ной камере. Такие печи применяют для дожигания газов в производстве битума, синтетических жирных кислот, на нефтеперерабатывающих заводах, в цехах эмалирования проводов электротехнических предприятий. Циклонное движение газов позволяет значительно снизить расходы тепла (до 200 ккал/м³ очищаемого газа) по сравнению с камерным дожиганием.

В отдельную группу аппаратов выделяют установки со струйным смешением компонентов, подлежащих обезвреживанию. Основной элемент конструкции таких аппаратов - горелка со стабилизатором, выполненным в виде тела плохо обтекаемой формы, которое создает высокую турбулентность. Использование таких горелок, устанавливаемых в потоке очищаемого газа, позволило понизить температуру глубокой очистки газов от СО и СН₄ по сравнению с камерными печами на 150 - 200 °С.

В ряде случаев кислородсодержащие выбросы сжигают в топках котельных и других технологических агрегатов, где загрязненный воздух используется в качестве дутьевого. Степень очистки газов таким способом от органических кислот и альдегидов достигает 99 - 100 %. Процессы термического обезвреживания применяют при производстве технического углерода.

Одним из наиболее экономичных и перспективных методов считается термическое обезвреживание с использованием регенеративных теплообменников. Эти аппараты состоят из камеры горения и двух (или более) слоев регенеративной насадки. Периодическое изменение направления движения обезвреживаемых газов через слои насадки, либо вращение слоев насадки при неизменном направлении движения газов обеспечивают регенерацию тепла горячих очищенных газов и нагрев исходного очищаемого газа.

В целом последние годы характеризуются активным развитием термических методов обезвреживания на основе регенеративного принципа теплообмена. В отдельных случаях делают попытки совместить каталитические методы с термическим путем совместного размещения в аппарате, как горелок, так и слоев катализатора глубокого окисления. Термическое дожигание находит применение в самых различных отраслях промышленности. Простые варианты дожигания (например, факельные) используют на металлургических и химических (нефтехимических) предприятиях. Так, термическое дожигание широко применяют для обезвреживания отходящих газов чугунолитейных вагранок. Основным горючим компонентом ваграночных газов является оксид углерода, содержание которого составляет 8 -15 об. %. При

содержании CO от 11 до 15 об. % газа с температурой 300 - 350 °C можно сжигать практически без затрат топлива.

Термическое обезвреживание применяют и для дожигания отходящих газов алюминиевого и электродного производства. Выбросы, образующиеся в этом случае при прокаливании нефтяного кокса, содержат от 12 до 23 об. % газообразных горючих компонентов ($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4$) и около 20 г/м³ коксовой пыли.

Особое значение для химических производств имеет термическое дожигание газов, содержащих хлорорганические соединения. В условиях недостатка кислорода хлорорганические соединения окисляются не до элементарного хлора, а до HCl, который легко можно связать щелочью. Для дожигания хлорированных углеводородов используют также термическое разложение в плазмотронах или дуговых индукционных печах. Чтобы понизить температуру процесса и уменьшить количество образующегося хлора, используют ультрафиолетовое облучение, а также применяют вихревое дожигание.

Иногда для дожигания токсичных примесей газы пропускают над поверхностью расплавленного железа или алюминия. Не исключено, что образующаяся на поверхности металла оксидная пленка играет в этих случаях роль катализатора.

Большое внимание уделяется интенсификации существующих процессов термического дожигания, например, путем термического окисления примесей в кипящем слое жаропрочных частиц или посредством применения электродуговых печей.

4.5. МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ГАЗОВ

Процессы мембранного разделения включают в себя стадии переноса исходной смеси к мембране, проникновения компонентов смеси в мембрану, переноса их через мембрану и последующий отвод разделенных продуктов. На практике применяют металлические мембраны на основе палладия, его сплавов, серебра, рутения, а также синтетические мембраны и мембраны на основе керамики. Синтетические мембраны создаются из полимеров на основе стирола, акрилонитрила, изопрена, силикона и других элементарных составляющих.

Мембранные методы уже хорошо зарекомендовали себя при производстве чистого водорода, извлечении гелия из природного газа, очистке газовых выбросов атомных электростанций.

В последнее время исследованы растворимость и проникновение толуола в полистироле, спиртов, дихлорметана, бензола в поливинил-

пиридине, этилацетата, ацетона, метилхлорида, этанола в нитрате целлюлозы, толуола, ксилола, циклогексана в 1,2-полибутадиене. Как было показано, скорость проникновения паров различных органических веществ через полипропиленовую и тефлоновую пленки в десятки и сотни раз превосходит скорость проникновения воды (толуол/вода = 200 при 60 °С; н-гептан/вода = 360). Это позволяет создавать мембранные системы газоочистки. Например, для извлечения органических растворителей из воздушных выбросов покрасочных камер воздушный поток пропускают через мембранный модуль, материалом для которого служит полидиметилсилоксан на подложке из полисульфона. Пары органических растворителей диффундируют сквозь мембрану, а воздух, «обедненный» растворителем, циркулирует через покрасочную камеру.

Разработаны композиционные мембраны, проницаемость которых для растворителей в 60 - 160 раз больше, чем для азота. Это позволяет обеспечить высокую эффективность мембранных и различных комбинированных способов очистки газов. Так, например, применяют последовательно мембранное разделение и адсорбционное улавливание.

4.6. НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

Если устранение нежелательных примесей в газах происходит в результате осуществления практически необратимой химической реакции, роль которой является определяющей по сравнению с другими процессами, то такие методы очистки будем называть химическими.

Химические методы очистки основаны, прежде всего, на химическом преобразовании токсичных соединений в безвредные (менее токсичные) или на активации химических реакций. Целесообразно отнести к ним и радиационно-химические методы, основанные на использовании ускоренных электронов. В ряде случаев для активации химических реакций полезно вводить в очищаемые газы озон.

Очистка газов от NO_x заключается в восстановлении примесей до N_2 и H_2O . Гомогенное восстановление NO_x аммиаком протекает в основном при 900-1000 °С. При более высоких температурах существенно возрастает скорость окисления аммиака в оксиды азота, что снижает степень очистки.

Под действием потока электронов химические превращения в газах значительно ускоряются. Этот метод пригоден преимущественно для очистки дымовых газов ТЭС от NO_x и SO_2 . Сначала поток дымовых газов очищают от золы. Затем подают аммиак, и газовую смесь

подвергают облучению. В результате из аммиака, оксидов азота и серы образуется сухой порошок – смесь солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$. После отделения солей (например на электрофилтре или рукавном фильтре) газ выбрасывают через дымовую трубу, а смесь солей используют в качестве удобрения. Основными достоинствами метода являются его простота и отсутствие вторичных загрязнителей, включая сточные воды. Обычно достигается степень очистки от NO_x 70-90 %. Разрабатываются различные модификации метода: с рециклом очищенного газа, с облучением газа в две стадии, когда большая часть дозы поглощается на первом этапе. Основным недостатком метода считаются значительные энергетические затраты.

В последнее время появились свидетельства возможности лазерного облучения очищаемых газов. Длину волны при этом выбирают так, чтобы в результате преимущественного поглощения излучения оксидами серы и азота происходила их диссоциация с выделением элементарной серы и азота.

Озонные методы применяют для обезвреживания дымовых газов от оксидов серы и азота и дезодорации газовых выбросов промышленных предприятий. Введение озона ускоряет реакции окисления NO до NO_2 и SO_2 до SO_3 . После образования NO_2 и SO_3 в дымовые газы вводят аммиак и выделяют смесь образовавшихся комплексных удобрений (сульфата и нитрата аммония).

Применение озона для дезодорации газовых выбросов основано на окислительном разложении дурнопахнущих веществ. В одной группе методов озон вводят непосредственно в очищаемые газы, в другой газы промывают предварительно озонированной водой. Применяют также последующее пропускание озонированного газа через слой активированного угля или подачу его на катализатор. При вводе озона и последующем пропускании газа через катализатор температура превращения таких веществ как амины, ацетальдегид, сероводород понижается до 70 – 80 °С. В качестве катализатора используют как $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, так и оксиды меди, кобальта, железа на носителе. Основное применение озонные методы дезодорации находят при очистке газов, которые выделяются при переработке сырья животного происхождения на мясожирокомбинатах.

Химические методы позволяют осуществлять комплексную очистку газов от соединений различных типов. Примером может служить способ одновременной очистки газов от диоксида серы и углеводородов. Для этого газ пропускают через слой горячего известняка при температуре, достаточной для крекинга углеводородов. Одновременно

диоксид серы превращается в сульфид кальция. Регенерацию проводят кислородом, получая элементарную серу.

4.7. БИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Биохимические методы очистки основаны на способности микроорганизмов разрушать и преобразовывать различные соединения. Разложение веществ происходит под действием ферментов, вырабатываемых микроорганизмами в среде очищаемых газов. При частом изменении состава газа микроорганизмы не успевают адаптироваться для выработки новых ферментов и степень разрушения вредных примесей становится неполной. Поэтому биохимические системы более всего пригодны для очистки газов постоянного состава. Биохимическую газоочистку проводят либо в биофильтрах, либо в биоскрубберах.

В биофильтрах очищаемый газ пропускают через слой насадки, орошаемый водой, которая создает влажность, достаточную для поддержания жизнедеятельности микроорганизмов. Поверхность насадки покрыта биологически активной биопленкой (БП) из микроорганизмов. Микроорганизмы БП в процессе своей жизнедеятельности поглощают и разрушают содержащиеся в воздухе вещества, в результате чего происходит рост их массы. Эффективность очистки в значительной мере определяется массопереносом из газовой фазы в БП и равномерным распределением газа в слое насадки. Такого рода фильтры используют, например, для дезодорации воздуха. В этом случае очищаемый газовый поток фильтруется в условиях прямотока с орошаемой жидкостью, содержащей питательные вещества. После фильтра жидкость поступает в отстойники и далее вновь подается на орошение.

В настоящее время биофильтры уже используют достаточно широко для очистки отходящих газов от аммиака, фенола, крезола, формальдегида, органических растворителей покрасочных и сушильных линий, сероводорода, метилмеркаптана и других сероорганических соединений. Степень очистки отходящих газов составляет 95 – 99%. При нормальной эксплуатации после биофильтров наблюдается полная дезодорация дурнопахнущих соединений, например, метилмеркаптана и сероводорода. Гидравлическое сопротивление биофильтров составляет от 250 до 2000 Па, а среднее время контакта 10 – 25 с.

Биоскрубберы – это абсорбционные аппараты, в которых орошающей жидкостью служит водная суспензия активного ила с микроорганизмами. Обычно очищаемый газ подается в скруббер снизу и проходит через насадку в противотоке к орошающему абсорбенту.

Процессы разложения уловленных примесей протекают в реакторе-аэраторе. Для поддержания жизнедеятельности микроорганизмов в систему непрерывно вводят необходимые питательные вещества. Биоскрубберы находят применение для очистки отходящих газов литейных производств, содержащих фенол, формальдегид, аммиак, синильную кислоту и продукты крекинга, а также для очистки газов окрасочных цехов от бутилацетата, ксилола, спиртов.

Суммарное содержание примесей в газах, поступающих на очистку, может составлять 750 – 800 мг/м³. Производительность биоскрубберов достигает 300 тыс. м³/ч, время контакта обычно не превышает 10 с, а гидравлическое сопротивление равно 1000-1500 Па. Степень очистки достигает 75-98 %.

Дальнейшее совершенствование систем биохимической газоочистки связано с интенсификацией процессов разложения уловленных примесей, чему способствует ввод мелкодисперсного активированного угля в орошающую жидкость. В этом случае микроорганизмы оказываются адсорбированными на развитой внутренней поверхности угля. Предпринимаются попытки интенсификации биохимической очистки путем наложения электрических полей на систему, содержащую активированный уголь.

Развитие методов биохимической очистки привело к созданию биофильтров с искусственно сформированной структурой и специально выращиваемой БП. Линейные скорости очищаемых газов в таких системах могут достигать 0,5 – 1,0 м/с, что почти в 80 раз выше, чем при использовании природных материалов. Самые крупные биофильтры такого типа эксплуатируются в Германии (70 тыс. м³/ч). Это направление наиболее применимо для очистки газов с низкой концентрацией примесей. В биоскрубберах широко используют полимерные материалы (полиэтилен, поливинилхлорид). Биологические методы газоочистки рекомендованы для дезодорации отходящих газов ветсанутильзаводов, предприятий пищевой промышленности, станций очистки сточных вод.

4.8. КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Конденсация применяется для удаления примесей из газов путем их охлаждения до температуры меньше точки росы удаляемых веществ. Этот метод наиболее эффективен и чаще всего используется для очистки (утилизации) от углеводородов и других органических соединений, имеющих достаточно высокие температуры кипения при обыч-

ных условиях и присутствующих в газовой фазе в значительных количествах. Удаление таких загрязнителей реализуется в конденсаторах с водяным и воздушным охлаждением. Для более летучих загрязнителей используют двустадийную конденсацию – водяное охлаждение на первой стадии и низкотемпературное захлаживание на второй. Охлаждение до низких температур только с целью удаления загрязнителей не является целесообразным, так как процесс очистки не удастся провести достаточно полно. Так, например, даже при температуре 213 К и атмосферном давлении остаточные концентрации различных растворителей равны; для ацетона - 1775, метанола - 275, толуола - 8, изопропанола - 0,75 мг/м³. В большинстве случаев конденсацию целесообразно рассматривать как предварительную стадию, служащую для выделения ценных растворителей и уменьшения количества загрязнителей при последующей обработке газов.

Конденсацию проводят как при непосредственном контакте, так и путем конденсного охлаждения. В первом случае очищаемый газ непосредственно контактирует с охлажденной жидкостью, во втором - используется поверхностный трубчатый конденсатор. При непосредственном охлаждении большое значение имеет последующее разделение теплоносителя и уловленных примесей. Для этого подбирают такие компоненты, которые при определенных температурах за счет фазовых переходов образуют легко разделяющиеся составляющие. Конденсацию проводят также путем адиабатического расширения газов, подаваемых под давлением на очистку. Для разделения различных примесей, содержащихся в охлаждаемых газах, используют ионизацию и фракционирование в электрическом поле.

Применение методов конденсации осложняется образованием тумана при глубоком охлаждении очищаемого газа. Это происходит, когда скорость теплопередачи значительно превышает скорость массопереноса и основная часть газа охлаждается до температуры значительно ниже точки росы конденсируемых примесей. Для предотвращения туманообразования используют непосредственную конденсацию, так как в этом случае основная масса газа находится в контакте с холодными поверхностями (каплями или пленкой жидкости) и частички конденсата в объеме не образуются.

ГЛАВА 5. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

5.1. АБСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

5.1.1. Абсорбция диоксида углерода водой

Абсорбция диоксида углерода (CO_2) водой имеет промышленное

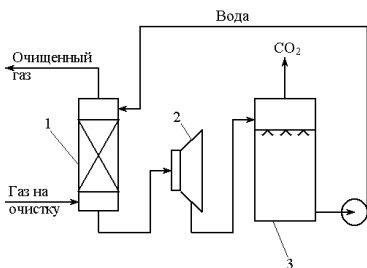


Рис. 5.1. Схема установки для очистки газа от диоксида углерода водой
1 – абсорбер; 2 – рекуперационная турбина; 3 – десорбер

значение для очистки некоторых газов высокого давления, в частности, применяемых для синтеза аммиака. Водная очистка представляет собой типичный процесс физической абсорбции. Основными преимуществами воды как абсорбента для удаления примесей из газа является ее доступность и дешевизна. Применение любого абсорбента, кроме воды, связано с необходимостью создания герметичной системы и рекуперации, т.к. в процессе очистки он улетучивается и отходящие газы загрязняют атмосферу. Воду можно применять в простых скрубберах с меньшей опасностью утечки газа и во многих случаях без рециркуляции со сбросом насыщенного раствора. Часто, чтобы увеличить растворимость CO_2 в воде, процесс проводят при повышенном давлении.

Принципиальная схема процесса приведена на рис. 5.1.

В простейшем варианте установка состоит только из абсорбера 1, работающего при повышенном давлении, десорбера 3, в котором вследствие снижения давления из воды выделяется CO_2 . На схеме показана также рекуперационная турбина 2, позволяющая использовать часть энергии путем снижения давления жидкости и последующего расширения абсорбированного газа.

Такой процесс обычно применяется для очистки газов с парциальным давлением CO_2 более 3,4 атм, так как только при таком давлении достигается эффективная поглотительная емкость воды. Так как газы синтеза аммиака обычно содержат около 25 % CO_2 , этот фактор практически ограничивает применимость процесса системами, избыточное давление абсорбции в которых выше примерно 14 атм.

Основные преимущества водной очистки: простота конструкции установки, отсутствие теплообменников и кипятильников; отсутствие расхода тепла; дешевизна растворителя; отсутствие паров дорогого или токсичного растворителя, переходящего в газовую фазу.

Основные недостатки процесса водной абсорбции: чрезмерно большие потери газа при высоком давлении вследствие значительного

повышения его растворимости; низкая поглотительная емкость воды по CO_2 (8 кг CO_2 на 100 кг воды); значительный расход в связи с этим энергии на перекачку раствора; недостаточная чистота CO_2 .

5.1.2. Очистка газа от диоксида углерода метанолом

Метанол и ряд других органических растворителей являются хорошими поглотителями CO_2 . При понижении температуры абсорбента и повышении давления в системе поглотительная способность резко повышается. На этом свойстве основан процесс “ректизол”. При температуре -60°C и атмосферном давлении (0,1 МПа) растворимость составляет $75 \text{ см}^3/\text{г}$, с увеличением давления до 0,4 МПа она достигает $600 \text{ см}^3/\text{г}$. Растворение протекает со значительным экзотермическим эффектом.

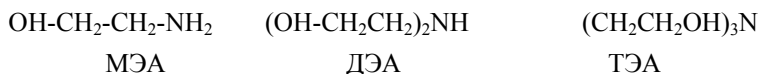
Избирательность метанола в отношении смеси CO_2 -водород в 7 раз выше избирательности воды, поэтому потери водорода в процессе его очистки метанолом значительно ниже, чем при водной очистке.

Схема очистки включает охлаждение газа до -35°C при прямом контакте с хладагентом - 60 % - ным водным раствором метанола; очистку ведут в трехсекционной колонне при температуре $-35 - 60^\circ\text{C}$ и давлении 2 МПа, а десорбцию - путем последовательного снижения давления до 800, 130, 60 и 25 кПа. В результате очистки газа, полученного конверсией оксида углерода (71,5 % H_2 ; 0,8 N_2 , 0,9 % CH_4 ; 2,4 % CO ; 24,4 % CO_2) образуется газ состава 92,8 % H_2 ; 1,1 % CH_4 ; 3,1 % CO ; 2,0 % CO_2 . Полная регенерация метанола достигается его кипячением.

Процесс “ректизол” отличается высокой экономичностью, его основной недостаток заключается в громоздкости аппаратуры. Процесс наиболее целесообразно применять при очистке газа с большим содержанием примесей, например, коксового, а также в тех случаях, когда газ в конечном итоге должен подвергаться глубокому охлаждению.

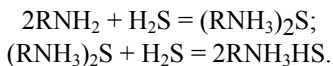
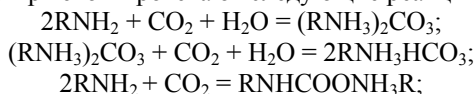
5.1.3. Очистка газов от диоксида углерода растворами этаноламинов

Этаноламинная очистка - наиболее распространенный метод очистки промышленных газов. В качестве поглотителей могут быть применены моно-, ди- и триэаноламины (МЭА, ДЭА, ТЭА):



Каждое из этих соединений содержит, по крайней мере, одну гидроксильную и одну аминогруппу. Присутствие гидроксильной группы снижает давление насыщенных паров и повышает растворимость соединений в воде, а аминогруппа придает водным растворам щелочность, необходимую для абсорбции кислых газов.

Растворы этаноламинов в равной степени поглощают как CO_2 , так и сероводород. При этом протекают следующие реакции:



Как видно из этих уравнений, процесс ведет к образованию химических соединений. Однако эти уравнения можно рассматривать лишь как суммарную схему поглощения CO_2 растворами МЭА, устанавливающую принципиальную возможность получения в качестве конечного продукта как карбоната, так и бикарбоната моноэтаноламмония. Функциональные группы МЭА определяют два пути взаимодействия МЭА с CO_2 , но, как правило, МЭА вступает в реакцию, характерную для аминосоединения.

Выбор рабочего раствора

Для извлечения CO_2 и H_2S обычно применяют растворы МЭА, за исключением случаев, когда желательно применение других аминов, например, если в газе содержатся примеси, вступающие в необратимую реакцию с МЭА; при необходимости избирательной абсорбции одного из кислых компонентов (CO_2 или H_2S) и для снижения потерь паров.

Предпочтительность МЭА вызвана в основном его низкой стоимостью, высокой реакционной способностью, стабильностью, легкостью регенерации. Однако МЭА присущи два важных недостатка: относительно высокое давление паров и способность в условиях работы установок очистки газов вступать в необратимую реакцию с сероокисью углерода COS и сероуглеродом CS_2 - компонентами газа крекинга. Первый из этих недостатков можно устранить простой водной промывкой газа для поглощения паров амина. Из-за второго недостатка применение МЭА ограничивается только очисткой природного и некоторых других газов, не содержащих сероокиси углерода (или сероуглерода). Для нефтезаводских газов, предпочтительно использовать ДЭА. Для избирательной абсорбции сероводорода в присутствии CO_2 можно применять один из третичных аминов.

Концентрация раствора амина может изменяться в широких пределах. Обычно ее выбирают на основании опыта работы и по соображениям борьбы с коррозией. На установках МЭА очистки концентрация раствора лежит в пределах 15-20 %.

Добавление гликоля к раствору, применяемому для очистки газа, заметно изменяет характер процесса. Этот процесс, называемый обычно гликоль-аминовой очисткой, широко используют для очистки природного газа высокого давления. Для этого чаще всего применяют смеси диэтиленгликоля (ДЭГ) и МЭА, содержащие около 5 % воды. Процесс имеет два важных преимущества: происходят одновременная очистка газа и его осушка и снижается расход водяного пара по сравнению с МЭА очисткой. К недостаткам процесса относятся повышенные потери амина из-за его испарения и несколько большая трудность очистки загрязненных растворов.

Варианты технологических схем

На рис. 5.2 показана основная технологическая схема абсорбционной очистки газов раствором алканоламина. Поступающий на очистку газ проходит восходящим потоком через абсорбер навстречу потоку раствора. Насыщенный раствор, выходящий с низа абсорбера, подогревается в теплообменнике регенерированным раствором из отпарной колонны и подается в верх ее. После частичного охлаждения в теплообменнике регенерированный раствор дополнительно охлаждается водой или воздухом и подается в верх абсорбера; этим завершается цикл. Кислый газ из отпарной колонны охлаждается для конденсации большей части содержащихся в нем водяных паров. Этот конденсат непрерывно возвращается обратно в систему, чтобы предотвратить увеличение концентрации раствора амина. Обычно всю эту воду или часть ее подают в верх отпарной колонны несколько выше входа насыщенного раствора для конденсации паров амина из потока кислого газа.

Цикл с разделением потоков раствора

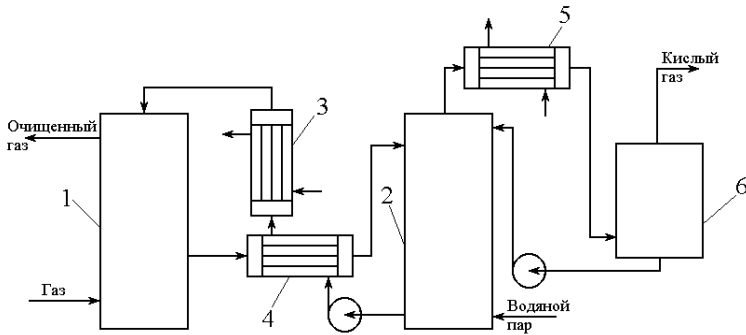


Рис. 5.2. Схема моноэтаноламиновой очистки от диоксида углерода
1 - абсорбер; 2- отпарная колонна, 3 - холодильник; 4,5 - теплообменник; 6 - сепаратор

Этот вариант позволяет снизить расход водяного пара. По данному варианту (рис. 5.3) выходящий с низа абсорбера насыщенный раствор разделяется на два потока: один подается в верх отпарной колонны, второй - посередине ее высоты. Верхний поток движется навстречу парам, поднимающимся из кипятыльника, и выводится из колонны выше точки ввода остальной части насыщенного раствора. Этот раствор регенерирован не полностью; он возвращается обратно в нижнюю секцию абсорбера для поглощения основной массы кислых газов. Часть раствора, поступающего посередине отпарной колонны, проходит через кипятыльник, где почти полностью десорбируются кислые газы. Этот раствор возвращается в верх абсорбера для снижения содержания кислых газов до заданного уровня. При такой схеме количество паров, поднимающихся по колонне, несколько меньше, чем на установках, работающих при обычной схеме, отношение количеств жидкости и паров в обеих секциях отпарной колонны меньше, так как в каждую из них поступает лишь часть общего количества раствора.

Недостатком варианта является увеличение капиталовложений на сооружение установки по сравнению с основной схемой.

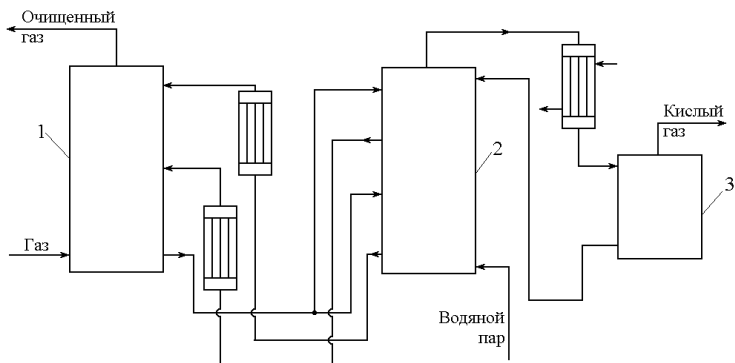


Рис.5.3. Схема моноэтаноламиновой очистки с разделением потоков раствора

1- абсорбер, 2 - отпарная колонна, 3 - сепаратор

5.2. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА АДСОРБЦИЕЙ

Адсорбционный метод применяется для тонкой очистки газов от CO_2 , необходимой в технологических установках с глубоким охлаждением, например, при промывке газа от оксида углерода жидким азотом в производстве аммиака, при разделении воздуха, коксового и др. газов.

Адсорбционный метод для дополнительной тонкой очистки газа можно применять после удаления основного количества CO_2 одним из известных методов.

В качестве адсорбентов могут применяться активированные угли и мелкопористый силикагель различных промышленных марок, а также синтетические цеолиты.

Предложен и экспериментально разработан адсорбционный способ тонкой очистки от CO_2 при низкой температуре. Способ состоит в том, что адсорбция CO_2 производится под давлением при температуре минус 40 - минус 50 °С, а десорбция - потоком инертного газа при низкой температуре и давлении, близком к атмосферному. Проведение адсорбции при пониженной температуре увеличивает поглощательную способность сорбента в несколько раз по сравнению с адсорбцией при обычной температуре. Затраты энергии незначительны и определяются только расходом на покрытие небольших дополнительных потерь хо-

лода и давления. При этом отсутствует постоянный расход какого-либо реагента. Агрегат очистки состоит из двух адсорберов, заполненных активированным углем и работающих поочередно (в одном - адсорбция, в другом - десорбция).

5.2.1. Очистка газов цеолитами

Цеолиты являются эффективными поглотителями CO_2 из различных промышленных газов. Молекулы CO_2 достаточно малы, что позволяет им проникать во внутреннюю структуру большинства цеолитов.

Примером применения цеолитов для одновременной осушки и очистки газов от примесей CO_2 является приготовление экзотермической контролируемой атмосферы (защитного инертного газа в металлургических процессах), получаемой при сгорании природного газа в воздухе. В результате сжигания метана получают азотоводородную смесь, насыщенную парами воды и содержащую до 12 % CO_2 . Удаление примесей производят в установке с адсорберами, заполненными цеолитами. Обычно в этом процессе используют цеолиты марки СаА. Этот тип цеолита, наряду с высокими равновесными и кинетическими показателями, сохраняет свою стабильность при многоцикловой эксплуатации и в слабокислой среде. Характерной чертой этих установок является высокая концентрация извлекаемых примесей.

Схема опытно-промышленной установки, в которой нагрев цеолитов в стадии десорбции производится потоком горячего воздуха, представлена на рис. 5.4. Природный газ сжигается в газогенераторе I с небольшим недостатком воздуха. Продукты неполного сгорания, содержащие CO_2 , после охлаждения в теплообменниках 3 и 4 и выделения влаги поступают в один из адсорберов 5, 6 или 7, заполненных цеолитом марки СаА, где происходит осушка газа и очистка его от CO_2 . Регенерация цеолита производится нагретым в теплообменнике 3 воздухом, подаваемым вентилятором 2. Цеолиты на стадии регенерации нагревают до температуры не ниже 235 °С. Охлаждение их производится чистым газом, циркулирующим через систему и холодильник 8 при помощи газодувки 9, причем в начальный период охлаждения газ после продувки через цеолиты выбрасывается в атмосферу, а затем циркулирует в замкнутом контуре с постоянной подпиткой свежим газом.

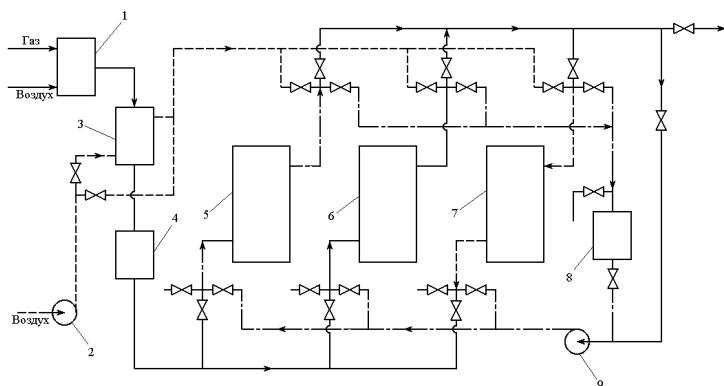


Рис. 5.4. Схема установки для приготовления очищенной экзотермической атмосферы с регенерацией цеолитов горячим воздухом
 1 - газогенератор; 2 - вентилятор; 3 - газовоздушный теплообменник; 4, 8 - водяные холодильники; 5-7 - адсорберы на стадиях охлаждения, очистки и регенерации соответственно; 9 - циркуляционная газодувка

Другим процессом, получившим широкое распространение в промышленности, является подготовка воздуха к низкотемпературному разделению, т.е. осушка с одновременным удалением микропримеси CO_2 .

При помощи цеолитов успешно решается ряд других задач: извлечение CO_2 из природного газа, удаление продуктов жизнедеятельности, в первую очередь влаги и CO_2 , в современных изолированных экологических системах (например, космических кораблях) и т.д.

Системы жизнеобеспечения космических кораблей, включая блоки очистки газов, должна удовлетворять ряду дополнительных требований: отличаться минимальной массой, низким уровнем шума, максимальной надежностью и простотой в эксплуатации, не выделять в пространство замкнутой экологической системы токсических соединений.

Цеолитовые установки удаления CO_2 , выделяемого в пространстве космонавтами, перспективны для полетов средней продолжительности, когда десорбция поглощенного CO_2 может производиться непосредственно в вакуум космического пространства. Для длительных полетов создают системы с замкнутым круговоротом веществ в герметической кабине - использованием всех отходов жизнедеятельности че-

ловека. В этих условиях CO_2 является источником получения кислорода. Одновременно с CO_2 из кабины корабля должны выводиться вредные токсичные примеси: УВ, спирты, кетоны, альдегиды, меркаптаны, органические кислоты. Эта задача решается при помощи активных углей.

ГЛАВА 6. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ОКСИДА УГЛЕРОДА

Оксид углерода (карбоксид) представляет собой высокотоксичный газ. Установлены жесткие предельно допустимые его концентрации: в рабочей зоне - 20 мг/м^3 , в атмосфере (максимально-разовая) - 5 мг/м^3 , среднесуточная - 3 мг/м^3 .

Оксид углерода CO образуется в результате неполного сгорания жидкого, твердого и газообразного топлива. Он входит в состав газов, выделяющихся в процессах выплавки и переработки черных и цветных металлов, выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, газов, образующихся при взрывных работах.

Методы санитарной очистки выбросов от оксида углерода дороги и несовершенны. Это не позволяет подвергать санитарной очистке значительные объемы выбросов, содержащих CO .

Чаще выполняют очистку газов от CO в технологических целях: например, газы, подаваемые на синтез аммиака, должны содержать не более 5-10 промилей CO , который является каталитическим ядом.

6.1. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ОКСИДА УГЛЕРОДА

Каталитическое окисление является наиболее рациональным методом обезвреживания отходящих газов промышленности от оксида углерода. Однако наряду с оксидом углерода в зависимости от условий конкретного производства в газах могут содержаться и другие токсичные компоненты: диоксид серы, оксиды азота, пары различных углеводородов. Кроме того, в них обычно присутствуют диоксид углерода, кислород, азот, пары воды и часто механические примеси в виде различных пылей. Некоторые из этих примесей могут быть ядами для катализаторов.

Процесс очистки газовых смесей с высоким содержанием CO осуществляется с использованием реакции водяного газа (конверсией с водяным паром), проводимой в присутствии окисных железных катализаторов:



Процесс применим для очистки водорода, получаемого конверсией природного газа, кроме того, метод используют для изменения соотношения H_2 : CO в синтез-газе, а также для очистки защитной атмосферы, предназначенной для термообработки металлов.

Промышленный катализатор конверсии имеет форму таблеток размером 6,4×6,4 или 9,6×9,6 мм. Он содержит от 70 до 85 % Fe_2O_3 и 5-15 % промотора Cr_2O_3 . Катализатор относительно устойчив в присутствии сернистых соединений при непродолжительном воздействии капельной влаги; он сохраняет активность вплоть до 600 °С. В случае высоких концентраций CO в исходном газе катализатор в контакторе располагают в несколько слоев, причем необходимо предусмотреть меры для отвода тепла между слоями. Схема процесса представлена на рис. 6.1.

Газовую смесь, образованную в результате конверсии природного

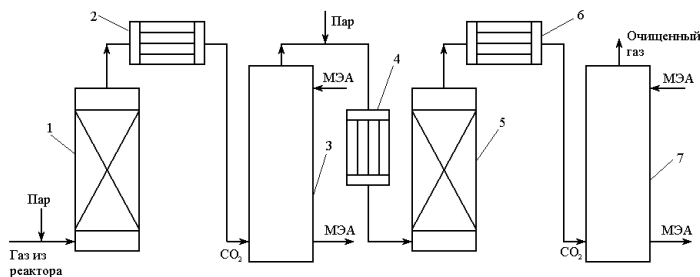


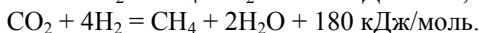
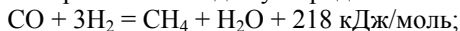
Рис. 6.1. Схема установки для очистки газов от оксида углерода реакцией водяного газа

1 - конвертор CO первой ступени; 2, 6 - холодильники; 3 - абсорбер CO_2 первой ступени; 4 - нагреватель газа; 5 - конвертор CO второй ступени; 7 - абсорбер CO_2 второй ступени

газа с паром и содержащую водород, оксид и диоксид углерода, после выхода из реактора конверсии охлаждают добавкой водяного пара до 370° и пропускают через конвертор первой ступени 1. Здесь в присутствии катализатора 90-95 % CO превращается в CO_2 с образованием эквивалентного количества водорода. Газ охлаждают в водяном холодильнике 2 до 35-40 °С и извлекают из него диоксид углерода этаноламином. Очищенный газ подогревают, добавляют необходимое количество водяного пара, снова подвергают конверсии и очистке от образовавшегося CO_2 . С целью получения водорода повышенной чистоты иногда процесс проводят в три ступени. После третьей ступени газ имеет состав: 99,7 % (об.) H_2 ; 0,02 % CO ; 0,01 % CO_2 ; 0,27 % CH_4 .

Каталитическое гидрирование оксида и диоксида углерода в метан обычно применяется для очистки небольших остаточных количеств этих соединений (не более 2 %) в газовых потоках после удаления основной массы их при помощи других методов. Метод используется особенно часто в тех случаях, когда присутствие метана не ухудшает условий дальнейшей переработки или использования газов. Типичным примером применения этого процесса может быть удаление оксидов углерода из водорода после конверсии CO и абсорбции CO₂ жидкостными процессами. Остаточное содержание оксидов углерода в очищенном газе составляет несколько десятитысячных долей процента. Одновременно происходит удаление свободного кислорода, если он присутствует в газе.

Реакция метанирования оксидов углерода:



Промышленный катализатор содержит 76-78 % NiO и 20-22 % Al₂O₃. Его изготавливают, как и в

предыдущем случае, в виде таблеток. Срок службы катализаторов достигает несколько лет.

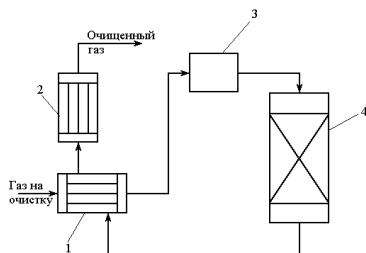


Рис. 6.2. Схема установки для очистки газа метанированием
1 - теплообменник; 2 - холодильник;
3 - печь; 4 - реактор

Схема установки представлена на рис. 6.2.

Газ после колонны этаноламиновой очистки от CO₂ подогревается сначала в теплообменнике теплом продуктов метанирования, а затем до 260-270 °С в печи. Нагретый газ сверху вниз проходит через слой катализатора, охлаждается

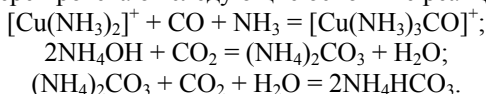
в теплообменнике и в конечном холодильнике, после чего поступает на синтез аммиака или используется для других целей. Вследствие неблагоприятного воздействия высоких температур на равновесие реакции и стабильность работы катализатора режим работы в реакторе регулируют таким образом, чтобы температура газа на выходе из реактора не превышала 440 °С. Процесс отличается высокой экзотермичностью: повышение температуры в реакторе составляет 56 °С на каждый процент карбоксида, содержащийся в газе. Это препятствует использованию данного процесса применительно к газам, содержащим более 2 % кислорода, оксида и диоксида углерода в сумме.

Метанирование проводят в широком интервале давлений - от атмосферного до 80 МПа (800 кгс/см²) и более. Степень очистки увеличивается с повышением давления.

6.2. АБСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ОКСИДА УГЛЕРОДА

В качестве абсорбента для поглощения СО применяют медноаммиачные растворы (МАР). В процессе абсорбции СО под высоким давлением поглощается в противоточном абсорбере раствором комплексного медно-аммиачного соединения. Чаще других используются растворы формиата, карбоната или ацетата меди. Раствор имеет слабощелочной характер, вследствие чего одновременно поглощается и диоксид углерода. Регенерацию проводят нагревом, под действием тепла комплекс разлагается и оксиды углерода полностью выделяются.

В абсорбере протекают следующие основные реакции:



Ионы двухвалентной меди не могут связывать оксид углерода, но их присутствие (до 20 %) необходимо, т.к. они препятствуют выпадению металлической меди:



Степень очистки зависит от парциального давления СО над регенерированным раствором и общего давления газа.

Чтобы улучшить условия очистки, абсорбцию проводят при высоком давлении - 32 МПа и низкой температуре - около 0 °С. Десорбцию ведут при атмосферном давлении и температуре около 60 °С. Более высокие температуры приводят к интенсивному выделению аммиака. Схема установки приведена на рис. 6.3.

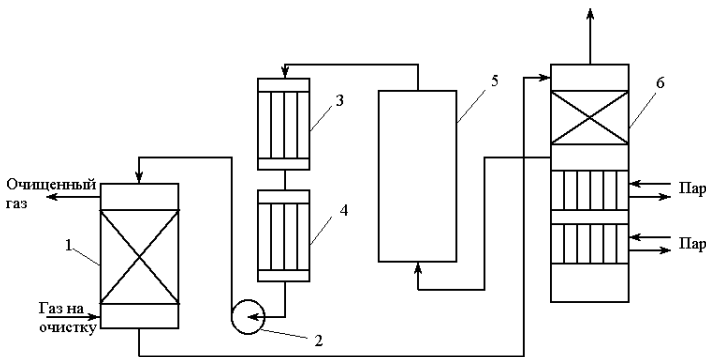


Рис. 6.3. Схема установки медно-аммиачной очистки газов

1 - абсорбер; 2 - насос; 3 - водяной холодильник; 4 - аммиачный холодильник

5 - емкость; 6 - десорбер

Газ из цеха компрессии под давлением 32 МПа поступает в скрубберы, орошаемые МАР.

Состав азотводородной смеси (%): H_2 70; N_2 23-26; CO 3-5; CO_2 1,5-2.

После очистки газ, содержащий не более $40 \text{ см}^3/\text{м}^3$ CO и до $150 \text{ см}^3/\text{м}^3$ CO_2 , подается в скрубберы, орошаемые аммиачной водой (на схеме не показан), где он освобождается от остальной CO_2 , и затем в цех синтеза NH_3 . Регенерацию МАР проводят путем снижения P и нагревания раствора в 6. В результате предварительного дросселирования МАР до 0,8 МПа из него удаляются растворенные H_2 и N_2 . При дальнейшем дросселировании до 0,1 МПа и нагревании раствора до 45-50 °С происходит разложение медноаммиачного комплекса и выделение CO .

Для нагревания отработанного раствора до 60 °С служит отходящий регенерированный раствор, а для окончательного нагрева до 80 °С - пар. Регенерированный раствор охлаждают последовательно поступающим отработанным раствором, оборотной водой в теплообменнике 3 и испаряющимся жидким NH_3 в холодильнике 4, после чего регенерированный раствор при 10 °С направляют на абсорбцию. В случае необходимости проводят окисление Cu^+ продуванием воздуха через регенерированный раствор.

Для разложения углекислого аммония при атмосферном давлении раствор нагревают не выше 80 °С. Поскольку при более высокой температуре медноаммиачный комплекс разлагается, для более полной регенерации вторую ее ступень проводят в вакууме.

Чтобы предупредить выделение металлической меди при регенерации аммиачного раствора формиата или ацетата меди, к нему добавляют свежую муравьиную или уксусную кислоту.

Окончательную очистку водорода, идущего на синтез аммиака, от оксида углерода производят промывкой газа жидким азотом при температуре порядка $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ под давлением 20-25 атм. Этот метод относится к низкотемпературным процессам очистки газов и основан на физической абсорбции CO.

Процесс очистки состоит из трех стадий: предварительного охлаждения и сушки исходных газов; глубокого охлаждения этих газов и частичной конденсации их компонентов; отмывки газов от оксида углерода, метана и кислорода жидким азотом в промывной колонне. Холод, необходимый для создания в установке низких температур, обеспечивается аммиачным холодильным циклом, а также рекуперацией холода обратных потоков азотноводородной фракции и азотного цикла высокого давления.

Характерным для этого процесса является отсутствие стадии десорбции поглощенной примеси из абсорбента: часть испарившегося азота примешивается к водороду и используется в ступени синтеза. Т.к. промывка ведется чистым абсорбентом, то может быть достигнута любая степень очистки.

Особенность процесса такова, что его можно рассматривать не как абсорбцию, а как ректификацию смеси $\text{N}_2 - \text{CO}$ в токе инертного газа - водорода.

Имеются данные о равновесии в тройной системе $\text{H}_2 - \text{N}_2 - \text{CO}$, анализ которых показывает, что H_2 практически не влияет на растворимость CO в жидком азоте. Поэтому расчет процесса можно проводить по данным для двойной смеси. Полученная по этим данным зависимость растворимости CO в жидком азоте от давления CO над раствором описывается законом Генри.

Минимальный расход азота для промывки 150 м^3 газа, содержащего 6 % CO возможен при $P=2-2,6\text{ МПа}$ и равен $12-13\text{ см}^3$.

Температура оказывает очень большое влияние на расход жидкого азота и на высоту колонны.

Расход азота, как и для других процессов физической абсорбции, практически не зависит от концентрации CO и уменьшается почти пропорционально увеличению общего давления.

ГЛАВА 7. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА И СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сероводород (H_2S) и сероорганические соединения ($COС$) образуются при переработке газов, вызывают отравление катализаторов, ухудшение качества продукции, коррозию аппаратуры и загрязнение атмосферы.

В состав органической серы чаще всего входят сероуглерод (CS_2), сероокись углерода (COS), тиофен, меркаптаны и сульфиды.

Проведение глубокой очистки от H_2S и $COС$ рекомендуется на возможно более ранней стадии обработки газа. Выбор способа очистки обусловлен составом и свойствами газов, требованиями к степени очистки.

Очистка газов от H_2S и $COС$ осуществляется в двух направлениях:

1. Санитарная очистка отходящих производственных и вентиляционных газов.

2. Очистка природных, коксовых и других промышленных газов, используемых в качестве сырья для синтеза, а также газов, образующихся на разных ступенях технологической нитки химических и нефтехимических производств. В этом случае решаются параллельно две задачи. С одной стороны, яд для каталитических процессов - H_2S выводится из схемы и, как правило, перерабатывается в товарные продукты: серу, сернистый ангидрид, серную кислоту. С другой стороны, удаление H_2S и $COС$ снижает или даже ликвидирует выброс в атмосферу диоксида серы, образующегося на окислительных стадиях химического процесса.

Все горючие газы, содержащие H_2S , должны подвергаться очистке от него. К таким газам, кроме природного и коксового, относятся все газы нефтепереработки (крекинга, риформинга, гидроочистки и т.д.), генераторный, сланцепереработки.

При выборе метода очистки от H_2S нужно всегда иметь в виду присутствие в газе другого “кислого” компонента - диоксида углерода (CO_2). С технико-экономической точки зрения удалять CO_2 частично или полностью не всегда целесообразно. Но тогда поглотитель H_2S должен обладать высокой избирательностью сорбции основного целевого компонента (H_2S) в присутствии CO_2 .

Требования к степени очистки от H_2S - разные, в зависимости от назначения газа. Для природного и других газов, предназначенных для

транспорта по магистральным газопроводам и для бытовых целей предельно допустимое содержание H_2S составляет $0,02 \text{ г/м}^3$, в газе для производства обычной мартеновской стали допускается $2-3 \text{ г/м}^3$, а для химического синтеза, в зависимости от процесса, от 1 до 50 мг/м^3 .

ПДК рабочей зоны 10 мг/м^3 . Максимальная разовая и среднесуточная ПДК в атмосферном воздухе равны $0,008 \text{ мг/м}^3$.

H_2S , уловленный из газов, в зависимости от метода очистки, выделяется в виде элементарной серы или концентрированного газа, который каталитически перерабатывается в серную кислоту и элементарную серу. По технико-экономическим соображениям H_2S более целесообразно перерабатывать в элементарную серу (ЭС), которая является дефицитным продуктом, примерно одну треть которого получают именно из газа (газовая сера).

Одним из основных методов сероочистки газов, который был описан ранее применительно к технологии очистки газов от диоксида углерода, является этаноламиновый метод. В равной степени, как указывалось, этот метод решает задачу очистки газов от сернистых соединений.

7.1. ФИЗИЧЕСКАЯ АБСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Как было указано ранее, процессы очистки от “кислых” газов, основанные на абсорбции хемосорбентами, и в первую очередь растворами МЭА, имеют принципиальный недостаток, заключающийся в том, что расход тепла на отпарку увеличивается с повышением концентрации “кислых” газов. Растворимость CO_2 и H_2S в этих растворах с ростом парциального давления обычно возрастает медленнее.

В современных схемах синтеза аммиака и ряде других схем газ поступает на очистку под давлением до $2,94 \text{ МПа}$ (30 кгс/см^2). В этих условиях эффективны процессы физической абсорбции органическими растворителями, что позволяет проводить их регенерацию без нагрева путем только снижения парциального давления кислых газов.

«Флюор» - процесс

Фирма “Флюор” разработала промышленный процесс, основанный на применении органических растворителей, имеющих в области высоких температур весьма низкое давление пара. В качестве абсорбентов применяют пропиленкарбонат (запатентованы также триацетат глицерина, бутоксиэтиленгликольацетат и метокситриэтиленгликольацетат).

Основное преимущество «Флюор» - процесса заключается в том, что десорбция кислых газов происходит только за счет снижения давления, поэтому энергия расходуется в основном только на перекачивание абсорбента. Такой способ десорбции может быть осуществлен лишь при достаточно высоком давлении кислых газов в очищаемом газе. Так, при очистке газа, содержащего только CO_2 , процесс экономичен при парциальном давлении CO_2 в исходном газе, превышающем $3,92 \cdot 10^5 - 6,86 \cdot 10^5$ Па (4-7 кгс/см²). При очистке от H_2S , а также при совместной очистке от CO_2 и H_2S «Флюор» - процесс экономичен и при более низких парциальных давлениях.

Технологическая схема процесса по существу не отличается от схемы водной очистки газов от диоксида углерода.

Процесс «Пуризол»

Другим способом физической абсорбции CO_2 и H_2S является процесс «Пуризол», принципиально не отличающийся от «Флюор» – процесса. В качестве абсорбента используется N-метилпирролидон (NMP) - растворитель, нашедший широкое применение для выделения ацетилена из газов окислительного пиролиза метана.

NMP является хорошим абсорбентом при очистке газов от меркаптанов благодаря высокой поглотительной способности и одновременной возможности легкой регенерации (вследствие более резкой зависимости растворимости меркаптанов от температуры).

NMP можно применять для избирательной очистки газов от H_2S , т.к. его растворимость в данном абсорбенте существенно отличается от растворимости CO_2 .

К другим преимуществам NMP следует отнести полное отсутствие агрессивных свойств, нетоксичность и легкую биологическую разлагаемость (в случае попадания в сточные воды).

Недостатком процесса, как и всех процессов физической абсорбции, является то, что при высоком давлении газа в раствор переходят большие количества углеводородных компонентов (метан и пр.), что неизбежно влияет на растворимость H_2S и CO_2 .

В процессе «Пуризол» и других аналогичных процессах часть раствора непрерывно отводят на ректификацию вместе с промывными водами, образующимися при промывке отходящих газовых потоков водой с целью снижения потерь растворителя. Для уменьшения расхода тепла на ректификацию и потерь растворителя, очищаемый газ подвергают предварительной осушке в том же абсорбере.

Процесс «Селексол»

В качестве абсорбента применяют диметиловый эфир полиэтиленгликоля. Для абсорбента характерна высокая селективность при из-

влечении H_2S (растворимость H_2S в 7 раз выше растворимости CO_2). Поглотительная способность растворителя по отношению к органическим сернистым соединениям тоже велика.

Процесс «Сульфинол»

Разработан для очистки природных и нефтяных газов от H_2S и CO_2 . Процесс отличается применением смешанного поглотителя сульфинол, состоящего из алканоламина (в частности диизопропаноламина) и сульфолана (тетрагидротиофендиоксида).

Важным преимуществом процесса является возможность переключения на данный поглотитель действующих установок аминовой очистки.

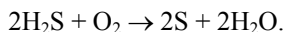
Схема процесса принципиально совпадает с обычной схемой очистки растворами аминов.

Преимуществом процесса является уменьшение интенсивности циркуляции и расхода тепла по сравнению с обычными процессами очистки аминами. Кроме того, сульфинол одновременно с H_2S и CO_2 удаляет низшие меркаптаны и сероокись углерода, содержащиеся во многих природных газах.

Скорость коррозии даже в узлах с наиболее тяжелыми условиями не превышает 0,025 мм в год. Вспенивание поглотителя в абсорбере и регенераторе полностью отсутствует. Тепловая нагрузка при очистке процессом сульфинол меньше, чем при этаноламиновой очистке.

7.2. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА

Химизм удаления H_2S из газов окислительными процессами с получением элементарной серы может быть схематически представлен уравнением:



Однако при обычных температурах скорость этой реакции слишком мала для возможности использовать ее в практическом процессе сероочистки. Проведение процесса при сравнительно высоких температурах предпочтительно в присутствии катализаторов или с применением промежуточных переносчиков кислорода, легко взаимодействующих с сернистыми соединениями при обычных температурах, позволяет достигнуть достаточно высоких скоростей окисления. Такие переносчики кислорода применяются в сухом состоянии или в виде добавок к жидким растворителям и должны практически полностью регенерироваться.

Рассмотрим процессы, основанные на применении регенерируемых жидких окислителей.

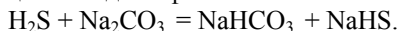
7.2.1. Жидкостные окислительные методы очистки газов от сероводорода

Технологические схемы и аппаратура этих процессов однотипны. Поэтому одна и та же установка без существенных переделок может быть использована для любого окислительного процесса очистки газов от H_2S . Основными элементами такой установки являются скрубберы, орошаемые поглотительным раствором. Из скруббера раствор, поглотивший H_2S , вводится в регенераторы, куда подается сжатый воздух. Выделяющаяся при регенерации элементная сера образует пену, поднимающуюся в верхнюю часть регенератора. Отделенная от раствора серная пена поступает на дальнейшую переработку.

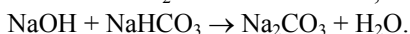
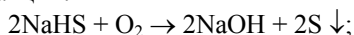
«Сиборд» - процесс

Разработан фирмой «Копперс» и основан на абсорбции H_2S разбавленным раствором карбоната натрия с последующей регенерацией этого раствора воздухом. Это первый регенеративный жидкостный процесс, нашедший широкое применение. Основные преимущества процесса - простота и экономичность. Степень извлечения достигает 95 %.

Циркулирующий раствор содержит 3 % карбоната натрия. Поглощение H_2S происходит вследствие растворения и быстрой реакции с содой, протекающей в жидкой фазе:



Раствор регенерируется в отпарной колонне противоточной отдувкой с сжатым воздухом под невысоким давлением. При этом протекают следующие реакции:



Процесс отличается простотой. На некоторых установках «Сиборд»-процесса имеется только одна высокая колонна, в одной половине которой проводится абсорбция газа, а в другой - десорбция раствора. В других вариантах абсорбер и регенератор представлены двумя колоннами. Вспомогательное оборудование установки состоит из воздуходувки, насоса для раствора и подогревателей воздуха и раствора. Для регенерации раствора требуется значительное количество воздуха; с целью уменьшения расхода колонна должна иметь минимальное гидравлическое сопротивление.

Применение воздуха для регенерации способствует протеканию реакций окисления. Примерно 5 % абсорбированного H_2S окисляется в тиосульфат. В регенерационной колонне тиосульфат не разлагается, и

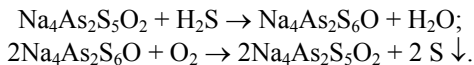
во избежании его накопления раствор приходится периодически заменять.

Мышьяково-содовый процесс

В этом процессе в качестве поглотителя применяют нейтральные или слабощелочные растворы тиоарсената натрия или аммония, т.е. соли пятивалентного мышьяка.

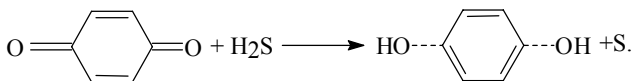
Достоинством метода является селективность поглощения H_2S в присутствии больших количеств CO_2 и обеспечение тонкой очистки газов, требующейся при их использовании для бытовых нужд.

Абсорбцию и регенерацию H_2S проводят при температуре 40°C : абсорбцию - в скрубберах с хордовой насадкой, регенерацию - в полых скрубберах, заполненных раствором, через который продувается воздух. Сера, выделяющаяся при регенерации, флотировается воздухом и стекает в сборники в виде пены. Пена фильтруется на барабанных вакуум-фильтрах и в виде серной пасты поступает в плавильники для производства комовой серы или используется для получения коллоидной серы.

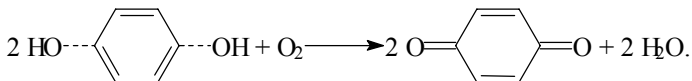


Щелочно-гидрохиноновый метод

По данному методу окисление H_2S до элементарной серы ведут уже на стадии поглощения, причем передатчик кислорода сосредоточен в самом реагенте:



Регенерацию раствора проводят кислородом воздуха:

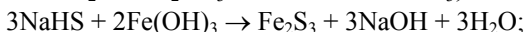
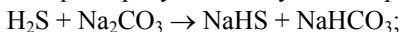


Удачное аппаратное оформление этого процесса позволило решить задачу обезвреживания вентиляционного воздуха, отсасываемого в атмосферу из рабочих помещений производств химических волокон. Специфика газовых выбросов в этой отрасли промышленности связана с необходимостью очищать очень большие объемы газа (до 1 млн. м^3 в час и выше на одном предприятии) при относительно невысокой начальной концентрации H_2S в присутствии другого загрязнителя - сероуглерода, который должен быть уловлен и возвращен в процесс в следующей ступени. При этом должна быть обеспечена очень глубокая очистка: остаточное содержание H_2S не должно превышать 20 мг/м^3 .

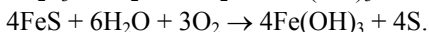
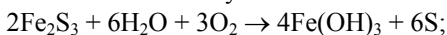
Железо-содовый процесс

Процесс осуществляют на предприятиях химических волокон; он предусматривает применение суспензии гидрата оксида железа в растворе соды, имеющем $\text{pH} = 8,5-9,0$.

Абсорбция H_2S характеризуется следующими реакциями:



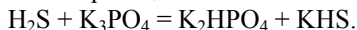
Регенерация поглотительной суспензии описывается реакциями:



При большом начальном содержании H_2S “авторегенерацию” - окисление раствора кислородом воздуха - приходится дополнять регенерацией свежим воздухом, которую проводят в вертикальных полых аппаратах. Одновременно в них происходит флотация серы. Выделившаяся сера, загрязненная гидроксидом железа, отделяется от поглотительной суспензии на центрифугах.

Фосфатный метод

Фосфатный метод очистки газа от H_2S разработан фирмой “Шелл дивелоппмен”. В качестве сорбента в нем используется трикалийфосфат. В абсорбере протекает реакция:



Основные преимущества процесса - нелетучесть активного компонента раствора, его нерастворимость в жидких УВ, инертность по отношению к сероокиси углерода и др. микропримесям, возможность работы при повышенных температурах. Как и в других процессах очистки газов растворами солей щелочных металлов, в фосфатном процессе достигается некоторая избирательность извлечения H_2S в присутствии CO_2 . Такая избирательность обуславливает экономические преимущества фосфатного процесса по сравнению с МЭА очисткой в тех случаях, когда необходимо удалить из газовых потоков H_2S с соотношением $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{S}$ более 4:1 при минимальной степени извлечения CO_2 .

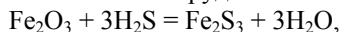
Для очистки газов, не содержащих CO_2 , обычно используют раствор концентрацией 40-50 % K_3PO_4 ; в присутствии CO_2 , чтобы не допустить осаждение бикарбоната, применяют 35 % раствор. Схема процесса в основном аналогична схеме этаноламиновой очистки. Поглотительная способность раствора достигает 0,5-0,7 моль кислых газов на 1 моль соли. Степень очистки газов от H_2S фосфатным методом ниже, чем при использовании этаноламинов: остаточное содержание H_2S около 1,5 г/м³.

7.3. СУХИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

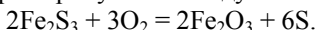
7.3.1. Очистка гидратом оксида железа

Процесс очистки газа поглотителями на основе оксида железа является одним из старейших способов удаления сернистых соединений из промышленных газов и основан на следующих реакциях:

газ пропускают через слой болотной руды:



после чего через аппарат пропускают воздух:



Эти уравнения несколько упрощают действительный механизм процесса; в зависимости от его условий могут протекать многочисленные другие реакции. Механизм реакции зависит от ряда параметров: температуры, влажности и pH очистной массы.

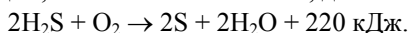
Существует несколько модификаций оксида железа, но лишь две из них, а именно α - и γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ могут применяться для изготовления очистной массы. Обе эти модификации окиси железа легко взаимодействуют с H_2S , причем образующийся сульфид железа легко снова окисляется в активную форму окиси железа. Наиболее удовлетворительно протекает этот цикл в щелочной среде при умеренных температурах (около 38 °С). Важным преимуществом метода является низкое гидравлическое сопротивление аппаратуры.

Серу после полного насыщения руды обычно выжигают с последующей переработкой SO_2 в серную кислоту. Иногда применяют экстракцию серы растворителями, например, сероуглеродом, после чего ее выделяют кристаллизацией или простой отгонкой растворителя. Поглотительную массу обычно применяют в виде зерен размером 6-8 мм. Кроме оксида железа масса содержит 30-50 % влаги.

Аппаратура для проведения процесса проста, но громоздка, требует значительных капитальных затрат, эксплуатация ее затрудняется сложностью выгрузки массы из аппаратов. Наиболее распространена башенная конструкция аппаратов. В каждой башне устанавливаются 10-12 съемных корзин - царг круглой или многоугольной формы. Высота слоя сорбента на царге составляет 0,4 м. Газ проходит через слой сорбента параллельными потоками. Пройдя через слой очистной массы, газ по кольцевому пространству между царгами и корпусом башни направляется к выпускному патрубку аппарата.

7.3.2. Очистка активным углем

Активный уголь не только адсорбирует H_2S из газовой среды, но и катализирует реакцию окисления поглощенного H_2S в адсорбированной фазе кислородом, если он имеется в газе, до элементарной серы:



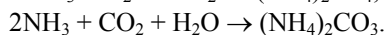
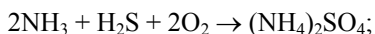
Если очистке подвергают газ, не содержащий кислорода, его добавляют с таким расчетом, чтобы выходящий газ содержал не более 0,1 % O_2 .

Трудность использования активного угля для решения задачи сероочистки заключается в том, что при улавливании H_2S углем в присутствии кислорода основная реакция преобразования адсорбата в элементарную серу сопровождается побочным сильно экзотермическим процессом образования серной кислоты.



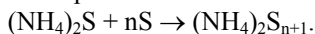
Удельный вес побочной реакции, протекающей в порах активных углей обычных типов, настолько значителен, что при высокой концентрации H_2S в очищаемом воздухе слой угля сильно разогревается и возникает опасность возгорания. Интенсивность образования серной кислоты зависит от содержания в угле тяжелых металлов, в первую очередь железа. При их высоком содержании более одной трети H_2S превращается в серную кислоту.

Образующуюся серную кислоту нейтрализуют газообразным аммиаком, который одновременно ускоряет процесс окисления H_2S , так как, по-видимому, поддерживает необходимую щелочность поверхности активированного угля. Аммиак может вводиться в систему периодически в стадии регенерации (охлаждения) адсорбента или непрерывно примешиваться к очищаемому газу. В этом случае наряду с основной реакцией протекают и побочные с образованием сульфата аммония и углекислого аммония:

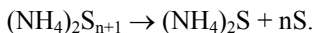


Ввиду высокой экзотермичности процесса окисления верхним пределом концентрации H_2S в очищаемом газе считают 5 г/м³. При более высокой концентрации H_2S температура угля повышается до 70-100 °С.

Для регенерации насыщенного серой угля обычно применяют водный раствор сульфида аммония, который при взаимодействии с серой превращается в многосернистый аммоний:



Отработанный раствор разлагают острым паром с выделением серы чистотой выше 99,9 %:



Сульфид аммония при пропарке разлагается, но выделяющиеся пары аммиака и H_2S конденсируют и возвращают в процесс. Затем уголь промывают водой, в результате чего удаляется большая часть сульфата и карбоната аммония. Остатки углекислого аммония и сульфата аммония отпаривают в течение 6 часов, конденсируют и слабый раствор сульфата аммония возвращают в процесс.

Другим распространенным экстрагентом является ксилол, применение которого основывается на резкой разнице растворимости серы в нем при обычных и повышенных температурах. Экстракцию проводят при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке экстрагента, после чего температуру снижают до $30\text{ }^\circ\text{C}$ и выкристаллизовавшуюся серу отделяют центрифугированием. После экстракции уголь пропаривают для удаления ксилола, промывают водой для удаления гипосульфита и других продуктов реакции, в заключение подвергают вторичной пропарке.

Применение активированного угля имеет существенные преимущества перед очисткой оксидами железа: скорость газа в 10-15 раз выше, соответственно уменьшается объем аппаратуры; уголь можно многократно регенерировать без выгрузки из аппарата; извлекаемая сера представляет собой товарный продукт высокой чистоты.

Недостатком процессов очистки с использованием активированного угля является его быстрая дезактивация вследствие отложения смолы и полимерных материалов на поверхности частиц; перед адсорберами газ необходимо полностью очистить от этих компонентов.

Для интенсификации поглощения H_2S процесс рекомендуется проводить в кипящем слое. При этом в 6-8 раз возрастает пропускная способность очистных аппаратов; процесс становится непрерывным и появляется возможность его автоматизировать; упрощаются коммуникации. Кроме того, облегчается отвод тепла реакции, что позволяет очищать газы с более высоким содержанием H_2S ; отпадает необходимость в предварительной тонкой очистке газа от пыли.

Данный метод очистки путем выбора соответствующих сортов угля на двух последовательных ступенях очистки можно использовать для удаления как H_2S , так и органических сернистых соединений.

7.3.3. Очистка на синтетических цеолитах

Высокая поглощательная способность цеолитов при низких концентрациях адсорбируемого вещества и избирательность по отношению к определенным компонентам дают возможность эффективно использовать их для промышленного разделения, очистки и осушки газо-

вых смесей. В большинстве случаев используется высокая адсорбционная избирательность молекулярных сит по отношению к полярным и ненасыщенным соединениям (воде, CO_2 , H_2S , сернистому ангидриду и меркаптанам).

Цеолиты являются эффективным средством сероочистки газов, не содержащих кислород. Кроме высокой адсорбционной способности по H_2S , цеолиты обладают высокой избирательностью по отношению к H_2S в присутствии CO_2 . При мольном соотношении в газе $\text{H}_2\text{S}:\text{CO}_2 = 1:1$ адсорбированная фаза обогащается H_2S до 90 %.

В процессе одновременной очистки от H_2S и CO_2 происходит практически полное удаление обоих компонентов из газа, затем CO_2 начинает вытесняться из адсорбента H_2S и содержание CO_2 в выходящем потоке газа резко возрастает, причем за счет вытеснения лучше адсорбируемым H_2S концентрация CO_2 даже превосходит его концентрацию в исходном газе. В то же время H_2S продолжает количественно поглощаться вплоть до момента проскока. Так как CO_2 является лишь балластным, а не коррозионным компонентом при транспорте газа, часто эксплуатационные затраты на его удаление превосходят затраты на транспорт. В этом случае целесообразно его не удалять или удалять лишь частично. Изменяя продолжительность адсорбционного процесса, можно получить любую заданную степень извлечения CO_2 .

Установка очистки природного газа от H_2S в стационарном слое синтетических цеолитов (рис. 7.1) состоит из четырех адсорберов. В схеме с открытым циклом сырой природный газ после отделения конденсата в первичном сепараторе 1 и пыли в фильтре 2 последовательно проходит через адсорберы 3 и 4, где очищается от H_2S , и поступает в газопровод. Адсорбер 4 выполняет функции доулавливателя, а затем переключается на функции адсорбера 3, после того как тот переведен на стадию регенерации. Часть очищенного газа отбирают и используют сначала для охлаждения адсорбера 5, а затем после нагрева - для десорбции газов из адсорбента в десорбере 6.

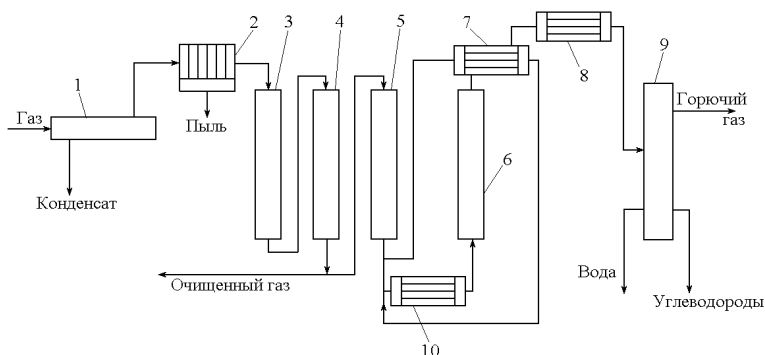


Рис. 7.1. Схема установки для сероочистки природных газов цеолитами
 1,9 - сепараторы; 2 - фильтр; 3-6 - адсорберы на стадиях очистки, доулавливания, охлаждения и регенерации соответственно; 7 - теплообменник; 8 - холодильник; 10 - нагреватель

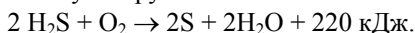
В сепараторе 9 из газа регенерации удаляют воду и жидкие УВ, обычно содержащиеся в природном газе. После этого газ регенерации используют в качестве топлива на местные нужды, например, на установках синтеза аммиака. Таким образом в каждом адсорбере последовательно проводятся регенерация, охлаждение, доулавливание, сероочистка.

Из цеолитов общего назначения наилучшими адсорбционными и эксплуатационными свойствами обладают цеолиты типа СаА. Цеолиты типа NaA отличаются низкой скоростью поглощения и десорбции сернистых соединений. Цеолит NaX катализирует реакцию окисления H_2S с образованием элементарной серы, дезактивирующей адсорбент. Однако это не исключает возможность его применения для сероочистки газов. В случае присутствия в газе кроме H_2S сероорганических соединений, например, меркаптанов, целесообразно применять именно цеолит NaX. В этом случае адсорберы с цеолитом устанавливают после установки очистки аминами, в которых удаляется H_2S .

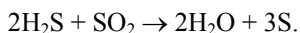
7.4. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СЕРОВОДОРОДА В СЕРУ

Для переработки H_2S , получающегося в результате его десорбции после очистки природного, нефтяного или иного промышленного газа,

используют метод Клауса, заключающийся в окислении H_2S кислородом воздуха в элементарную серу:



В модифицированном варианте схемы (рис.7.2) окисление проводят в две стадии: термической и каталитической. В термической стадии ведут пламенное окисление H_2S со стехиометрическим количеством O_2 при температурах в топке 900-1350 °С. Однако при этом часть H_2S окисляется до SO_2 . В каталитической части идет реакция между H_2S и SO_2 на катализаторе - боксите или активной окиси алюминия при температуре 220-250 °С:



Как правило, каталитический процесс проводят в две стадии, т.к. в результате реакции сильно повышается температура газов. Для увеличения выхода серы после термической и каждой каталитической ступени реакционные газы охлаждают до 140-160 °С и из них выводят образовавшуюся элементарную серу. Подогрев газа перед каталитическими ступенями до 250 °С идет за счет тепла сгорания части H_2S (15 %) в специальной топке. Продукты сгорания примешиваются к реакционному газу.

В случае содержания H_2S в газах менее 30 % переработка его в серу производится без термической ступени, для чего одна треть газов окисляется до SO_2 полностью, а затем после смешения с остальными двумя частями газа перерабатывается на двух каталитических ступенях. Тепло реакции окисления H_2S используют для получения водяного пара, который, как правило, передается на установки извлечения H_2S из горючих газов.

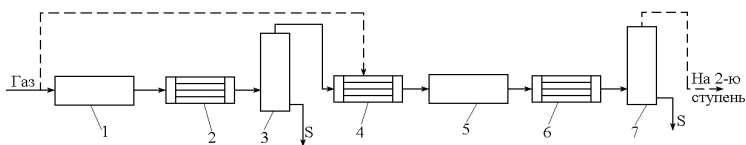


Рис. 7.2. Схема установки для очистки газов от сероводорода методом Клауса

1 - аппарат пламенного окисления; 2,6 - холодильники; 3,7 - сепараторы; 4 - нагреватель; 5 - реактор с бокситом

7.5. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В промышленных газах присутствуют в основном такие сернистые соединения, как сероокись углерода (COS), сероуглерод (CS₂), низкомолекулярные меркаптаны и тиофен. Природный и нефтезаводской газы содержат главным образом меркаптаны, а в некоторых случаях следы сероокиси углерода и тиофена. В каменноугольном и синтез-газах органические сернистые соединения представлены COS, CS₂ и тиофеном. Содержание этих соединений изменяется в широких пределах и зависит от процессов переработки, которым газ предварительно подвергался. Органические сернистые соединения значительно менее реакционноспособны, чем H₂S; поэтому при обычных процессах извлечения H₂S содержание их не снижается или снижается незначительно. Некоторые адсорбционные и окислительные процессы, применяемые для удаления H₂S, позволяют частично удалить и органическую серу, но, как правило, для удаления последних необходимо применять каталитические методы превращения при высоких температурах. При большинстве каталитических процессов удаления органической серы требуется, чтобы поступающий газ практически не содержал H₂S. Однако при применении некоторых катализаторов присутствие сравнительно значительных количеств H₂S не снижает их активности. Такие катализаторы имеют особенно важное экономическое значение при очистке синтез-газов, когда предварительная очистка от H₂S для возможности последующего удаления органических сернистых соединений вызывает необходимость охлаждения и повторного нагрева всего количества газа, поступающего на очистку.

7.5.1. Каталитическое гидрирование сероорганических соединений

Гидрирование применяют в тех случаях, когда в газе присутствуют соединения, недостаточно полно удаляемые с помощью поглотителей. К таким соединениям относятся CS₂, тиофен и дисульфиды. Очистка газов методом гидрирования основана на каталитическом взаимодействии сероорганических соединений (СОС) с водородом или водяным паром. Процесс взаимодействия с водяным паром обычно называют гидролизом, или конверсией СОС.

Гидрирование и гидролиз СОС сводятся к реакциям образования H₂S и соединений, не содержащих серу. Образующийся H₂S удаляют из газа известными методами.

Установлено, что гидрирование тиофенов происходит труднее, чем остальных сернистых соединений, а способность индивидуальных

соединений серы к реакции гидрирования увеличивается в следующей последовательности: тиофен, меркаптаны жирного ряда, CS_2 , меркаптаны бензольного ряда, COS:



Наиболее распространенными катализаторами являются соединения на основе железа, кобальта, никеля, молибдена, меди и цинка. Известны также катализаторы на основе благородных металлов.

Состав катализаторов, их активность и другие свойства определяются содержанием в реакционной смеси сернистых соединений и водорода. Все катализаторы, независимо от их исходного состава, в процессе очистки сульфидируются в результате взаимодействия присутствующих в газе сернистых соединений с компонентами катализатора. При этом образуются сульфиды железа, кобальта, никеля и т.п. Установлено, что активность катализатора зависит от наличия в них сульфидов и растворенной серы.

Методами гидролиза и гидрирования термодинамически возможно осуществить тонкую очистку газов от COS. На практике удается достигнуть 90-99,9 % степени превращения.

Рассмотрим схему очистки природного газа от COS, применяемую в сочетании с адсорбционным методом.

Газ, содержащий до 40 мг/м^3 COS и 20 мг/м^3 H_2S , сжатый до давления $40-45 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ($40-45 \text{ кгс/см}^2$) нагревается до температуры $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в огневом подогревателе, в котором сжигается топливный природный газ. Перед поступлением в подогреватель к газу примешивают водород в виде азот-водородной смеси в количестве до 15 %. В контактном аппарате на алюмокобальтмолибденовом катализаторе при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит превращение COS в H_2S . После аппарата гидрирования газ направляют в адсорбер для очистки от H_2S . Содержание COS после гидрирования не превышает 1 мг/м^3 . Контактный аппарат может быть полочного и радиального типа.

7.5.2. Адсорбционная очистка сероорганических соединений

Кроме каталитического преобразования COS часто применяют адсорбционные методы. Различают чистую адсорбцию, т.е. адсорбцию без химической реакции и хемосорбцию, основанную на непосредственном связывании COS при $200-400 \text{ }^\circ\text{C}$ твердыми поглотителями.

Адсорбция на активированном угле

На применении активированного угля основаны два способа очистки: адсорбционный и окислительный, преимущество которых заключается в том, что для их проведения не требуется подогрев газа.

Адсорбционный способ заключается в обратимой адсорбции сернистых соединений из газа с последующей их десорбцией путем пропускания пара при 120-150 °С. Легче других адсорбируется тиофен, CS_2 , плохо адсорбируются COS , дисульфиды.

Исследованы различные марки активированных углей, как отечественного, так и зарубежного производства. Изучены равновесие и динамика многих адсорбционных процессов.

Высокая степень очистки коксового газа от COS может быть достигнута комбинированием адсорбционного метода с очисткой от COS (например, каталитическим или поглотительным методом).

Преимуществом адсорбционного метода является возможность практически полного удаления тиофена. Одновременно с соединениями серы удаляются остатки тяжелых УВ (нафталина и др.), затрудняющих адсорбцию серосодержащих примесей.

Обработка угля водяным паром при 120-150 °С обеспечивает его регенерацию, однако, от цикла к циклу емкость угля постепенно снижается вследствие накопления на его поверхности продуктов осмоления и полимеризации. В присутствии H_2S в коксовом газе количество недесорбируемых веществ на угле увеличивается, поэтому необходимо предварительная очистка газа от H_2S .

Активированный уголь был применен также для очистки природного и генераторного газов.

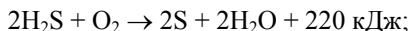
Для удаления меркаптана и COS предложено использовать активированный уголь с добавками металлов (никель, железо) или оксидов металла.

Адсорбция активированным углем находит широкое применение в области очистки отходящих газов вязкозных производств.

Комбинированный метод очистки вентиляционных газов производства химических волокон от H_2S и CS_2

Выбросы CS_2 в атмосферу непосредственно связаны с развитием промышленности химических волокон. Например, комбинат химволокна, выпускающий 50 т кордного, 150 т штапельного и 20 т целлюфанового волокна выбрасывает в атмосферу в сутки 35 млн. m^3 вентвоздуха, который содержит 10 т H_2S и 56 т CS_2 .

Во всех случаях CS_2 улавливают с помощью активного угля. Большую часть H_2S в некоторых схемах удаляют жидкими поглотителями. Трудность использования активного угля для очистки от обоих компонентов долгое время заключалась в том, что при улавливании H_2S углем в присутствии кислорода основная реакция преобразования адсорбата в серу сопровождается сильно экзотермическим процессом образования серной кислоты:



Удельный вес побочных реакции, протекающих в порах активированных углей настолько значителен, что при высокой концентрации H_2S слой угля сильно разогревается и возникает опасность возгорания CS_2 .

Абсорбционная стадия не решает проблему полного извлечения H_2S ; его концентрация в газе после абсорбера 20-50 мг/м³.

Новые технические проекты предусматривают совмещенную очистку H_2S и CS_2 .

Схема совмещенного метода очистки вентвыбросов от H_2S и CS_2 , разработанная западногерманской фирмой Пинч-Бамаг, приведена на рис.7.3.

Воздух, содержащий примеси, с помощью воздуходувки 9 пропускают через один или несколько параллельно включенных адсорберов 8. К воздуху примешивают аммиак. H_2S окисляется в лобовом слое угля, при этом в порах отлагается сера. Одновременно происходит физическая адсорбция CS_2 . Очищенный воздух выбрасывается в атмосферу через трубу. В 1 м³ очищенного воздуха содержится 10-20 мг CS_2 и 1-2 мг H_2S . На стадии очистки концентрацию CS_2 непрерывно измеряют газоанализатором, и в момент "проскока" поток воздуха автоматически переключается на адсорбер с отрегенированным углем, а адсорбер 8 переключается на стадию регенерации.

Смесь CS_2 с воздухом взрывоопасна уже при 80 °С, и поэтому перед десорбцией адсорбер продувают инертным газом до тех пор, пока концентрация кислорода не упадет ниже границы взрываемости CS_2 .

Десорбцию проводят острым паром. Смесь паров CS_2 и воды конденсируют в конденсаторе 11 и дополнительно охлаждают до 25 °С в холодильнике 12. В сепараторе 14 жидкая фаза разделяется ввиду разницы плотностей. Нижний сероуглеродный слой является высококачественным товарным продуктом; воду направляют в канализацию.

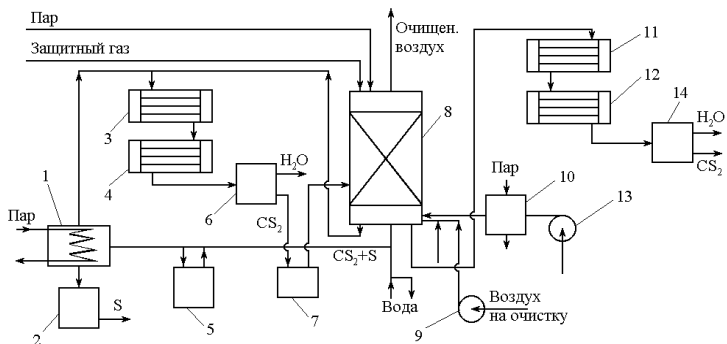


Рис. 7.3. Схема совмещенного метода очистки вентиляционных выбросов от сероводорода и сероуглерода

1 - испаритель сероуглерода; 2,5,7 - емкости; 3,11 - конденсаторы; 4,12 - холодильники; 6,14 - сепараторы; 8 - адсорбер; 9,13 - воздухоподогреватели; 10 - нагреватель

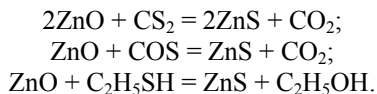
Сушку и охлаждение угля проводят воздухом, подаваемым воздухоподогревкой 13. На стадии сушки воздух подогревают до 120 °С в паровом нагревателе 10. На стадии охлаждения подачу пара в нагреватель прекращают или воздух пропускают по байпасу мимо нагревателя.

Периодически адсорбер отключают от основного рабочего цикла и отмывают сернистые соединения из угля. Сначала водой удаляют аммонийные соли, а затем CS₂ из емкости 7 - элементарную серу. Выходящий из адсорбера CS₂, содержащий растворенную серу, собирают в емкости 5, затем испаряют (1), конденсируют (3), охлаждают (4) и после отделения от воды в сепараторе 6 собирают в емкости 7.

Хемосорбция сероорганических соединений

Хемосорбция основана на непосредственном связывании СОС твердыми поглотителями. Принципиальная схема процесса состоит из двух стадий: нагревания газа и поглощения серы. Тепло газа может быть использовано при его дальнейшей переработке. Для приготовления поглотителей используются оксиды цинка, железа, меди.

Поглощение СОС оксидом цинка описывается следующими реакциями:



Термодинамические расчеты показывают, что реакции поглощения СОС оксидом цинка при 400-450 °С практически необратимы, следовательно, возможна полная очистка газов от этих соединений.

Разработанный на основе оксида цинка поглотитель ГИАП-10 не требует предварительной подготовки (восстановления, активации и др.). На его сероемкость не влияет содержание серы в газе. Полнота

очистки зависит лишь от характера этих соединений. H_2S , COS , CS_2 и меркаптаны полностью удаляются поглотителем ГИАП-10; хуже поглощается тиофен и органические сульфиды. Для протекания процесса очистки не обязательно содержание водорода в газе, при его наличии возможна еще более тонкая очистка за счет гидрирования высших органических соединений серы.

Регенерация поглотителя заключается в окислении сульфида цинка кислородом при 500°C . Сероемкость поглотителя после регенерации снижается на 2-3 %. Степень очистки регенерированным поглотителем такая же, как свежим.

Разработан низкотемпературный поглотитель ГИАП-10-2 на основе оксида цинка с активирующей добавкой оксида меди, что позволяет снизить температуру процесса очистки до 300° . При этом уменьшается возможность зауглероживания поглотителя при очистке газов с повышенным содержанием тяжелых УВ.

Для тонкой очистки водяного газа в качестве поглотителя COS применяют железосодовую массу, приготовленную на основе активной оксида железа с добавлением 30 % соды.

Железосодовая масса поглощает COS , CS_2 , меркаптаны (тиофен не поглощается). При этом образуются сульфаты, сульфиды и элементная сера, одновременно выделяется углерод.

Учитывая малую сероемкость и невозможность регенерации поглотителя, этот метод целесообразно применять для очистки газов с невысоким содержанием органической серы.

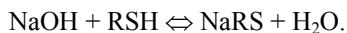
7.5.3. Абсорбционные методы очистки сероорганических соединений

В ранее рассмотренных процессах физической абсорбции (способы “Пуризол”, “Селексол”, “Ректизол”), а также совместно химическими и физическими абсорбентами (процесс “Сульфинол”) предусмотрена комплексная очистка от сероводорода, диоксида углерода и сероорганических соединений.

Рассмотрим некоторые процессы абсорбционной очистки газов от сероорганических соединений.

Щелочная очистка от меркаптанов

Очистка от меркаптанов водным раствором щелочей основана на реакции:



При длительном контакте со щелочью, особенно в присутствии кислорода и CO_2 , образуются и другие продукты. Например, меркапта-

ны могут окисляться до дисульфидов и полисульфидов, плохо растворимых в щелочи:



При дальнейшем окислении меркаптанов образуются сульфокислоты $\text{R-O}_2\text{S-OH}$.

В присутствии CO_2 при нагревании могут образовываться тиокарбоновые кислоты O=RC-SH .

Низшие меркаптаны хорошо растворяются в щелочи, но с увеличением их молекулярного веса растворимость уменьшается.

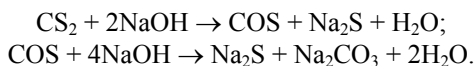
Технологическая схема щелочной очистки от меркаптана в основном не отличается от схемы МЭА очистки от CO_2 .

Десорбция этилмеркаптана обеспечивается отдувкой паром при кипячении или каким-либо газом при нагревании, а также воздухом без дополнительного нагрева. Регенерация сорбента выполняется в насадочных башнях или тарельчатых аппаратах.

При правильном выборе аппарата процесс щелочной очистки экономичен. Однако, если концентрация CO_2 в газе выше 0,1-0,3 %, чрезмерно возрастает расход щелочи. Для больших концентраций CO_2 рекомендуется двухступенчатая схема: первая ступень - МЭА очистка, вторая - щелочное поглощение меркаптана. В этом случае расход соды не превышает 0,16 кг на 1000 м^3 природного газа.

Процесс эффективен также при тонкой очистке других газов, например, коксового.

Известен также процесс абсорбции COS и CS_2 щелочным раствором:



Реакции необратимы, но протекают медленно, поэтому в отличие от меркаптанов для увеличения скорости реакции процесс необходимо вести при температуре 60-80 °С.

Таким образом, при наличии в газе разнообразных сернистых соединений, необходима двухступенчатая - холодная и горячая очистка.

Недостатком процесса является невозможность удаления дисульфидов и тиофена.

ГЛАВА 8. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА

Оксиды азота являются одними из основных загрязнителей атмосферы. Следует знать, что азот с кислородом образует следующие соединения: N_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_3 , N_2O_5 .

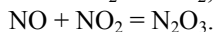
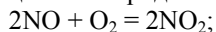
Источниками оксидов азота, поступающих в атмосферу, служат газы, образующиеся при сжигании топлив в стационарных установках; выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания; отходящие газы производства азотной кислоты; газы, образующиеся при получении катализаторов и различных солей, а также при травлении металлов и проведении ряда других процессов.

Из общего количества оксидов азота, выбрасываемых в атмосферу, в настоящее время около 60 % приходится на долю стационарных установок сжигания топлив, до 39 % на долю автотранспорта и до 2 % - на долю отходящих газов химических производств.

Существующие методы уменьшения концентрации оксидов азота в отходящих газах промышленных предприятий подразделяются на первичные и вторичные. Первичные методы снижения образования оксидов азота – совершенствование технологий, при осуществлении которых происходит эмиссия загрязнителей в окружающую среду. В энергетике, например, - это рециркуляция дымовых газов, улучшение конструкций горелок, регулирование температуры дутья. Ко вторичным относятся методы удаления оксидов азота из отходящих газов (дымовых, выхлопных, вентиляционных).

8.1. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

Оксид азота NO является несолеобразующим, индифферентным соединением и трудно вступает в реакцию с большинством известных поглотителей. Для более полного извлечения оксидов азота из газовых смесей производят предварительное окисление NO в NO₂ и N₂O₃. В промышленности используется метод гомогенного окисления NO в NO₂ в газовой фазе с помощью кислорода:



При низких концентрациях NO (в нитрозных газах производства разбавленной азотной кислоты) скорость окисления оксида азота в газовой фазе очень мала. Это приводит к необходимости установки громоздких и дорогостоящих окислительных объемов. С целью интенсификации процессов в нитрозный газ добавляют кислород до его содержания 8-10 %. Причем большая часть кислорода, не вступив в реакцию, выбрасывается в атмосферу. Остаточное содержание оксидов азота при абсорбционных методах очистки газов составляет 0,05 %. Дальнейшая интенсификация процесса окисления возможна за счет увели-

чения скорости окисления NO в жидкой фазе, либо в присутствии катализаторов.

8.1.1. Окисление оксида азота газообразным кислородом в жидкой фазе

Показано, что в процессе абсорбции оксидов азота различными поглотителями происходит окисление оксида азота не только в газовой фазе, но и в жидкой. Это дает большие преимущества, т.к. количество жидкой фазы в процессе массопередачи гораздо меньше газовой, в связи с чем технологические операции с жидкостью можно проводить в значительно меньших реакционных объемах.

Разработан метод очистки газов от оксидов азота, в основу которого положен принцип окисления оксида азота в жидкой фазе.

Одним из поглотителей оксидов азота является вода. Процесс абсорбции оксидов азота водой связан с образованием азотной кислоты. Степень абсорбции оксидов азота водой зависит от типа применяемого аппарата и колеблется в пределах 40-80 %.

Основным видом аппаратуры для поглощения оксидов азота являются абсорбционные насадочные колонны, аппараты с ситчатыми тарелками с пенным контактом фаз, аппараты барботажного типа, механические абсорберы с низко- и высокотемпературными режимами, распылительные аппараты типа труб Вентури и аппараты с различными механическими распылителями. Наиболее широкое применение получил агрегат из двух колонн.

Отличительной особенностью агрегата является то, что параллельно с основной абсорбционной ситчатой колонной устанавливается

дополнительная колонна малого диаметра, имеющая такое же количество тарелок, как и основная колонна (рис. 8.1).

Конденсат, предназначенный для абсорбции оксидов азота, предварительно поступает на верхнюю тарелку вспомогательной колонны. Здесь он насыщается кислородом, циркулирующим в замкнутом цикле вспомога-

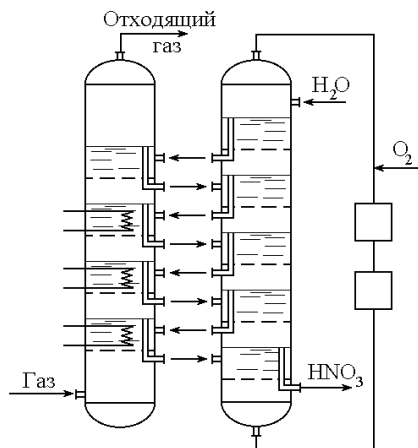
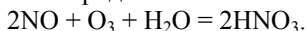


Рис. 8.1. Окисление оксидов азота в жидкой фазе

тельной колонны. Насыщенный кислородом конденсат поступает на верхнюю тарелку основной колонны. Здесь он абсорбирует из разных газов оксиды азота, после чего через сливной порог вновь ступает на вторую (сверху) тарелку вспомогательной колонны. На этой тарелке конденсат вновь насыщается кислородом, и цикл повторяется снова на всех тарелках колонны. Так как кислота, поступающая с тарелок вспомогательной колонны на тарелки основной колонны, насыщена кислородом, то на них интенсивно протекает реакция окисления оксида азота в жидкой фазе. Окисление NO в газообразной фазе осуществляется параллельно в межтарельчатом пространстве основной колонны. В связи с этим полнота абсорбции оксидов азота увеличивается.

В таких системах кислород циркулирует в замкнутом контуре дополнительной колонны и расходуется только на окисление NO. Если в циркулирующий кислород добавить 2-3 % азота, то концентрация HNO_3 может быть увеличена до 60-65 %.

При окислении NO в жидкой фазе является перспективным использование озона. В этом случае в реакции окисления полезно используются все три атома кислорода:



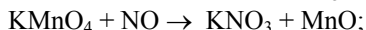
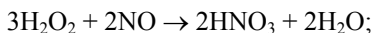
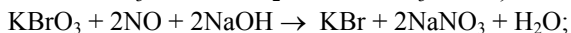
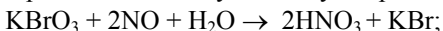
Расход окислителя невелик, так как он циркулирует в системе.

8.1.2. Окисление и абсорбция оксидов азота жидкими окислителями

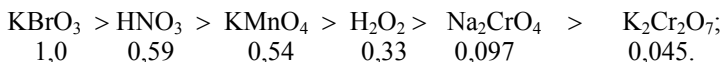
Процесс окисления NO в жидкой фазе лимитируется диффузией кислорода в раствор, которая протекает очень медленно. Скорость диффузии газообразных окислителей в жидкую фазу зависит от многих факторов: температуры, давления, концентрации компонентов, турбулентности потоков и т.д. Чтобы увеличить скорость окисления NO в жидкой фазе, необходимо воздействовать на систему изменением одного или нескольких перечисленных параметров. Кроме рассмотренных способов, скорость реакции можно увеличить, если ее проводить в жидкой фазе с помощью жидких окислителей. В этом случае окислители находятся в растворенном состоянии, и скорость реакции гомогенного окисления NO в жидкой фазе не будет зависеть от скорости диффузии окислителей в раствор. Таким образом устраняется наиболее медленная стадия процесса.

Известен ряд жидких окислителей, превосходящих по своей активности кислород. К ним относятся водные растворы H_2O_2 , KMnO_4 , KBrO_3 , Na_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 и т.д.

Взаимодействие NO с жидкими окислителями в зависимости от условий реакции протекает по следующим суммарным уравнениям:



На основании экспериментальных данных установлен ряд активности:



Таким образом, окислительная способность различных окислителей значительно отличается и многие из них для практических целей не используются.

8.2. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА

Наиболее эффективным способом обезвреживания нитрозных газов производства разбавленной азотной кислоты является каталитическое восстановление оксидов азота до элементного азота. Процесс восстановления протекает на поверхности катализатора в присутствии газа - восстановителя. Катализаторами служат сплавы из металлов платиновой группы: палладий, рутений, платина, родий, либо более дешевые составы, содержащие никель, хром, медь, цинк, ванадий, церий и др. элементы.

Эффективность процесса каталитического восстановления оксидов азота определяется прежде всего активностью применяемого катализатора. Наиболее высокой каталитической активностью обладают катализаторы на основе платины, радия и палладия, содержание которых в катализаторах колеблется в пределах 0,1-2 % (масс.). Эти катализаторы обеспечивают высокую степень очистки газа - остаточное содержание оксидов азота в газе не превышает $5 \cdot 10^{-4}$ % (при объемных скоростях от 20000 до 120000 ч⁻¹).

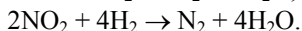
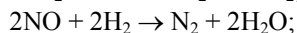
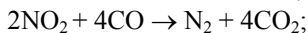
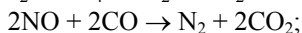
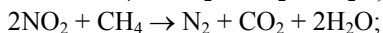
В качестве носителей для катализаторов используют оксид алюминия, керамику, силикагель, металлическую ленту и др. материалы.

В зависимости от характера восстановителя катиалитические методы могут быть по отношению к оксидам азота селективными и неселективными. В последнем случае в качестве восстановителей могут быть использованы метан, карбоксид, водород, природный газ, пары

керосина, нефтяной и коксовый газ, азотоводородная смесь. Любой из этих газов, равно как и нитрозный газ, не должен содержать примесей сернистых соединений, вызывающих отравление катализаторов.

При применении в качестве восстановителя аммиака протекает процесс селективного каталитического восстановления оксидов азота в отходящих газах. Аммиак реагирует только с оксидами азота, восстанавливая их до безвредных веществ и не взаимодействует при этом с кислородом, в связи с чем аммиак расходуют в количествах, эквивалентных содержанию в обезвреживаемых газах оксидов азота. При этом поддерживается температура в пределах 200-300 °С.

Восстановление оксидов азота протекает по схеме (все эти процессы экзотермичны):



Каталитическое восстановление оксидов азота начинается при температуре 149 °С в случае применения водорода в качестве восстановителя и 339 °С при использовании метана. Поэтому хвостовые газы, имеющие обычно температуру 30-35 °С, необходимо предварительно подогреть. Подогрев и восстановление оксидов азота происходит путем смешения хвостовых газов с газом-восстановителем и сжигания полученной смеси над слоем катализатора. Необходимо избегать перегрева в процессе сжигания топлива. Температура в зоне реакции не должна превышать 800-900 °С. В связи с этим количество кислорода в газовой смеси и сжигаемого топлива также лимитируется температурой, которую может выдержать катализатор.

На практике целесообразно применять катализаторы и газы-восстановители с более низкой температурой зажигания. Это позволяет увеличить содержание кислорода в исходной газовой смеси и вести процесс разложения в одну стадию.

Катализаторы на основе драгоценных металлов очень дороги, поэтому ведутся изыскания катализаторов, не содержащих благородных металлов. Такие катализаторы, как правило, менее активны, однако целесообразность их использования диктуется широкой доступностью и низкой стоимостью.

Большое значение имеет выбор носителя, который определяет механическую прочность, термостойкость, гидравлическое сопротивление и в значительной мере активность катализатора. В последнее

время за рубежом находят применение катализаторы, выполненные на носителе в виде сот, изготовленном из керамической массы. Такие катализаторы обладают повышенной термостойкостью, малым гидравлическим сопротивлением и большой удельной поверхностью. Допустимая объемная скорость для таких катализаторов достигает $1 \cdot 10^6 \text{ ч}^{-1}$.

Контактные аппараты для восстановления оксидов азота работают под давлением 0,1-0,8 МПа ($1-8 \text{ кгс/см}^2$). Выбор конструкции аппарата зависит от заданного температурного режима, содержания кислорода и оксидов азота в газе, вида топлива. Для меньшего износа катализатора ввод газа осуществляется в верхней части аппарата, что исключает пульсацию слоя. Во избежание плохого перемешивания газа и топлива, которое приводит к местному перегреву, оплавлению и растрескиванию катализатора, горючее впрыскивается в газ. Обязательным условием нормальной работы катализаторов является отсутствие в газе примесей сернистых соединений, которые отравляют катализатор.

В нашей стране применение каталитического метода восстановления оксидов азота осуществлено на нескольких системах получения разбавленной азотной кислоты под давлением 3,5 и 7 атм. В схемах используются отечественные марки катализаторов на основе палладированной окиси алюминия.

Схема каталитической очистки газов приведена на рис. 8.2.

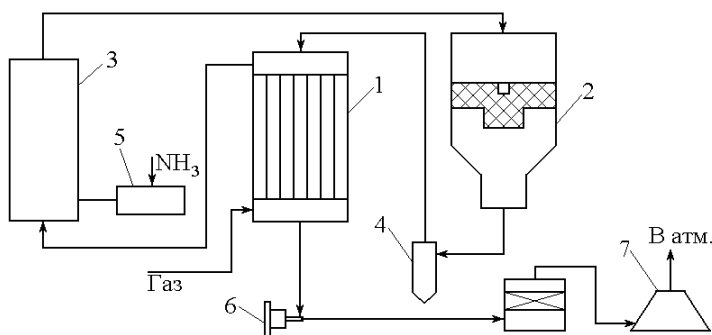
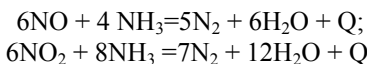


Рис. 8.2. Схема каталитической очистки отходящих нитрозных газов производства разбавленной азотной кислоты

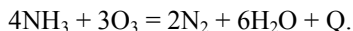
1 - подогреватель; 2 - реактор; 3 - смеситель; 4 - циклон; 5 - испаритель; 6 - турбокомпрессор, 7 - реактор конверсии СО

Хвостовые нитрозные газы, содержащие 0,2 % оксидов азота, 3 % кислорода, 2 % воды (остальное составляет азот), проходят подогрева-

тель хвостовых газов 1, при этом их температура повышается до 260-280 °С за счет тепла отходящих газов. Перед поступлением в реактор 2 добавляют аммиак из испарителя 5 в смеситель 3. Хвостовой газ в смеси с аммиаком входит в реактор, внутри которого установлена катализаторная корзина. На катализаторе происходит разложение оксидов азота. Температура газовой смеси за счет тепла реакции повышается до 800 °С.



Очищенный от оксидов азота (0,005 %), но содержащий оксид углерода газ при температуре 800 °С проходит теплообменник 3 и циклон 4 (температура газа при этом снижается до 450-520°). Для более полного протекания реакций содержание NH_3 должно превышать стехиометрическую норму на 20-30 %. Избыток NH_3 окисляется кислородом по реакции:



Затем газ проходит межтрубное пространство подогревателя хвостовых газов 1, нагревая хвостовой неочищенный газ до температуры контактирования, и направляется в турбину воздушного турбокомпрессора 6, где рекуперируется энергия газа. Так как в газе содержится 0,20-0,5 % оксида углерода, его следует очищать от CO .

При температуре 170-180 °С очищенный от NO газ поступает в реактор 7 низкотемпературной конверсии CO .

Метод обеспечивает степень очистки нитрозных газов не менее 99%.

К недостаткам каталитических методов очистки газов от оксидов азота следует отнести дороговизну и дефицитность используемых катализаторов. Кроме того, каталитические методы восстановления приемлемы для систем, в отходящих газах которых содержится не более 0,5 % оксидов азота, а содержание кислорода не превышает 4-5 % и отсутствуют соединения серы. Каталитические методы очистки не позволяют утилизировать оксиды азота, что приводит к потере ценного химического сырья.

8.2.1. Термические методы разложения

Восстановление оксидов азота возможно без катализаторов под действием высоких температур в присутствии восстановителей.

Полное разложение оксидов азота происходит при температуре 6000-1000 °С.

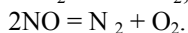
Разложение оксидов азота по схеме $2\text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2$ можно сдвинуть в правую сторону, если связывать образующийся кислород.

Для этой цели используют газообразные, жидкие и твердые восстановители. Из газообразных восстановителей изучено влияние на скорость процесса природного газа, водорода, оксида углерода. Из жидких - керосин и бензин. В качестве твердых восстановителей - кокс, графит, уголь.

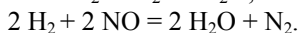
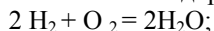
Разложение оксидов азота в потоке низкотемпературной плазмы

Жидкие и газообразные восстановители вводились в реакционную зону плазмотрона при температуре 2000 °С.

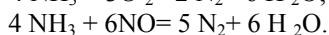
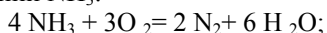
На первой стадии разложения оксидов азота, независимо от рода восстановителя, протекают реакции:



Вторая стадия при использовании водорода:



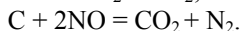
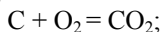
При использовании NH_3 :



Если без восстановителей степень разложения 5%-го нитрозного газа 46 %, то в присутствии водорода - до 90 %, аммиака - до 93 %.

Остаточное содержание NO в процессе очистки - 0,05 - 0,1 %, поэтому метод применим для систем, выбрасываемых в атмосферу не более 10000-20000 м³/ч газа. При больших объемах он не обеспечивает нормативных показателей. Аналогичные результаты получаются при использовании жидких восстановителей.

Иначе ведут себя твердые восстановители:



Процесс разложения на коксе начинается при температуре 500 °С, при 1000 °С степень разложения 100 %.

Разложение оксидов азота в термическом реакторе

Процесс разложения оксидов азота можно вести эффективно при температуре 900-1100 °С. Для нагрева газа до таких температур можно использовать обычное энергетическое сырье (природный газ).

На этой основе разработан комбинированный метод санитарной очистки газов, суть которого состоит в следующем: на первой стадии происходит нагрев газа в реакторе до температуры 900-1000 °С за счет сжигания природного топлива. При этом происходит разложение ос-

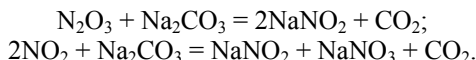
нового количества оксидов азота и связывание кислорода. На второй стадии остатки оксидов азота полностью восстанавливаются по действием твердого восстановителя - кокса. Метод предусматривает утилизацию тепла, что повышает его ТЭП. В результате степень термического разложения оксидов азота достигает 99,5 %, а остаточное содержание NO в газе 0,01 %. Это позволяет применить метод очистки для систем с большим объемом выбрасываемых газов (до 60 тыс. м³/ч).

8.3. ПОГЛОЩЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА ЩЕЛОЧНЫМИ И СЕЛЕКТИВНЫМИ СОРБЕНТАМИ

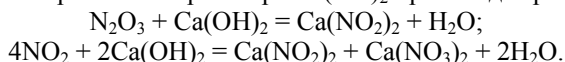
Щелочные поглотители

Щелочными растворами поглощаются высшие оксиды азота - N₂O₃, NO, N₂O₅. Оксид азота NO следует предварительно окислять до NO₂ не менее чем на 50 %. В роли поглотителей выступают растворы гидроокиси натрия, карбоната натрия, гидроокиси калия, гидроокиси кальция, гидроокиси аммония, карбоната магния и др. Наиболее широкое распространение получили растворы карбоната натрия и гидроокиси кальция Ca(OH)₂.

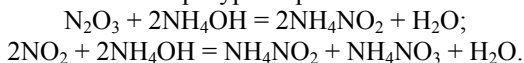
При поглощении оксидов азота раствором Na₂CO₃ протекают реакции:



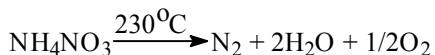
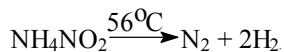
В случае применения раствора Ca(OH)₂ происходят реакции:



При поглощении оксидов азота раствором аммиака образуются соединения с низкими температурами разложения:



Нитрит аммония неустойчив и при температуре выше 56 °С полностью разлагается на азот и воду:



Основная часть оксидов азота связывается в нитрит аммония, к тому же взаимодействие оксидов азота с аммиаком и разложение нитритов и нитратов сопровождается выделением значительного количе-

ства тепла, что снижает расход энергии на поддержание температуры в реакторе. При определенной концентрации оксидов азота в газе процесс может протекать автотермично без подвода тепла извне.

Преимущество этого метода состоит в том, что благодаря низким температурам процесс взаимодействия аммиака с оксидами азота протекает избирательно, без вовлечения в реакцию кислорода, на что потребовалось бы вводить дополнительное количество газа-восстановителя. Этот простой и дешевый метод применим для систем с большим объемом выбрасываемых газов и низким содержанием в них оксидов азота.

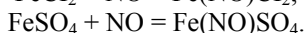
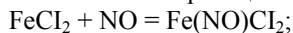
Аналогично протекают процессы взаимодействия оксидов азота с другими щелочными компонентами.

Для поглощения оксидов азота абсорбционными методами наибольшее распространение в промышленных условиях получили абсорбционные башни - вертикальные цилиндрические аппараты. Менее распространены барботажные абсорберы и полые башни.

Для поглощения оксидов азота суспензиями $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ рекомендуются механические абсорберы с высокотурбулентным режимом. По оси абсорбера расположен вал с четырьмя перфорированными дисками. Скорость абсорбции $\text{NO} + \text{NO}_2$ непрерывно возрастает с увеличением окружной скорости дисков. Это дает возможность интенсифицировать процесс поглощения оксидов азота растворами и суспензиями щелочей.

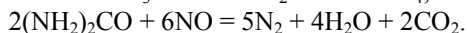
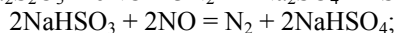
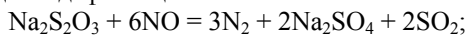
Селективные абсорбенты

В зависимости от производственных условий, характеристики газовой смеси и поставленной задачи можно рекомендовать различные селективные поглотители. Так, для очистки газов (кислород отсутствует) с преимущественным содержанием оксида азота служат растворы сульфата и хлорида закиси железа, тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и др. В первом и втором случаях имеют место реакции:



При нагреве до 95-100 °С комплекс $\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$ распадается и NO выделяется в чистом виде, а восстановленный раствор вновь возвращается в производство.

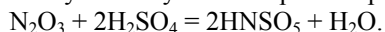
Применение растворов восстановителей NaHSO_3 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ приводит к дефликсации азота:



Реакции приемлемы для газов с малой степенью окисленности NO.

Наиболее доступный и эффективный поглотитель (при отсутствии в газе кислорода) - раствор FeSO_4 , отход металлообрабатывающих заводов. Поглотительная способность раствора зависит от количества закисного железа, температуры и парциальной упругости оксида азота над раствором. При сравнительно низких температурах - 15-20 °С - раствор может с достаточной полнотой удалять оксид азота даже малой концентрации. Предел растворимости оксида азота - соотношение $\text{NO}:\text{Fe}^{++} = 1:1$. Присутствие в растворе серной и азотной кислот, солей или органических добавок снижает поглотительную способность. В случае очистки газов, не содержащих кислорода, раствор закисного железа можно подвергать многократной регенерации с последующим применением для абсорбции. При этом окисление мало заметно и абсорбционные свойства раствора сохраняются длительное время.

Серная кислота используется для удаления высокоокисленных оксидов азота. Этот способ наиболее эффективен при соотношении $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:1$. В этом случае получают нитрозилсерную кислоту:



При подогреве этой кислоты или при разбавлении ее водой наблюдается обратный процесс с выделением оксидов азота в чистом виде:



Взаимодействие жидких сорбентов с оксидами азота наиболее эффективно в температурном интервале 20-40 °С. Как правило, санитарная очистка с их помощью довольно затруднена. Поэтому при значительном содержании оксидов азота в случае производства концентрированной азотной кислоты используется двухступенчатая очистка: 1 стадия - щелочное поглощение с получением нитрит-нитратных солей; 2 стадия - каталитическая очистка с обеспечением санитарных норм.

8.4. АБСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ ПРОИЗВОДСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Установка включает два абсорбера (рис. 8.3), заполненные кольцами Рашига. В первом абсорбере 3 оксиды азота поглощаются захожденной концентрированной азотной кислотой, поступающей на орошение верхней части абсорбера из теплообменника 1 при температуре 0-10°. Из средней части первого абсорбера кислота поступает на

охлаждение в теплообменник 2 и затем вновь подается на орошение нижней части абсорбера. Концентрация NO_2 при этом снижается до 1,5-2,0 %. Концентрированная азотная кислота сливается в емкость 9, откуда подается в теплообменник 1. Часть кислоты из емкости перекачивается в отделение отбелки, где из нее отдуваются оксиды азота. После этого азотная кислота в виде товарного продукта поступает на склад.

Нитрозные газы, содержащие 1,5-2,0 % оксидов азота, направляются во вторую абсорбционную башню, орошаемую захлажденным в холодильнике 8 конденсатом из емкости 10. Образующийся при этом кислый конденсат направляется в цех для получения разбавленной азотной кислоты. Очищенный газ проходит через брызгоулавливатель 5 и вентилятором 7 выбрасывается в атмосферу.

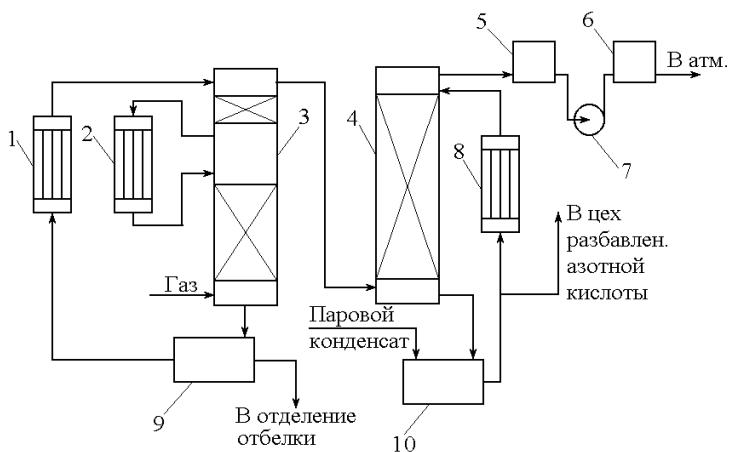


Рис. 8.3. Схема установки для очистки газов с высокой концентрацией оксидов азота

1,2 - теплообменники; 3 - абсорбер первой ступени; 4 - абсорбер второй ступени; 5 - брызгоуловитель; 6 - электрофильтр; 7 - вентилятор; 8 - холодильник; 9,10 - емкости

8.5. АДСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА

Для удаления небольших примесей оксида азота из газа можно применить также адсорбционный метод очистки.

В качестве адсорбентов рекомендуются ионообменные смолы, силикагель, молекулярные сита, активированный уголь.

Изучена адсорбция оксида азота в динамических условиях синтетическими ионообменными смолами, молекулярными ситами СаА и NaX и активированным углем при парциальном давлении NO в пределах 130-2800 Па. Установлено, что самым эффективным адсорбентом является активированный уголь.

В ряде работ проведены измерения массы адсорбируемого оксида азота на цеолитах. Показано, что наибольшей адсорбционной способностью по NO обладает цеолит марки СаА. На основе полученных данных вычислен объем газа, который может быть очищен от оксида азота единицей массы синтетического цеолита СаА при заданных условиях. Например, при $19,6 \cdot 10^5$ Па (20 кгс/см²) и -40 °С на 1 т цеолита за один цикл можно очистить 270000 м³ водорода, содержащего $0,5$ см³/м³ NO, а при 25 °С и прочих равных условиях 3800 м³ водорода.

Синтетические цеолиты отличаются высокой адсорбционной способностью и при малом содержании примесей обеспечивают наиболее высокую степень очистки газа от оксида азота. Однако регенерация цеолита связана со значительными трудностями, так как для этого цеолиты необходимо нагревать до $300-350$ °С.

Оксид азота можно удалить из конвертированного газа адсорбцией на активированном угле при низкой температуре в процессе тонкой очистки от диоксида углерода. По этому методу NO и CO₂ адсорбируются при -40 °С и давлении до $30 \cdot 10^5$ Па (30 кгс/см²); десорбцию проводят при этой же температуре, но при атмосферном давлении.

Из активированных углей наиболее эффективным адсорбентом является уголь марки СКТ.

На основе зависимости активности угля СКТ к оксиду азота от высоты слоя сорбента можно вычислить степень насыщения угля. Для промышленных аппаратов при высоте слоя адсорбента не менее 2 м степень насыщения угля составляет 95-98 %.

Адсорбция оксида азота на активированном угле позволяет практически полностью удалять ее из газа (содержание NO в очищенном газе менее $0,01$ см³/м³).

Если среднее содержание NO в конвертированном газе $0,25-0,3$ см³/м³, то на 1 т угля за один цикл можно очистить до 500000 м³ газа. Это больше чем на порядок превышает удельный объем газа, очи-

щенного от диоксида углерода. Следовательно, одновременно с очисткой от CO_2 происходит полная очистка и от оксида азота.

Следует указать, что если десорбция CO_2 проходит практически полностью, то для полной десорбции NO требуется нагревание до 100-150 °С. Поэтому в промышленных условиях необходимо периодически проводить полную регенерацию угля при повышенной температуре.

8.5.1. Очистка с получением органо-минеральных удобрений

Для тонкой очистки газов от оксидов азота и использования последних для производства удобрений можно рекомендовать разработанный метод адсорбции оксидов азота торфо- или углещелочными сорбентами в аппаратах с кипящим слоем. Щелочными добавками к торфу служил аммиак, оксид кальция, оксид магния и др. Лучшими адсорбционными свойствами обладает торф совместно с аммиаком: при больших скоростях процесса степень улавливания оксидов азота достигает 98-99 %; количество их на выходе не превышает 0,001-0,002 % при времени контакта с твердым поглотителем 1,2-1,5 с.

Адсорбер, в котором происходит поглощение оксидов азота, представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, в нижней части которого расположены газовая коробочка и дутьевая решетка, перфорированная отверстиями диаметром 3-4 мм. Газы проходят через отверстия решетки и попадают в зону кипящего слоя. Сюда же непрерывно подается торф с помощью шнекового питателя. Отработанный сорбент выводится с противоположной стороны шнековым выгрузителем. Вместе с нитрозными газами под слой кипящего торфа подается необходимое количество газообразного аммиака, который реагирует с оксидами азота. В верхней части адсорбера (над кипящим слоем) имеется расширитель для уменьшения уноса пыли. На выходе газы проходят пылеотделитель и выбрасываются в атмосферу.

ГЛАВА 9. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ

Диоксид серы (SO_2) появляется в атмосфере в результате трех процессов. Во-первых, он является побочным продуктом естественного биологического распада и вулканической деятельности. В глобальном масштабе этот источник является самым большим. Во-вторых, SO_2 выбрасывается в атмосферу в результате сгорания твердого и жидкого топлива, содержащего серу. Этот источник является доминирующим в определенных частях мира с высоким развитием промышленности.

Третий источник - это ряд промышленных процессов, таких как обжиг руды.

Сера, содержащаяся в топливе и рудах, при их сжигании или термической переработке превращается в сернистый газ. Предварительное обессеривание топлива и руд протекает неполностью, а потому не может в полной мере решить проблемы ликвидации выбросов SO_2 в атмосферу. В химической промышленности основным источником загрязнения атмосферы SO_2 является сернокислотное производство.

Загрязнение биосферы указанным компонентом или продуктами на его основе наносит вред здоровью людей, отрицательно действует на растительный и животный мир, разрушает конструкции и металлические сооружения, снижает урожайность сельскохозяйственных культур, т.е. наносит экономический ущерб народному хозяйству.

Наряду с этим, отходящие газы, содержащие SO_2 , могут служить мощным источником получения различных серосодержащих продуктов: серной кислоты, концентрированного SO_2 , элементарной серы, гипса и сульфатов различных металлов, растворов бисульфита и т.д.

Концентрация SO_2 в дымовых газах электростанций зависит от содержания серы в топливе. Так, при сжигании мазута с содержанием серы 3 % (масс.) концентрация SO_2 в дымовых газах 0,4 %. К сожалению, до последнего времени в большинстве случаев, особенно на электростанциях, единственным способом борьбы с загрязнением атмосферы SO_2 является его рассеивание через высокие трубы.

При выдаче рекомендации по ПДК ВОЗ учитывала следующие токсикологические свойства SO_2 :

1) нарушение видимости и раздражающее действие наступает при среднегодовой концентрации SO_2 , равной 0,08 мг/м³;

2) нарушение со стороны органов дыхания - при среднегодовой концентрации 0,10 мг/м³;

3) ухудшение состояния больных легочными заболеваниями - при среднесуточной концентрации 0,25-0,50 мг/м³;

4) повышение смертности и числа госпитализаций - при среднесуточной концентрации 0,50 мг/м³.

ВОЗ рекомендовало ПДК среднегодовую, равную 0,06 мг/м³. В РФ установлены следующие ПДК на SO_2 : в рабочей зоне - 10 мг/м³; максимально разовая - 0,5 мг/м³.

Для обезвреживания отходящих газов от SO_2 предложено большое число методов. Наиболее распространены абсорбционные способы, которые делятся на группы - в зависимости от природы поглотителя, метода поглощения и характеристики конечного продукта.

Менее распространены адсорбционные методы. Их можно рекомендовать для случаев, когда в газах присутствует не более 0,1-0,15 % SO₂, нет пыли и примесей, загрязняющих или разрушающих адсорбенты.

Каталитические способы приемлемы только для газов, не содержащих пыли и катализаторных ядов. Они мало пригодны для газов энергетических и металлургических предприятий. Окисление осуществимо и в растворе - при наличии катализаторов или перекисью водорода, озоном и др.

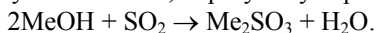
9.1. АБСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ SO₂

Первыми методами очистки отходящих газов от SO₂ были методы, основанные на промывке газа щелочными растворами или взвесьями, переводящими оксиды серы в сульфиты, бисульфиты и сульфаты. Преимуществом этих методов является высокая степень очистки, простота процессов и надежность работы очистных установок. Существенным недостатком мокрых методов является повышенный теплообмен между нагретыми отходящими газами и промывной жидкостью. При этом часть раствора испаряется, а очищаемые газы насыщаются водяным паром, охлаждаясь до температур 40-60 °С. В дальнейшем при выбрасывании в атмосферу, водяной пар конденсируется, и термическая подъемная сила газа уменьшается. Это может привести к быстрому опусканию потока газа вблизи выбросных труб, где концентрация SO₂ окажется значительной. Для большинства мокрых методов требуется сравнительно громоздкая аппаратура, а получающиеся в процессе очистки продукты не всегда находят сбыт.

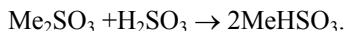
Разрабатываемые в настоящее время процессы направлены, в основном, на решение вопроса эффективной очистки газа с одновременным получением утилизируемых продуктов.

Во всех методах с использованием сульфит - бисульфитных растворов механизм поглощения SO₂ одинаков. Вначале SO₂ взаимодействует с водой, образуя малоустойчивую сернистую кислоту. При определенном соотношении SO₂ в газе и сернистой кислоты в растворе должно наступить состояние равновесия.

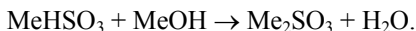
Чтобы полностью поглотить SO₂ из газов, необходимо нейтрализовать сернистую кислоту, что достигается растворенной щелочью, которая, взаимодействуя с кислотой, образует сульфит:



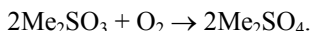
Образующийся сульфит может взаимодействовать с кислотой с образованием бисульфита:



При взаимодействии кислой соли со щелочью снова получается средняя соль:



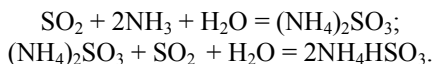
Сульфит может взаимодействовать с растворенным кислородом, образуя сульфат:



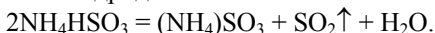
В регенеративных циклических схемах образование сульфата является нежелательным, и, как правило, ведет к усложнению процесса.

9.1.1. Аммиачные методы

Аммиак и SO_2 в водных растворах образуют среднюю и кислую соли:



По мере накопления в растворе бисульфита аммония он может быть регенерирован нагреванием под вакуумом, в результате чего выделяется сернистый ангидрид:

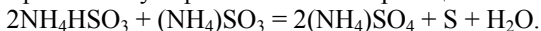


Образующийся раствор сульфита аммония может быть снова использован для поглощения SO_2 .

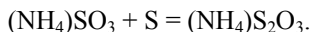
Упругость паров SO_2 над растворами сульфит-бисульфита аммония увеличивается с повышением температуры. Вследствие этого необходимая степень извлечения SO_2 может быть достигнута только после охлаждения газов до температуры 30-35 °С.

Сульфит и бисульфит аммония в растворенном состоянии сравнительно быстро окисляются до сульфата, который постепенно образуется и накапливаясь в растворе, не участвует в процессе сорбции.

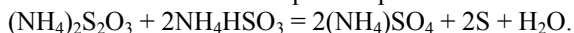
Установлена возможность ингибирования этих реакций галловой кислотой, таннином, пирогаллолом и другими восстановителями. Однако разработанные процессы до настоящего времени основываются на удалении сульфата аммония из цикла. В связи с этим в раствор добавляют количество аммиака, эквивалентное его количеству, затраченному на образование сульфата. Кроме того, в растворе возможно разложение сульфита и бисульфита аммония по реакции:



Выделившаяся элементарная сера реагирует с сульфитом аммония, образуя тиосульфат:



Тиосульфат взаимодействует с бисульфитом аммония, образуя вдвое большее количество элементарной серы:



Серa взаимодействует с сульфитом и, таким образом, скорость реакции разложения рабочего раствора увеличивается.

После достижения критической концентрации тиосульфата аммония (около 0,2 моль/л) наступает автокаталитическое ускорение реакции, в результате чего весь раствор мгновенно разлагается на сульфат аммония и элементарную серу. В условиях температурного режима промышленных процессов реакции саморазложения протекают крайне медленно и обычно не входят в стадию автокатализа.

Для предотвращения лавинообразного увеличения скорости реакции разложения рабочего раствора часть его постоянно удаляют из цикла орошения, добавляя в цикл соответствующее количество аммиака и воды с таким расчетом, чтобы концентрация тиосульфата аммония постоянно была ниже критической величины.

Аммиачный циклический процесс

Принципиальная технологическая схема очистки отходящих газов аммиачным циклическим способом показана на рис. 9.1.

Отходящий газ после предварительной очистки от пыли поступает в скруббер 1, орошаемый циркулирующей водой, где охлаждается до температуры 30 °С, а пыль, оставшаяся после предварительной очистки, удаляется.

В процессе охлаждения отходящих газов в циркулирующей воде накапливаются частицы пыли, а также серная и сернистая кислоты. Количество SO₂, поглощаемого в скруббере, составляет около 10 % от общего количества его в газе при начальной концентрации 0,3 % и температуре отходящей воды 50 °С. Вода перед подачей на орошение охлаждается до 27 °С в холодильнике 2. Циркулирующая вода частично выводится из цикла, при этом в цикл добавляется свежая вода, либо должны быть предусмотрены отстойники для очистки воды от накапливающейся пыли.

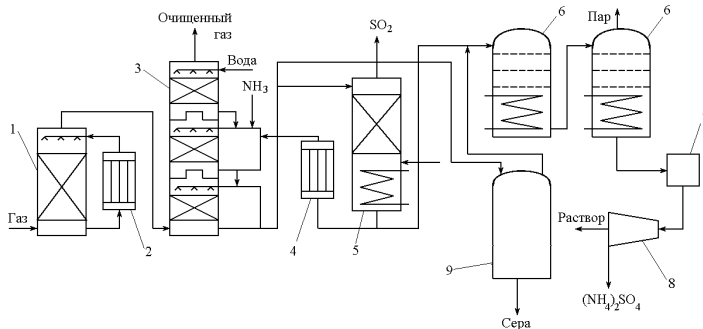


Рис.9.1. Схема аммиачно-циклического процесса очистки газа от диоксида серы

1 - скруббер; 2,4 - холодильники; 3 - поглотительная башня; 5 - отгонная колонна; 6 - выпарной аппарат; 7 - кристаллизатор; 8 - центрифуга; 9 - автоклав

Из скруббера охлажденный газ поступает в поглотительную башню 3. Для достижения требуемой степени очистки поглощение SO_2 осуществляется в несколько ступеней. Каждая ступень поглощения орошается по замкнутой циркуляционной схеме, причем часть раствора непрерывно передается на орошение предыдущей по ходу газа ступени. Последняя по ходу газа ступень обычно орошается чистой водой. Это предотвращает потерю аммиака с выбрасываемым газом. Состав раствора, орошающего каждую ступень, поддерживается постоянным. Регенерированный раствор подается на орошение предпоследней по ходу газа ступени. Степень очистки газа при этом составляет 90 %. Избыточный поглотительный раствор из цикла орошения 1 ступени, содержащий наибольшее количество бисульфита аммония, непрерывно выводится и направляется на регенерацию в отгонную колонну 5. Последняя оборудована кипятильником, обогреваемым глухим паром. Предварительный подогрев раствора, направляемого на регенерацию, может быть осуществлен за счет конденсации паров воды, поступающих из отгонной колонны вместе с газообразным SO_2 .

Кроме разложения бисульфита аммония в отгонной колонне частично разлагаются другие соли аммония с выделением аммиака. Основное количество выделившегося аммиака улавливается при конденсации паров воды. Оставшийся аммиак может быть задержан в скруббере, орошаемом водой при 35°C .

Отогнанный SO_2 после конденсации паров воды и улавливания выделившегося аммиака, если этого требует дальнейшая технология,

поступает на осушку. Концентрация SO_2 в сухом газе после отгонки в процессе продувки воздухом составляет 94-97 %.

Регенерированный в отгонной колонне раствор охлаждается в холодильнике 4 и возвращается в цикл орошения.

Для выделения из раствора сульфата аммония, образующегося в процессе сорбции вследствие частичного окисления сульфита аммония, часть регенерированного раствора направляется в выпарные колонны 6, а затем в кристаллизатор 7, где при охлаждении раствора выпадают кристаллы сульфата аммония. Кристаллы отжимают на центрифуге 8, а маточный раствор возвращают в цикл орошения абсорбера.

Кроме сульфата аммония, в основном поглотительном растворе может образовываться тиосульфат. В этом случае часть раствора из цикла орошения 1 ступени поступает на переработку в автоклав 9. Здесь под давлением при температуре 140 °С сульфит, бисульфит и тиосульфат аммония разлагаются с образованием сульфата аммония и элементарной серы. Раствор сульфата аммония отделяют от серы отстаиванием и подают в выпарные аппараты 6, а серу сливают в формы.

В цикл орошения абсорбера постоянно добавляется аммиак, чтобы компенсировать его количество, пошедшее на образование сульфата аммония.

Достоинством аммиачного циклического процесса является получение утилизируемых продуктов: концентрированного сернистого газа и сульфата аммония.

К недостаткам способа относятся предварительное охлаждение газа, необходимость выполнения аппаратуры из кислотостойких материалов, высокая стоимость установки и большие эксплуатационные расходы.

Аммиачный кислотный процесс

Этот процесс осуществлен на ряде металлургических и сернокислотных заводов в США (процесс “Коминко”).

Процесс основан на абсорбции SO_2 водным раствором сульфита аммония и выделении сернистого ангидрида добавкой серной кислоты к раствору с образованием сульфата аммония в качестве побочного продукта.

Схема процесса представлена на рис. 9.2.

Как и в аммиачных циклических процессах, температура газа, поступающего на абсорбцию, должна быть понижена. Для этого служат оросительные или трубчатые холодильники. Абсорберы в большинстве случаев наполнены деревянной хордовой насадкой.

В цикл орошения добавляется 30 % аммиачная вода, этим поддерживается значение pH (4,1-5,4), обеспечивающее оптимальную аб-

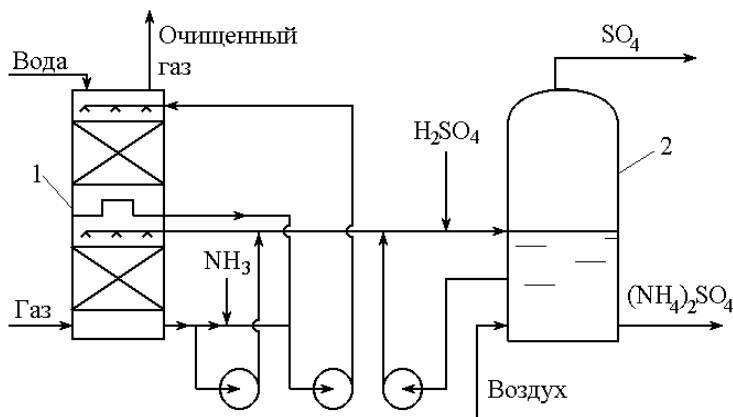


Рис. 9.2. Схема аммиачного кислотного процесса

1 - скруббер; 2 - отгонная колонна

сорбцию при минимальной потере аммиака. Минимальное значение pH поддерживается при очистке наиболее концентрированных потоков.

Поглотительные растворы регенерируются добавкой серной кислоты. При этом образуется сульфат аммония и выделяется концентрированный сернистый газ.

Нейтрализованный раствор подается в насадочную колонну, где SO_2 отдувается воздухом или водяным паром. Смесь воздуха и SO_2 , выходящая из верхней части отдувочной колонны и содержащая 30 % SO_2 , вместе с SO_2 из нейтрализатора направляется на установку производителя серной кислоты.

Преимуществом аммиачного кислотного процесса очистки газов от SO_2 по сравнению с аммиачным циклическим методом является более простая схема и меньшие капитальные затраты.

Недостаток процесса - большой расход аммиака.

Аммиачный автоклавный процесс

Разработан фирмой "Саймон-Карвз" в Лондоне. Схема представлена на рис. 9.3.

Газ, предварительно очищенный от пыли, поступает в поглотительную башню 1, орошаемую циркулирующим раствором. Концен-

трация аммонийных солей в орошающем растворе до 45 %. В раствор вводится концентрированная 30 % аммиачная вода. Поглощение осуществлялось в одну или две ступени с орошением по противоточно-циркуляционной схеме.

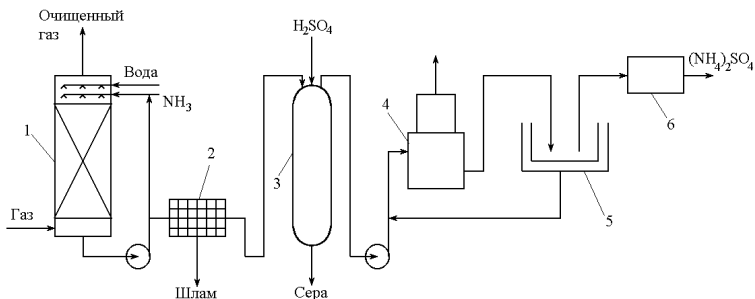


Рис. 9.3. Схема аммиачного автоклавного процесса
 1 - поглотительная башня; 2 - фильтр-пресс; 3 - автоклав; 4 - вакуум-выпарной аппарат; 5 - центрифуга; 6 - сушилка

Отличительная особенность процесса в том, что основным продуктом является сульфат аммония. Окислительные процессы, нежелательные в прочих методах, в данном случае приводят к получению конечного продукта.

Для интенсификации процессов окисления сульфитов кислородом, имеющимся в очищенном газе, в раствор добавляют небольшое количество катализатора окисления - сульфата двухвалентного железа.

Кроме того, при проведении процесса поглощения в две ступени применяли аэрирование раствора в цикле орошения 1 абсорбера.

Основная трудность заключалась в поддержании соответствующей концентрации аммиака и значений pH, необходимых для абсорбции SO_2 , и предотвращения потерь аммиака в результате испарения. Решение этой задачи облегчалось применением двух ступеней абсорбции.

Часть раствора, эквивалентная количеству добавляемого свежего раствора, непрерывно отбиралась и после фильтрации на фильтр - прессе 2 передавалась в автоклав 3. Здесь к раствору добавлялось небольшое количество серной кислоты, затем он нагревался до 180°C с избыточным давлением 14 ат. В этих условиях протекало автоокисление с образованием сульфата аммония и элементарной серы. После завершения реакции содержимое автоклава медленно охлаждалось (давление достигало 3,5 ат). В это время элементарная сера отстаивалась.

Затем раствор направлялся для извлечения сульфата аммония, а сера сшивалась в специальные формы.

Количество добавляемой серной кислоты необходимо регулировать таким образом, чтобы раствор после автоклавной обработки имел нейтральный характер.

На установке около 90 % уловленной серы получали в виде сульфата аммония и около 10 % в виде элементарной серы.

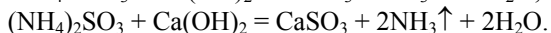
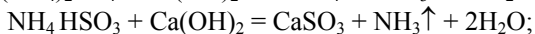
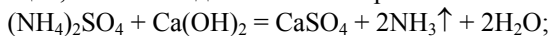
Преимуществом аммиачного автоклавного метода является простота схемы, устранение отрицательного влияния окислительных процессов, а также возможность очистки газов с более высокой температурой, чем по другим аммиачным методам. Недостатком этого метода, как и аммиачного кислотного, является большой расход аммиака.

Аммиачно-известковый процесс

Разработаны французскими компаниями “Южин Кульман” и “Веритам”. Схема метода предложена на рис. 9.4.

Дымовые газы промываются в двух последовательно расположенных скрубберах 1 и 2, орошаемых из циркуляционных емкостей 7. Аммиак впрыскивается непосредственно в газы до поступления на установку. При этом SO_2 реагирует с аммиаком в газовой фазе, с образованием сульфита и бисульфита аммония.

В первичном скруббере 1 удаляется большое количество золы и сульфоаммиачных продуктов, содержащихся в газе. Здесь также понижается температура дымовых газов (от 120 до 60 °С) перед поступлением их в скруббер 2. Первичная очистка производится раствором из вторичного скруббера. Во вторичном скруббере 2 улавливаются оставшиеся сульфоаммиачные продукты и зола. Часть раствора из цикла орошения вторичного скруббера передается на орошение первичного скруббера. При этом добавляется соответствующее количество раствора. Насыщенный раствор из цикла орошения первичного скруббера поступает в реактор 3, куда одновременно подаются известковое молоко и острый пар. Здесь сульфат, бисульфит и сульфит аммония взаимодействуют с гидратом окиси кальция, при этом образуются сульфат и сульфит кальция, а также выделяется газообразный аммиак:



Аммиак и водяной пар отсасываются газодувкой и подаются вместе с добавляемым свежим аммиаком в поток газа, поступающего на установку.

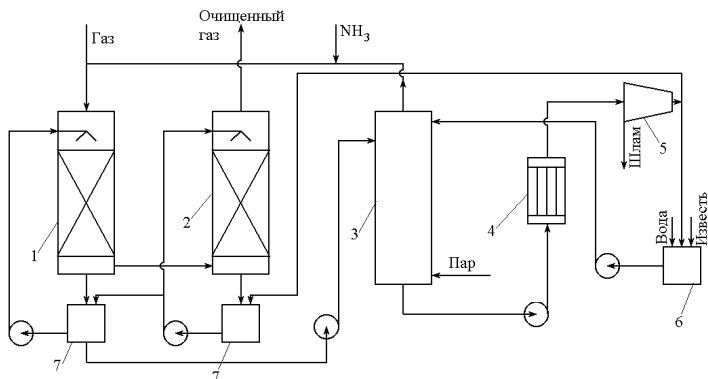


Рис. 9.4. Схема аммиачно-известкового процесса очистки газа
 1,2 - скрубберы; 3 - реактор; 4 - холодильник; 5 - центрифуга; 6,7 - емкости

Пульпа из реактора 3 охлаждается в холодильнике 4 и поступает на фильтрующую центрифугу 5, где отделяется шлам. Часть маточного раствора возвращается в цикл орошения скруббера 2, другая часть поступает в емкость 6 для приготовления известкового молока. Осадок, отделяемый на центрифуге, не содержит растворимого бисульфита кальция и может быть сброшен или использован при строительстве дорог как намывной грунт и т.д.

При изготовлении скрубберов использованы покрытия на основе полиэфирных смол. Это решает проблемы, связанные с коррозией металла.

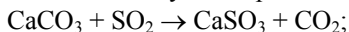
Преимуществом метода по сравнению с аммиачным является очень малый расход аммиака и возможность очистки газов со сравнительно большим содержанием пыли и относительно высокой температурой. Преимуществом процесса по сравнению с известковыми является высокая производительность оборудования.

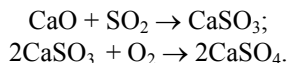
К недостаткам процесса относится большое количество не утилизируемых отходов.

9.1.2. Известковый способ

Наиболее дешевыми и доступными материалами для улавливания SO_2 из выбросных газов по известковому способу являются известняк, известь, мел.

В основе процесса лежат следующие реакции:





Сульфит кальция плохо растворим в воде (0,136 г/л), в процессе очистки быстро пересыщает раствор и выпадает в виде мелких кристаллов. Если сернистая кислота в растворе нейтрализована, то SO_2 растворяется с максимальной скоростью и практически полностью может быть извлечен из газа.

Одним из вариантов этого метода является промывка газа суспензией извести или известняка и состоит из следующих стадий:

- 1) очистка отходящих газов от пыли и золы;
- 2) промывка газа известковым молоком;
- 3) отделение кристаллов сульфита и сульфата от жидкости.

Предварительная очистка отходящих газов связана с тем, что пыль легче выделить в сухом виде, чем из раствора. В качестве золоуловителей обычно применяют батарейные циклоны.

Схема очистки приведена на рис. 9.5.

Предварительно очищенный от пыли газ поступает в скруббер 1, где происходит удаление SO_2 . Скруббер орошается по замкнутому циклу. К вытекающей из скруббера кислой жидкости постоянно добавляется свежее известковое молоко.

По мере насыщения жидкости в ней накапливаются кристаллогидраты сульфита и сульфата кальция состава $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и частицы золы, не задержанные циклонами. Для предотвращения забивки насадки и коммуникаций кристаллами в цикле оборота орошающего раствора установлен кристаллизатор 2, представляющий собой полый аппарат, в котором находится раствор в течение времени, необходимого для образования и роста кристаллов сульфита и сульфата. Из кристаллизатора часть раствора поступает на орошение скруббера, а часть отбирается и подается на вакуум-фильтр 3, где кристаллы отделяются от фильтрата, который возвращается в систему орошения, а шлам направляется в отвал.

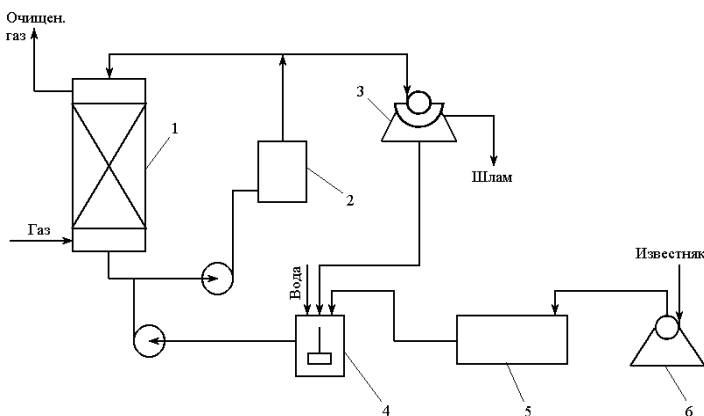


Рис. 9.5. Схема известкового процесса очистки газа

1 - скруббер; 2 - кристаллизатор; 3 - вакуум-фильтр; 4 - емкость; 5 - мельница; 6 - дробилка

Схема реализована на опытной промышленной установке на Каширской ГРЭС. Степень очистки газа достигала 98 %.

Несколько измененный известковый метод очистки был применен на крупной ТЭЦ Баттерси в Англии (процесс "Баттерси"). В этом процессе использовалась щелочная вода реки Темзы с добавкой водной взвеси мела.

Схема процесса приведена на рис. 9.6.

Дымовой газ с температурой 120 °С поступал в абсорбер 1. Раствор, выходящий из нижней части скруббера, через отстойник 3 поступал в аэратор 4, где происходило окисление образовавшихся средних солей до сульфатов. Для интенсификации этого процесса к раствору добавлялось небольшое количество катализатора - неочищенного сульфата марганца или солей железа. Окисление необходимо для сброса отходящего раствора в реку. Проведение окисления в скруббере снижало растворяющую способность воды при очистке газов с низким содержанием SO_2 . Шлам из отстойника 3 отделяется на барабанных фильтрах 2 и направляется в отвал.

Степень очистки газа по этому способу не менее 95 %.

Более совершенный процесс очистки газов известковой суспензи-

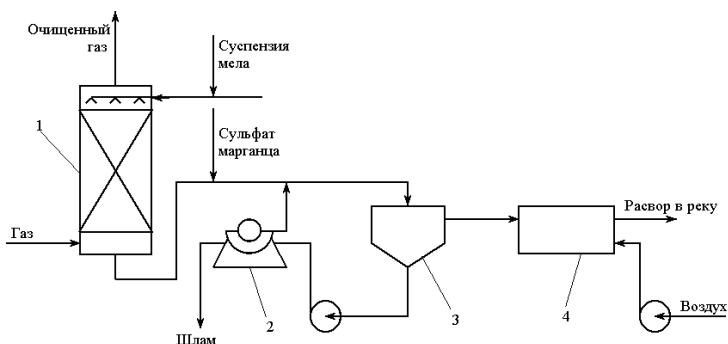


Рис. 9.6. Процесс «Баттерси»

1 - абсорбер; 2 - барабанный фильтр; 3 - отстойник; 4 - аэратор

ей был осуществлен в Японии (процесс “Яессо”). Конечным продуктом этого процесса являлся товарный гипс. В основе процесса лежат реакции:

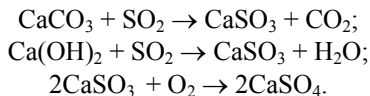


Схема очистки приведена на рис. 9.7.

Отходящий газ после предварительной очистки от пыли поступает в орошаемый водой охладитель - промыватель 1 для окончательной очистки от нее. Температура газа снижается до 60 °С. Далее большая часть газа поступает в поглотительный скруббер 4, орошаемый раствором бисульфит - сульфита кальция, к которому постоянно добавляется свежая известковая суспензия. Меньшая часть газа охлаждается в холодильнике 2 до температуры 40 °С и поступает в скруббер 3, орошаемый бисульфит – сульфитным раствором, отбираемым из цикла орошения скруббера 4. Орошение скрубберов и охладителя - промывателя осуществляется по замкнутому циклу из емкостей 5. Количество раствора, отбираемого на орошение скруббера 3, равно количеству свежей суспензии, добавляемой к раствору, орошающему скруббер 4. В скруббере 3 происходит окисление бисульфита в сульфит. Степень очистки газа в этом аппарате невелика, поэтому газ из скруббера 3 направляется на доочистку в скруббер 4.

Часть насыщенного раствора, содержащего кристаллы сульфита кальция, из цикла орошения скруббера 3 непрерывно подается в сгуститель 6. Отсюда сгущенная пульпа поступает в промежуточную ем-

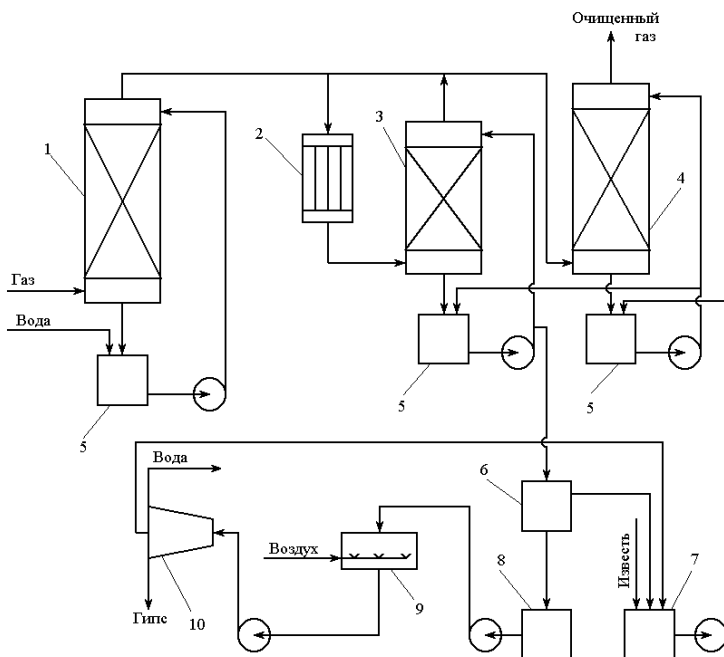


Рис. 9.7. Схема известкового процесса с получением товарного гипса
 1,3,4 - скрубберы; 2 - холодильник; 5,7,8 - емкости; 6 - сгуститель; 9 - окислитель; 10 - центрифуга

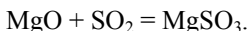
кость 8, снабженную мешалкой, а осветленный раствор направляется для приготовления свежей известковой суспензии в емкость 7.

Из промежуточной емкости 8 сгущенная пульпа питательным насосом подается в окислитель 9. Окисление осуществляется воздухом под давлением. Пузырьки воздуха образуются в жидкости аэраторами специальной конструкции. Кислотность раствора поддерживается оптимальной для устойчивого роста кристаллов гипса. Полученный гипс обезвоживается в центрифуге 10.

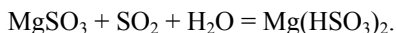
Наиболее полная очистка достигается при использовании этого метода для сильно разбавленных газов. К достоинствам метода относятся небольшие капитальные затраты и возможность изготовления оборудования из обычных неацетатостойких материалов. Следует отметить также простоту и надежность работы установок, относительно небольшую площадь для их сооружения.

9.1.3. Магнетитовые методы

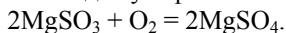
Эти способы основаны на связывании SO₂ окисью магния с образованием сульфита магния:



Сульфит магния, взаимодействуя с SO₂, может образовывать бисульфит:

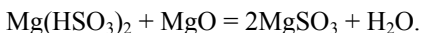


Часть сульфита магния под действием кислорода, содержащегося в очищаемом газе, окисляется до сульфата:



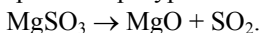
Сульфат магния не активен по отношению к SO₂, поэтому последняя реакция является нежелательной. Скорость окисления сульфита в сульфат магния может быть сведена к минимуму добавлением к поглотительному раствору 0,005-0,01 % ингибитора - парафенилендиамина (ПФДА).

Образовавшийся в процессе насыщения бисульфит магния подвергается нейтрализации добавлением соответствующих количеств свежей окиси магния:



Растворимость сульфита магния в воде ограничена, поэтому образовавшийся при нейтрализации избыток сульфита выпадает в осадок в виде кристаллов гексагидрата MgSO₃·6H₂O. При температуре выше 50° последний может переходить в тригидрат MgSO₃·3H₂O.

Кристаллы выводятся из суспензии, сушатся и подвергаются термическому разложению при температуре 800-900 °С.



Окись магния возвращается в процесс, а концентрированный SO₂ может быть переработан в серную кислоту или элементарную серу.

Циклический магнезитовый “кристалльный” метод

Метод используется на Магнитогорском металлургическом комбинате при очистке агломерационных газов.

Схема метода приведена на рис. 9.8.

Газы, содержащие SO₂, поступают в скруббер 1, наполненной деревянной хордовой насадкой пакетного типа, где SO₂ извлекается, а затем через брызгоуловитель выбрасывается в атмосферу. Скруббер орошается суспензией MgSO₃·6H₂O и MgO в водном растворе сульфит - бисульфит-сульфат магния.

Отработанный кислый раствор поступает в циркуляционный сборник 3, в который через дозирующее устройство 4 непрерывно добавляется некоторое количество свежего магнезита MgO для нейтрализации раствора бисульфита магния и выделения дополнительного ко-

личества кристаллов гексагидрата сульфита магния. В сборник 3 также добавляется некоторое количество воды для компенсации ее потерь.

Количество добавляемого MgO должно быть эквивалентно коли-

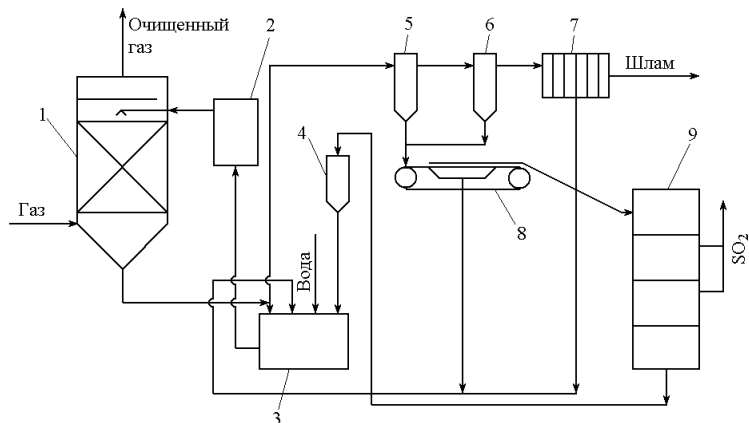


Рис. 9.8. Схема магнезитового «кристального» метода скруббер; 2 - фильтр; 3 - циркуляционный сборник; 4 - дозатор; 5,6 - гидроциклоны; 7 - фильтр-пресс; 8 - вакуум-фильтр; 9 - печь

честву поглощаемого SO_2 при установившемся режиме работы.

Из циркуляционного сборника 3 суспензия с отношением твердая фаза-жидкость, равным 0,1, направляется на орошение скруббера, оседая в фильтре 2 от крупных включений.

Часть кислого раствора из скруббера 1 до ввода в него магнезита непрерывно отводится из цикла абсорбции в гидроциклоны 5 и 6. Сгущенная пульпа поступает на ленточный вакуум-фильтр 8 для отделения кристаллов от маточного раствора.

Вводимые в систему вместе с техническим магнезитом и очищаемым газом нерастворимые примеси могут накапливаться в виде инертного шлама, который необходимо выводить из технологического цикла. Для уменьшения потерь кристаллов сульфита магния шлам промывается в фильтр - прессе 7 теплой водой, а затем выводится из цикла.

Промывные воды, а также фильтрат из ленточного вакуум-фильтра 8 и фильтр-пресса 7 возвращаются в циркуляционный сборник 3.

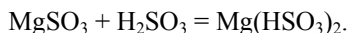
Выделенные на вакуум-фильтре кристаллы поступают в многополочную печь 9 кипящего слоя. На верхних полках печи происходит сушка и дегидратация кристаллов в токе горячего газа, а на нижних -

термическая диссоциация при температуре 800-900 °С обезвоженных кристаллов. При этом получается высококонцентрированный (18-19 %) сернистый газ и вторичный (оборотный) магнезит.

Сернистый ангидрид может быть переработан в серную кислоту или элементарную серу, а оборотный магнезит возвращается через дозирующее устройство в циркуляционный сборник, замыкая технологический цикл.

Магнезитовый “бескристальный” метод

Предложен и проверен НИИОгазом. Основан на эффекте растворения кристаллов сульфита магния, образующихся на насадке по реакции:



Образующийся бисульфит магния при обычных условиях не существует в твердом состоянии, и, следовательно, не образует насыщенных растворов.

Предложено прекращать периодически дозировку на 1-2 ч через каждые 5-7 суток работы установки при исходной концентрации SO_2 0,4-0,6 %. При этом раствор закисляется до pH 4-4,5. Осадок гексагидрата сульфита магния растворяется и переходит в бисульфит. Это позволяет поддерживать гидравлическое сопротивление абсорбера 50-60 мм вод. ст. в течение длительного времени без промывки водой. Забивание абсорбера можно предотвратить и наиболее полным удалением кристаллов сульфита магния из поглотительной суспензии, подаваемой на орошение.

По схеме “бескристального” метода кристаллы из раствора выделяются в специальном аппарате - нейтрализаторе, где бисульфит магния взаимодействует с магнезитом. В цикле сорбции находится обычно минимальное количество (2-3 %) кристаллов сульфита магния. Это значительно облегчает работу установки.

Схема метода приведена на рис. 9.9.

Газ подается в скруббер 1, где очищается от SO_2 . Поглотительный раствор, содержащий до 50-70 г/л бисульфита магния, из скруббера поступает в циркуляционный сборник 2, из последнего часть раствора подается в напорный бак 3 и возвращается на орошение скруббера, а часть - в нейтрализатор 4 для выделения кристаллов $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, куда также подается необходимое количество сухого магнезита.

Нейтрализатор 4 служит не только для нейтрализации бисульфита, но и для роста кристаллов гексагидрата, поэтому его емкость должна быть рассчитана на пребывание в нем суспензии в течение 30-35 мин. Условием получения и быстрого роста кристаллов является хорошее перемешивание.

Выделение и обжиг кристаллов осуществляется также, как и в предыдущей схеме. Маточный раствор и промывные воды с фильтра-пресса 7 поступают в сборник осветленного раствора 10. Сюда же подается некоторое количество воды для компенсации потерь и около половины оборотного магнезита, поступающего из обжиговой печи 8.

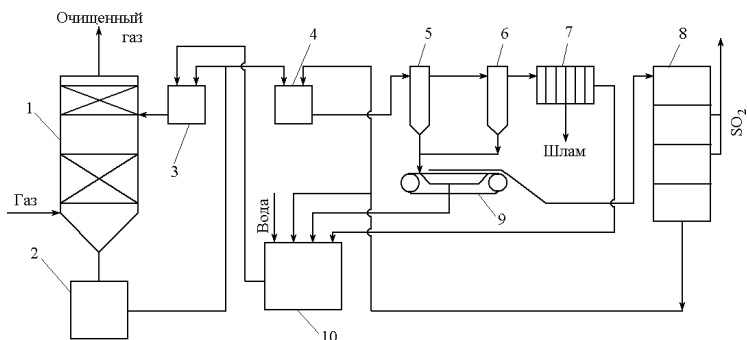


Рис. 9.9. Схема магнезитового «бескристалльного» метода

1 - скруббер; 2 - циркуляционный сборник; 3 - напорный бак; 4 - нейтрализатор; 5, 6 - гидроциклоны; 7 - вакуум-пресс; 8 - обжиговая печь; 9 - ленточный вакуум-фильтр; 10 - сборник

Раствор из сборника 10 подается в напорный бак 3, где смешивается с кислым раствором из циркуляционного сборника и подается на орошение. В сборник 10 добавляют магнезит для нейтрализации кислого раствора из сборника 2.

Достоинством магнезитового процесса является возможность очистки запыленных газов, имеющих высокую температуру. Благодаря невысокой коррозионной активности все оборудование можно выполнить из обычных конструкционных сталей с применением кислотоустойчивых покрытий.

Существенными недостатками способа является наличие в циркулирующем растворе твердой фазы, возможность забивки аппаратуры и трубопроводов кристаллами гексагидрата сульфата магния и большой расход топлива на регенерацию магнезита.

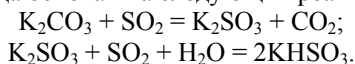
Сравнение существующих методов сероулавливания, проведенное Гипрохимом и Гипрогазоочисткой, показало, что магнезитовая схема имеет некоторые экономические преимущества перед другими способами с использованием сульфит - бисульфитных поглотителей.

Поташно-магнезитовый процесс

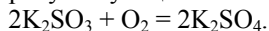
Недостатки магнезитового метода очистки выбросных газов от SO_2 , частые забивки абсорбционной аппаратуры побудили к поискам

мероприятий, позволяющих при сохранении положительных характеристик циклического магнезитового процесса улучшить работу узла абсорбции установки сероочистки. Это достигается в разработанном поташно-магнезитовом процессе, когда в цикле сорбции циркулирует не суспензия магниевых солей, а хорошо растворимые в воде карбонат и сульфит калия.

Принцип метода основан на следующих реакциях:



Параллельно может протекать реакция окисления сульфита калия в сульфат кислородом, присутствующим в очищаемом газе:



Сульфат калия инертен по отношению к SO_2 , поэтому последняя реакция является нежелательной для процесса.

Раствор бисульфита калия направляется на нейтрализацию окисью магния при температуре 40-45 °С. При нейтрализации образуются кристаллы гексагидрата сульфита магния, выпадающие в осадок, и раствор сульфита калия, активный по отношению к SO_2 :



В дальнейшем, как и при магнезитовом методе, сульфит магния обезвоживается и подвергается термической диссоциации.

Схема поташно - магнезитового метода очистки газа от SO_2 приведена на рис. 9.10.

Газ поступает в скруббер 1, заполненный насадкой пакетного типа, позволяющей иметь линейную скорость газа около 5 м/с при незначительном гидравлическом сопротивлении. Скруббер орошается раствором сульфит - бисульфита калия. Отработанный раствор поступает в циркуляционный сборник 2.

Часть раствора, эквивалентная количеству поглощаемого SO_2 , выводится из цикла сорбции в фильтр 3 для очистки его от твердых примесей и поступает в реактор 4 для нейтрализации бисульфита. Во всем остальном схема не отличается от схемы магнезитового “кристального” метода.

Метод является циклическим, как в отношении сорбента K_2SO_3 , так и оксида магния. Подобный же метод с применением в качестве сорбента карбоната и сульфата натрия (содо - магнезитовый) был предложен в Болгарии.

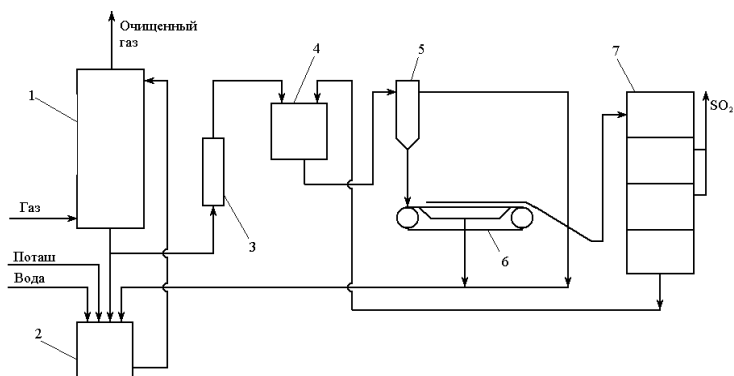


Рис. 9.10. Схема поташно-магнетитового метода очистки

1 - скруббер; 2 - циркуляционный сборник; 3 - фильтр; 4 - реактор; 5 - гидроциклон; 6 - ленточный вакуум-фильтр; 7 - обжиговая печь

Недостатками этих процессов являются меньшая сероёмкость поглощающих растворов по сравнению с магнетитовыми методами и возможность накапливания в растворе сульфатов.

9.2. ПОГЛОЩЕНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ ТВЕРДЫМИ ПОГЛОТИТЕЛЯМИ

Недостатки мокрых методов очистки выбросных газов от SO_2 (снижение температуры выбрасываемого газового потока, коррозия аппаратуры, громоздкость и высокая стоимость установки) вызвала необходимость разработки процессов, основанных на поглощении SO_2 из газовых потоков адсорбентами и химически активными поглотителями при температуре, превышающей точку росы газа.

Многие исследователи считают сухие процессы перспективными для очистки выбросных газов, особенно в энергетической промышленности и цветной металлургии. Капитальные затраты на сооружение установок, как правило, ниже, а эксплуатационные расходы зачастую бывают значительными.

Несмотря на ряд преимуществ сухого метода перед мокрыми, у него имеются собственные проблемы технического порядка, что вызывает необходимость совершенствования установок сухой очистки:

1. В том случае, когда газ имеет температуру $100\text{ }^\circ\text{C}$ эффективное удаление SO_2 затрудняется, если посредством химических реакций не производится сульфат или серная кислота.

2. Для того, чтобы неоднократно использовать адсорбент или гигроскопическое вещество, необходимо, следовательно, десорбировать этот адсорбент, при наличии восстановительного агента, при высокой температуре или регенерировать в жидкой фазе. Эти методы требуют высоких затрат.

3. Затруднительно спроектировать крупноместный аппарат непрерывного действия для контактирования газов, который имел бы высокий КПД и небольшие потери давления.

4. Не существует достаточно экономичного способа, который не допускал бы загрязнение адсорбента и побочных продуктов сажей.

5. Потери адсорбента на истирание неизбежны.

6. Унос адсорбента с газом и его улавливание.

7. Для повышения КПД установки необходимо усовершенствовать конструкцию котла-утилизатора для использования тепла реакции, протекающей при высокой температуре.

9.2.1. Адсорбция SO_2 на коксах и активированном угле

Исследователями доказана возможность экономичного использования активированных углей и кокса для удаления SO_2 из отходящих газов ТЭЦ, металлургических и сернокислотных заводов.

Промышленные способы очистки выбросных газов с помощью угольных сорбентов наиболее интенсивно разрабатываются в странах с развитой промышленностью (Германия, Англия, Япония и др.). В России предложен и отработан метод очистки выбросных газов от SO_2 в кипящем слое зернистого угольного сорбента.

Все методы с использованием угольного сорбента отличаются простотой и универсальностью, возможностью очистки горячих газов (температура выше $100\text{ }^\circ\text{C}$). Недостатком процессов, в зависимости от способа регенерации сорбента, является либо большой расход сорбента, либо получение в качестве отхода разбавленной, сильно загрязненной серной кислоты, сбыт которой затруднен, а переработка требует дополнительных средств.

Очистка газов от SO_2 в кипящем слое сорбента

Схема процесса изображена на рис. 9.11.

Газовая смесь подается в многополочный адсорбер 3 с кипящим слоем зернистого углеродистого сорбента, где происходит поглощение SO_2 . Очищенные газы поступают в циклон, в котором отделяются частицы золы, и выбрасываются в атмосферу. Свежий сорбент подается на верхнюю полку адсорбера при помощи дозирующего устройства 2. Для движения сорбента с полки на полку служат переточные устройства.

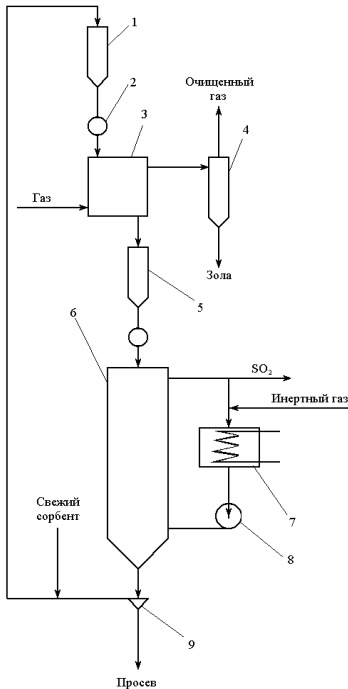


Рис. 9.11. Схема очистки газов в кипящем слое сорбента
 1 - емкость; 2 - дозатор; 3 - адсорбер;
 4 - циклон; 5 - бункер; 6 - десорбер; 7 - подогреватель; 8 - газодувка; 9 - сито

После насыщения сернистым ангидридом сорбент с нижней полки самотеком поступает в бункер 5, откуда регулятором подачи сорбента подается в десорбер 6, в котором осуществляется термическая десорбция в движущемся слое сорбента, противотоком к которому для лучшего удаления SO_2 подается предварительно нагретый инертный газ или водяной пар.

Для получения более концентрированного SO_2 , как отходящего продукта, инертный газ вместе с десорбируемым SO_2 циркулирует через десорбер при помощи газодувки 8. Температура циркулирующего газа поддерживается на необходимом уровне при помощи подогревателя 7.

Часть циркулирующего газа при достаточной степени насыщения SO_2 отводится на переработку. Соответственно в цикл добавляется такое же количество

свежего инертного газа.

При таком методе регенерации может быть получен отходящий газ, содержащий 40-50 % SO_2 .

В случае необходимости после десорбции сорбент поступает на механическое сито 9 для отсева мелких фракций, а затем элеватором подается в емкость 1 и далее - на повторное насыщение. Для компенсации потерь в систему периодически добавляется необходимое количество свежего сорбента.

Преимуществом схемы является возможность очистки горячих (до 200°C) запыленных газов. Содержащаяся в газе зола не задерживается в адсорбере, работающем в режиме кипящего слоя. После очистки газ сохраняет высокую температуру, подъемная сила его значительна и он легко рассеивается в атмосфере после выброса. При снижении поглощательной емкости сорбента вследствие наличия в газе смолистых

веществ, часть сорбента должна выводиться на регенерацию, которая осуществляется отмывкой сорбента соответствующими растворителями с последующей продувкой острым паром.

К недостаткам способа относится большой расход сорбента вследствие истирания. Перспективы этого способа значительно повысятся при создании более дешевого и прочного сорбента взамен активированного угля. Применение формированных гранулированных поглотителей на основе торфяного, каменноугольного кокса и полукоксов имеет значительные экономические преимущества. Для поглощения SO_2 применяются также остатки коксования минеральных продуктов. Наилучшие результаты получены при использовании сформированного поглотителя на основе кокса из предварительно окисленного воздухом каменного угля (оксикокса).

Применение полукоксов и кокса позволяет снизить затраты на поглотитель в 10 раз.

Метод «Райнлюфт»

Разработан непрерывный процесс очистки газов в медленно движущемся под действием собственного веса слое гранулированного углесодержащего сорбента. Поглощаемый SO_2 , так же как и в других методах с угольными сорбентами, каталитически окисляется до SO_3 и связывается в виде серной кислоты, которая растворяется в капиллярной влаге, образовавшейся за счет конденсации водяных паров газа. Допустимая температура газа, поступающего на очистку, 80-200 °С.

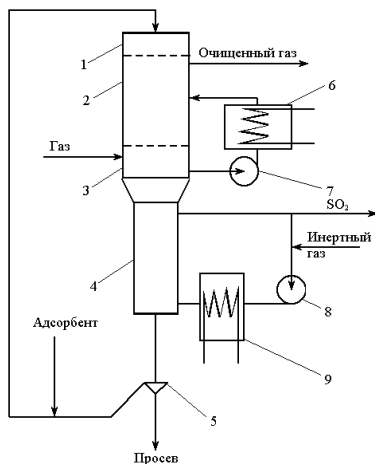


Рис. 9.12. Метод «Райнлюфт»
1-3 - секции скруббера; 4 - десорбционная секция; 5 - сито; 6,9 - теплообменники; 7,8 - газодувки

Сорбент регенерируется нагреванием до температуры 350-450 °С. При этом серная кислота разлагается и выделившийся концентрированный SO_2 может быть переработан в серную кислоту или элементарную серу.

Схема процесса на рис. 9.12.

Все основные операции в одном аппарате. Газ поступает в нижнюю секцию 3 адсорбционной колонны, в которой сверху вниз под действием собственного веса медленно движется слой поглотителя. В нижней секции поглотитель

насыщен SO_2 . Очищаемый газ при помощи дымососа 7 проходит через слой сорбента по направлению его движения и подается в верхнюю секцию 2, после чего выбрасывается в атмосферу. В третьей секции поглощается SO_3 , содержащийся в газе, так как углеродосодержащие сорбенты способны поглощать SO_3 после их насыщения сернистым ангидридом. Благодаря этому повышается полная емкость сорбента.

Если температура газа выше $200\text{ }^\circ\text{C}$, то перед подачей в секцию 2 он охлаждается в теплообменнике 6 до наиболее благоприятной для этого процесса температуры $100\text{-}130\text{ }^\circ\text{C}$. Перед подачей в третью секцию газ охлаждать нецелесообразно, так как своим теплом он разогревает сорбент, направляющийся в десорбционную секцию 4. При этом затраты тепла на десорбцию уменьшаются. Десорбция осуществляется так же, как и в предыдущем способе. Для лучшего насыщения сернистым ангидридом инертного газа он неоднократно циркулирует через десорбционную секцию при помощи газодувки 8. Температура газа поддерживается при помощи подогревателя 9.

Зола и мелкая фракция, содержащиеся в выходящем из десорбционной секции регенерированном сорбенте, отделяется на виброгрохоте 5, после чего сорбент подается в питательный бункер 1.

В качестве поглотителя в данном способе использовался полукс. При работе установки наблюдалась сильная коррозия в тех местах, где температура ниже точки росы.

Процесс «Лурги»

По данному методу газ, насыщенный водяным паром, с температурой ниже $100\text{ }^\circ\text{C}$, пропускается через увлажненный водой слой активированного угля (рис. 9.13). При этом SO_2 адсорбируется, окисляется до SO_3 за счет кислорода, содержащегося в очищаемом газе, и превращается в серную кислоту. Последняя отмывается водой по мере насыщения слоя.

Полученная 10-15 % кислота используется для охлаждения и увлажнения подлежащего очистке газа, что осуществляется в скруббере Вентури, в котором кислота распыляется и приводится в контакт с турбулизированным потоком исходного горячего газа.

Газ охлаждается за счет упаривания слабой кислоты, концентрация которой повышается.

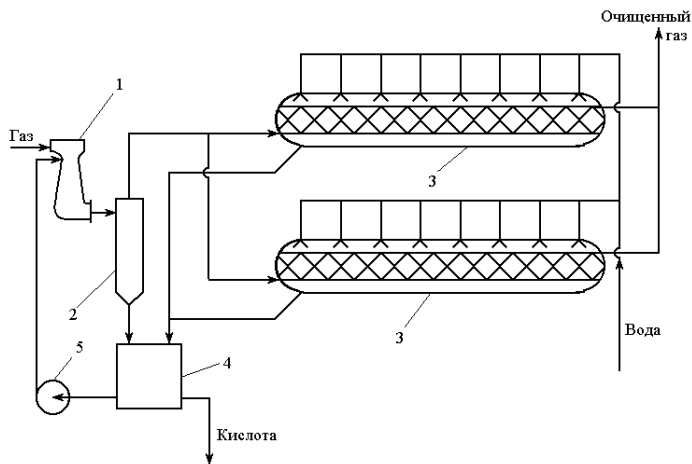


Рис. 9.13. Процесс Лурги

1 - скруббер Вентури; 2 - циклон; 3 - адсорберы; 4 - сборник кислоты; 5 - насос

Пыль, содержащаяся в газовом потоке, увлажняется в скруббере Вентури 1, после чего она легко отделяется в центробежном сепараторе 2.

В зависимости от содержания в растворе золы, можно многократной циркуляцией получить более концентрированную кислоту. При очистке обеспыленных газов концентрация кислоты достигает 65-70 %, при очистке запыленных газов - до 25-30 %.

При получении сильно загрязненной кислоты, ее можно разлагать известным способом и получать концентрированный сернистый газ, который перерабатывает в чистую серную кислоту или элементарную серу.

9.2.2. Поглощение диоксида серы оксидами марганца

Марганцевый процесс

В качестве поглотителя используется гранулированный, высушенный на воздухе и в вакууме при температуре 300-400 °С оксид марганца Mn_2O_3 , который получается при взаимодействии сульфата марганца и едкого натра.

Схема процесса приведена на рис. 9.14.

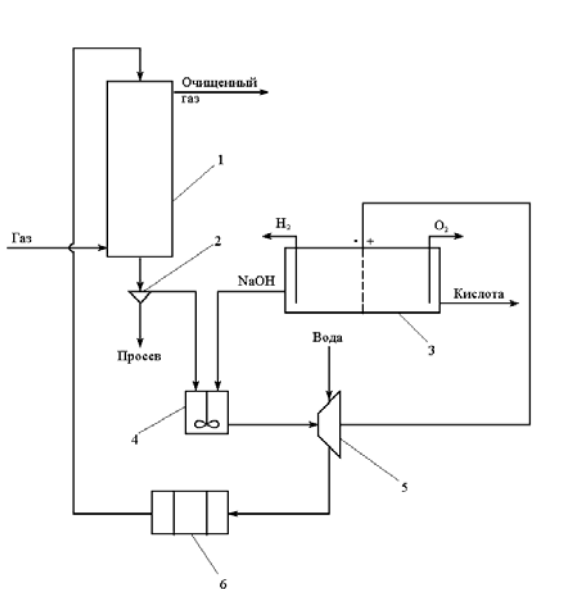


Рис. 9.14. Марганцевый процесс очистки газов от диоксида серы
1 - адсорбер; 2 - сито; 3 - электролизер; 4 - емкость; 5 - центрифуга; 6 - сушилка

Дымовой газ с температурой 130-330 °С поступает в адсорбер 1, где SO_2 поглощается оксидом марганца. Сорбированный SO_2 окисляется в SO_3 и растворяется капиллярной влагой с образованием серной кислоты. Последняя взаимодействует с оксидом марганца, образуя сульфат марганца.

Отработанный поглотитель поступает на механическое сито 2, затем в емкость 4, оборудованную мешалкой. В эту емкость подается раствор едкого натра. Здесь сульфат марганца взаимодействует с гидратом оксида натрия по реакции:



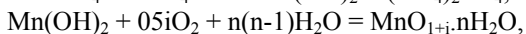
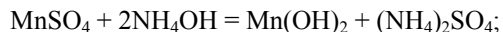
Далее суспензия разделяется и промывается водой на центрифуге 5, где MnO окисляется в Mn_2O_3 за счет кислорода воздуха.

Фильтрат, состоящий из раствора сульфата натрия, разлагается в электролизере 3 с образованием разбавленной серной кислоты и раствора едкого натра. Серная кислота после упаривания и концентрирования может быть реализована, а едкий натр возвращается в процесс для обработки новых порций отработанного поглотителя.

Регенерированный влажный поглотитель, отделенный на центрифуге 5, высушивается в сушилке 6 и направляется в адсорбер.

Процесс “Дар-Марганец”

Процесс отработан японской компаний “Мицубиси”. В качестве поглотителя использовалась смесь оксидов, так называемые активированные оксиды марганца, который получают обработкой сульфата марганца аммиаком с последующим окислением гидрата кислородом в водной среде:



где i и n изменяются в пределах соответственно от 0,5 до 0,8 и от 0,1 до 1,0.

Схема процесса на рис. 9.15.

Измельченный адсорбент вдувался в поток газа, и вместе с ним поступал в адсорбер 2. В нем оксиды марганца взаимодействуют с SO_2 , кислородом и капиллярной влагой с образованием сульфата марганца. Механизм поглощения такой же, как и в предыдущем процессе. Частицы поглотителя размером около 40 мкм легко уносились газовым потоком, скорость которого в адсорбере составляла 13 м/с.

Отработанный адсорбент почти полностью отделялся в батарейном циклоне 3 и электрофильтре 4. Часть отделенного поглотителя возвращалась в бункер 1 для повторного использования, другая часть поступала в аппарат 5, оборудованный мешалкой, где сульфат марганца растворялся в воде. Эта часть составляла 1/4 или 1/5 от общего количества поглотителя.

Пульпа из аппарата 5 поступала в колонну 6 регенерации аммиака, а затем в окислительную колонну 7. В последней пульпа обрабатывалась аммиаком и кислородом воздуха. При этом оксиды марганца регенерировались согласно вышеприведенным реакциям. Непрореагировавший аммиак, уносимый воздухом, улавливается в колонне 6. Процесс окисления осуществляется при обычной температуре мелко диспергированным потоком воздуха.

Кристаллы оксидов марганца отделялись на центрифуге 8 и воз-

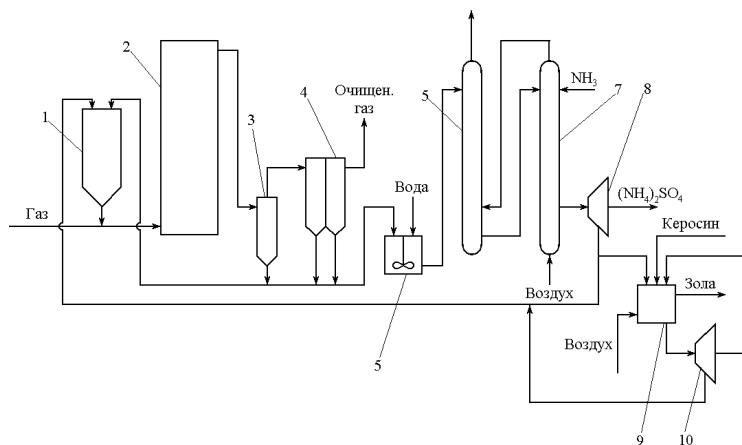


Рис. 9.15 . Процесс «Дар-марганец»

1 - бункер; 2 - адсорбер; 3- циклон; 4- электрофильтр; 5 -смеситель; 6 - колонна регенерации аммиака; 7 - окислительная колонна; 8,10 - центрифуга; 9 - флотатор

вращались в процесс, а раствор сульфата аммония направлялся на упаривание и кристаллизацию. Раствор сульфата аммония можно обрабатывать известью, получая гипс. При этом регенерированный аммиак возвращается в процесс.

Так как поглощение SO_2 из запыленных, предварительно не очищенных газов, приводило к засорению поглотителя золой, часть осадка, полученного в центрифуге 8, направлялась в флотатор 9, где зола отделялась флотацией при добавлении небольшого количества керосина. Отделяемая зола содержала большую часть керосина. Остальное его количество сорбировалось оксидами марганца.

Очищенный от золы поглотитель отделялся на центрифуге 10 и возвращался в процесс. Отмечалось, что наличие керосина не снижало

поглотительную способность сорбента. Керосин полностью десорбировался в дымовой газ и не попадал в сульфат аммония.

Так как регенерированный сорбент возвращался в цикл влажным, температура дымовых газов в адсорбере снижалась на 15-20 градусов вследствие испарения влаги, но все же оставалась выше 100 градусов при выбросе газов в атмосферу.

9.2.3. Поглощение диоксида серы подщелоченными оксидами алюминия

Метод разработан Горнорудным управлением США для очистки дымовых газов ТЭЦ.

Процесс основан на поглощении SO_2 гранулированным поглотителем, представляющим собой смесь оксидов алюминия и натрия (последняя составляет около 20 %). В процессе поглощения SO_2 окисляется, а затем реагирует с оксидами металлов с образованием сульфатов.

Насыщенный поглотитель регенерируется в среде восстановительного газа при соответствующей температуре. При этом поглощенная сера выделяется в виде сероводорода.

Схема процесса представлена на рис. 9.16.

Дымовой газ, предварительно очищенный от пыли в циклоне 1, поступает в поглотительную камеру 2, где соприкасается с гранулированным сорбентом. Гранулы последнего подаются в колонну сверху и свободно падают навстречу восходящему потоку газа. Сорбент циркулирует через поглотительную колонну многократно, пока не будет достигнута требуемая степень насыщения. Часть сорбента непрерывно выводится и направляется на регенерацию в десорбер 6. Соответственно в цикл добавляется через дозирующее устройство 5 такое же количество регенерируемого сорбента. Мелкие частички сорбента, увлекаемые газом, выделяются в циклоне 3 и возвращаются в нижнюю часть колонны.

В десорбере 6 при температуре 600-650 °С через слой поглотителя продувается восстановительный газ. Образующийся сероводород направляется для переработки в элементарную серу, а регенерированный сорбент поступает в охладительную камеру 7, где охлаждается воздухом, циркулирующим через холодильник 8, после чего подается в питательный бункер 4 и возвращается в цикл поглощения.

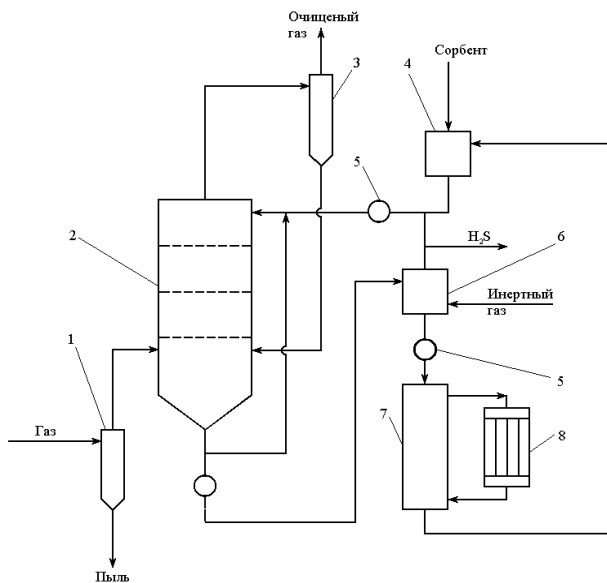


Рис. 9.16. Схема поглощения диоксида серы подщелоченными оксидами алюминия

1,3 - циклоны; 2 - поглотительная камера; 4 - емкость сорбента; 5 - дозатор; 6 - десорбер; 7 - охлаждающая камера; 8 - холодильник

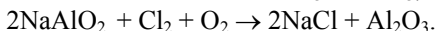
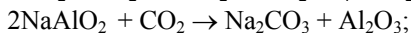
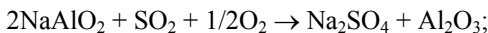
К преимуществам данного способа относятся сравнительно низкие капитальные затраты, простота схемы и технологического оборудования.

Недостатками способа являются высокая стоимость сорбента, значительные расходы на его регенерацию и невозможность применить способ на действующих электростанциях из-за необходимости компоновки установки между экономайзерами и воздухоподогревателями.

Известен способ очистки SO_2 , осуществляемый в реакторе с псевдоожиженным слоем конструкции Дорра - Оливера. В нем в качестве адсорбента применяется активированный алюминат натрия с высокой пористостью. Процесс проводится при температуре 230°C . Оксиды серы диффундируют в поры алюмината и вступают в реакцию, образуя смесь, содержащую сульфат натрия, сульфит натрия и оксид алюминия.

В реакторе находятся три ярусно расположенных слоя, причем алюминат псевдоожижается потоком газов, направленных вверх. Твердые частицы входят в верхнюю часть реактора, движутся через

один слой, затем через пороги поступают в расположенный ниже слой, выходят из реактора у его основания и переносятся в установку для регенерации при помощи ковшевого элеватора. В реакторе происходят следующие реакции:



Температура входящих газов 185-245 °С, а реакция адсорбции повышает температуру еще на 15 градусов, так что газы выходят из реактора с температурой в 200-260 °С и их тепло используется для подогрева входящих дымовых газов.

Катализатор, содержащий SO_2 , удаляется из реактора и проходит подогреватель для твердого вещества, где температура поднимается выше температуры в реакторе. Затем он поступает в регенератор твердого вещества, где встречается с направленным вверх потоком обогащенного водородом газа. SO_2 выделяется в виде сероводорода, который поступает в печи Клауса установки для получения серы.

9.3. МЕТОДЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ

Методы каталитического окисления основаны на способности сернистого ангидрида окисляться в серный, который легко взаимодействует с водой, образуя серную кислоту. Процесс окисления SO_2 является рациональным, так как не требует большого количества реагентов, а в результате получается серная кислота.

Методы каталитического окисления SO_2 по способу проведения процесса можно разделить на две группы. В методах первой группы используется взаимодействие SO_2 с кислородом воздуха в водных растворах в присутствии ионов металлов, в методах второй - окисление SO_2 на ванадиевом катализаторе.

9.3.1. Методы окисления SO_2 в растворах

При растворении SO_2 в воде в присутствии кислорода частично образуется серная кислота, а в присутствии оснований - соответствующие серноокислые соли. Эти реакции стимулируются катализаторами. Значительным каталитическим действием обладают ионы меди, железа, марганца и др. Активность катализатора процесса окисления иона SO_3^{2-} зависит от pH среды. В частности, при pH=7,5 ряд активности выглядит так: $\text{Co} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Mn}$; при pH=9,9 $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Fe}$.

Вопрос о влиянии pH среды на скорость окисления иона SO_3 имеет большое практическое значение, поскольку уменьшение скорости процесса с понижением pH является основным препятствием для получения высококонцентрированной серной кислоты каталитическим способом.

Рядом исследований обнаружено, что ионы железа и марганца являются активными катализаторами окисления SO_2 в водных растворах и при низких pH. Это позволило разработать процесс получения серной кислоты из отходящих дымовых газов с низким содержанием SO_2 . Обнаружено, что совместное присутствие ионов железа и марганца в растворе приводит к резкому увеличению скорости окисления. В качестве веществ, инициирующих процессы окисления иона SO_3^{2-} используют также озонированный воздух и окислы азота.

При работе опытной и промышленных установок на дымовых газах подтвердилось, что пиролюзит хорошо адсорбирует и окисляет органические примеси. Процесс окисления развивается тем активнее, чем более развита поверхность соприкосновения пиролюзита с раствором, в который переходят ионы марганца. В таких случаях целесообразно применять барботажные аппараты.

Принципиальная схема очистки газа от SO_2 по данному методу приведена на рис. 9.17.

Газ очищался в батарейных циклонах и электрофилт্রে, а затем поступал в промывную башню 1, заполненную насадкой из керамических колец. При промывке газа образовывалась сернистая кислота, которая постепенно окислялась в серную, поэтому вся система выполнена из кислотоупорных материалов. Жидкость, орошающая башню, может содержать золу, концентрация которой в кислоте не должна превышать 20 %. При увеличении этой концентрации часть жидкости выводится в нейтрализатор 6. Очищенный газ из промывной башни поступает в барботажный аппарат 2, где очищается от SO_2 с образованием серной кислоты.

В последний по ходу газов аппарат непрерывно поступает свежая вода с суспензией пиролюзита из емкости 4, а из первого вытекает серная кислота концентрацией 30 % в емкость 5.

Основным недостатком способа является получение разбавленной серной кислоты.

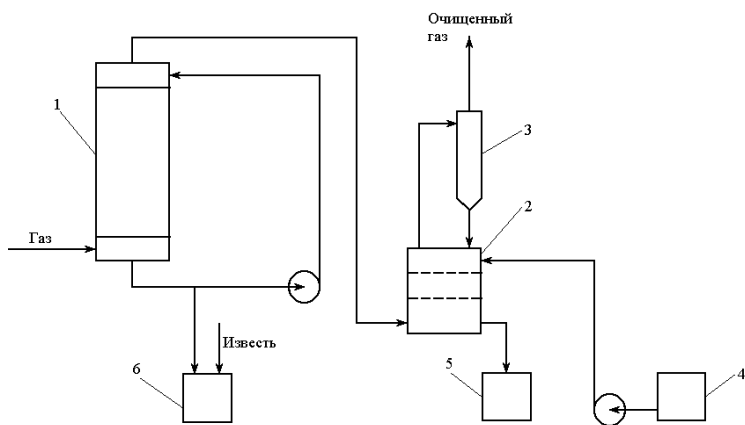


Рис. 9.17. Схема каталитического окисления диоксида серы
 1 - промывная башня; 2 - барботажный аппарат; 3 - циклон; 4 - емкость пиролюзита; 5 - емкость серной кислоты; 6 - нейтрализатор

Кроме пиролюзита в качестве промотора окисления использовался озон, который значительно понижает тормозящее влияние серной кислоты на скорость процесса улавливания, а также парализует вредное действие ингибирующих примесей.

По схеме озono - каталитического метода предусматривается тонкая очистка газа от SO_2 с одновременным разрушением озона на выходе из установки. Катализатор процесса - двухвалентный марганец, промотор - озон (тысячные доли процента). Озono - каталитический метод позволяет получить 70-80 % кислоты.

9.3.2. Методы окисления диоксида серы на ванадиевом катализаторе

Перед поступлением на ванадиевый катализатор газ должен быть тщательно очищен от пыли и примесей, которые могут отравить катализатор. Последнее является общим недостатком этих методов.

Метод “Пенелек”

Разработан Пенсильванской электрической компанией. Схема процесса приведена на рис. 9.18. Дымовой газ после очистки в циклонах и электрофильтрах поступает в контактный аппарат 1, где проходит через тонкие слои ванадиевого катализатора. Температура газа

450-480 °С. Степень конверсии достигает 90 %. Газ, выходящий из конвертера с температурой 430 °С, охлаждается в экономайзере и воздухоподогревателе 2. Здесь начинается конденсация образовавшейся серной кислоты. Часть кислоты оседает и отводится из блока воздухоподогревателя в хранилище, а часть тумана уносится дымовыми газами и отделяется в электрофильтрах 3. Концентрация кислоты 70 %, температура выбросных газов 90-100 °С.

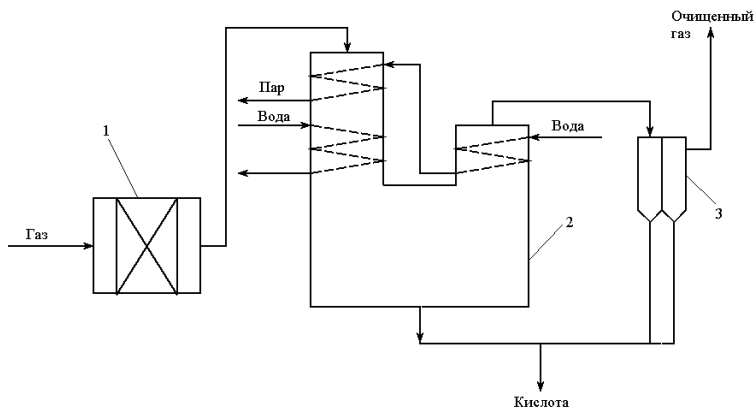


Рис. 9.18. Метод «Пенелек»

1 - контактный аппарат; 2 - экономайзер; 3 - электрофильтр

Для получения более концентрированной кислоты отходящие газы после экономайзера с температурой 270 °С поступали в нижнюю часть скруббера-испарителя, заполненного кольцами Рашига. На орошение скруббера противотоком подавалась 80-85 % серная кислота, которая упаривалась в нем за счет тепла охлаждаемого газом до 94 %. Газ, выходящий из испарителя, направлялся в нижнюю часть абсорбера, где улавливался серный ангидрид. При этом концентрация серной кислоты достигала 80-85 %. Эта кислота направлялась на упаривание, и цикл замыкался.

9.4. МЕТОДЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ

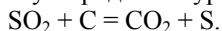
В связи с интенсификацией технологических процессов увеличивается количество отходящих газов с высокой концентрацией SO_2 . Переработка этих газов на серную кислоту не всегда желательна из-за отсутствия потребителя в непосредственной близости от завода. В этом случае целесообразна утилизация SO_2 с получением элементарной серы.

Доказана возможность восстановления SO_2 природным газом с получением в качестве основного продукта сероуглерода. Потребление последнего в связи с интенсивным развитием производства вискозы, будет увеличиваться.

Процессы восстановления SO_2 с получением элементарной серы и сероуглерода (CS_2) могут быть использованы также при переработке вторичного высококонцентрированного сернистого газа после регенерации поглотителей в установках газоочистки, работающих по циклическим регенеративным методам.

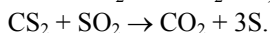
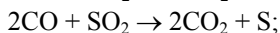
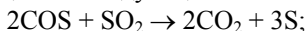
9.4.1. Восстановление SO_2 твердыми углеродсодержащими сорбентами

SO_2 восстанавливается углеродом по уравнению:



Процесс осложнен протеканием побочных реакций, в результате которых образуется большое количество сероокиси углерода и сероуглерода. В присутствии воды образуется также сероводород. Выход серы не превышает 20-25 %. Для снижения влияния побочных реакций, и, следовательно, повышения удельного выхода элементарной серы, рекомендуется иметь в газовой фазе непрореагировавший SO_2 или кислород. Показано, что при добавлении к газовой смеси после реакции с углем избытка SO_2 выход серы получается теоретическим.

Таким образом, количественное восстановление SO_2 углеродом до элементарной серы в одноступенчатом процессе практически невозможно и требуются дополнительные стадии для превращения продуктов побочных реакций по следующей схеме:

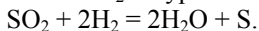


Для осуществления этих процессов с достаточной скоростью использовали в качестве катализатора боксит, оптимальная температура на котором 50 °С.

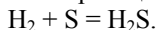
9.4.2. Восстановление SO₂ водородом и оксидом углерода

Недостатки предыдущего способа определили другое направление в разработке методов восстановления SO₂ - применение в качестве восстановительных агентов газообразных продуктов - водорода, оксида углерода и углеводородов.

Водород восстанавливает SO₂ по уравнению:

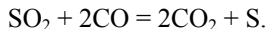


При этом протекает побочная реакция

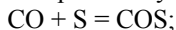


Обе реакции обратимы, повышение температуры сдвигает равновесие влево. При температуре до 800 °С практически весь водород вступает в реакцию. При более высоких температурах остается часть непрореагировавшего водорода. Для осуществления реакции с промышленной скоростью необходимо использовать катализаторы - боксит, оксиды металлов, соли.

Оксидом углерода SO₂ восстанавливается по реакции:



Параллельно образуются сероокись углерода и CS₂:



При температуре 400-800 °С степень перехода SO₂ в серу достигает высоких значений и с повышением температуры убывает незначительно. Активными катализаторами для этого процесса являются соединения алюминия и железа.

9.4.3. Восстановление SO₂ метаном

Наиболее доступным и дешевым восстановительным агентом является природный газ. Основной компонент природного газа - метан. Термодинамический анализ системы показывает, что основными продуктами являются сера и сероводород. Сероуглерод и сероокись углерода содержатся в незначительных количествах в равновесной фазе при температуре 927 °С.

Процесс “Асарко”

Скорость реакции взаимодействия SO_2 с метаном достаточная при температуре порядка 800-900 °С и применении активных катализаторов, а также при температуре 1200 °С и выше без катализаторов. В качестве катализаторов испытывался активный глинозем, оксиды и сульфиды металлов и кварц.

Опытная заводская установка, построенная фирмой «Асарко» (США) производила серу чистотой 99,9 %.

Технологическая схема представлена на рис. 9.19.

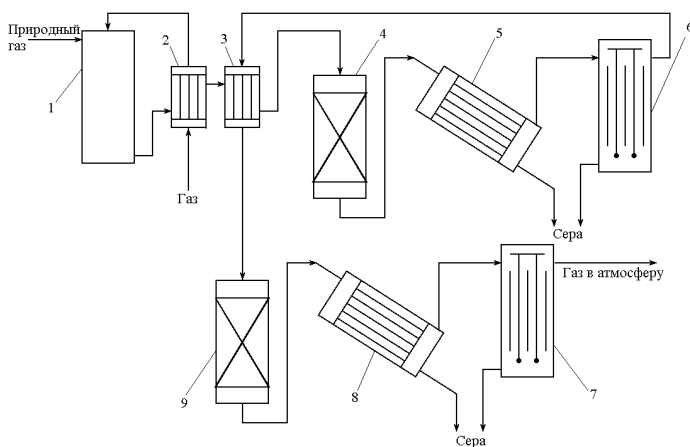


Рис. 9.19. Процесс «Ассарко»

1,4,9 - конвертеры; 2,3 - теплообменники; 5,8 - конденсаторы; 6,7 - электрофильтры

Исходный газ после очистки от пыли поступал в теплообменник 2, где подогревался до 500 °С за счет тепла горячих реакционных газов и подавался в верхнюю часть конвертера 1, куда одновременно поступал природный газ. Количество природного газа принималось стехиометрическим. Конвертер 1 представлял собой полую стальную камеру, футерованную огнеупорным кирпичом и почти целиком заполненную высокоогнеупорным кирпичом - круцитом. Из конвертера горячие газы поступали в рекуперационный теплообменник 2, где отдавали свое тепло исходному газу. Исходный газ подогревался с таким расчетом, чтобы температура в конвертере после сжигания избытка восстановительного газа была не ниже 1250 °С. При более низкой температуре наблюдалось неполное взаимодействие углерода, а сера загрязнялась.

Из теплообменника газ с температурой 600 °С поступал в теплообменник 3, где охлаждался до температуры 450 °С, отдавая свое тепло

газу, направленному на третью стадию восстановления (H_2S - конверсию), и поступал в конвертер 4 второй ступени, где разлагались сероуглерод и сероокись углерода. Конвертер 4 заполнен кусками боксита.

Из конвертера 4 газ поступал в конденсатор 5 и электрофильтр 6, где выделялась образовавшаяся сера, а затем через рекуперативный теплообменник 3 с температурой около $210\text{ }^\circ\text{C}$ подавался в конвертер третьей ступени 9. В качестве катализатора в последнем использовались активированный оксид алюминия или боксит. Сера извлекалась также, как после COS - конверсии.

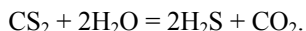
Общее извлечение серы на установке составляло 90% .

9.4.4. Восстановление сернистого ангидрида с получением сероуглерода

Рядом исследований были изучены закономерности образования CS_2 при восстановлении SO_2 , был найден ряд катализаторов процесса получения CS_2 .

Процесс восстановления SO_2 с получением CS_2 был отработан на крупной лабораторной установке. Лучшим катализатором для процесса является ортофосфорнокислый свинец, осажденный на носителе. В качестве носителей испытывались крошка шамотного кирпича ультралегковесна и вулканическая пемза.

Механизм образования CS_2 при восстановлении SO_2 метаном сложен и до конца не изучен. Установлено, что процесс задерживается на промежуточной стадии при помощи веществ, активно ингибирующих реакцию:



Это подтверждается образованием больших количеств воды при максимальном выходе CS_2 .

Технологическая схема процесса приведена на рис. 9.20.

Газы, содержащие SO_2 , после очистки от пыли подогреваются в рекуперационном теплообменнике 2 до температуры $700\text{ }^\circ\text{C}$ за счет тепла горячих газов, выходящих из реактора, и направляются на восстановление в реактор 1. Температура газа, направляемого на восстановление, обусловлена количеством кислорода в исходном газе.

Природный газ подается в реактор подогретым в теплообменнике 3 до температуры $300\text{ }^\circ\text{C}$. В реакторе газы подогреваются до оптимальной для процесса температуры ($825\text{ }^\circ\text{C}$) за счет сжигания части восстановительного газа. Температура отходящих из реакторов газов обуславливается коррозионной стойкостью рекуперационного теплообменника 2. Охлажденные в теплообменниках 2 и 3 газы проходят по-

следовательно через конденсатор 4 и электрофильтр 5, где в результате конденсации и охлаждения отделялась элементарная сера. Из ЭФ газы проходят через охлаждающий скруббер 6, орошаемый циркулирующей водой, где их температура снижается от 125 до 40-50 °С, и поступают на адсорбционную установку 7, где происходит выделение CS_2 . Вместе с ним в адсорберах, заполненных активированным углем, задерживается H_2S и сероокись углерода.

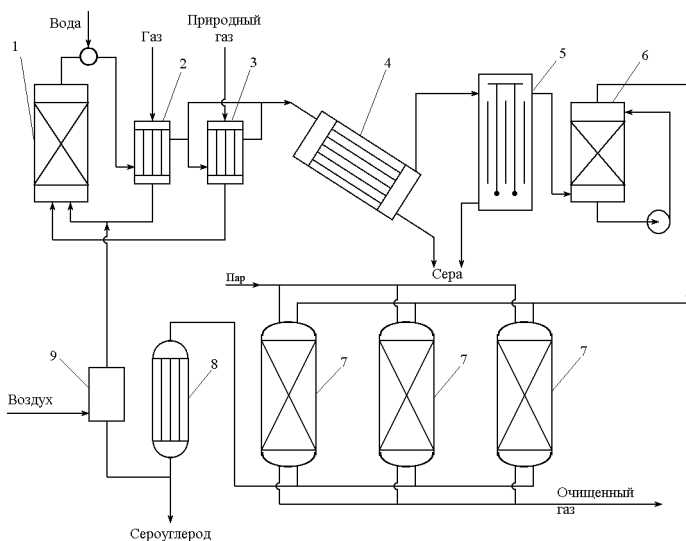


Рис.9.20. Схема процесса получения сероуглерода из диоксида серы
 1 - реактор; 2,3 - теплообменники; 4,8 - конденсаторы; 5 - электрофильтр; 6 - скруббер; 7 - адсорберы; 9 - печь

После десорбции CS_2 конденсируется в поверхностном конденсаторе 8, а неконденсирующие газы (H_2S и сероокись углерода) сжигаются в печи 9, и образующийся SO_2 направляется в реактор восстановления.

В другом варианте процесса H_2S может быть отделен в скруббере 6 селективными сорбентами.

Описанный способ позволяет получить CS_2 высокой чистоты непосредственно из исходных продуктов, без обязательной во всех прочих методах ректификации.

II. РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЗАЩИТА ГИДРОСФЕРЫ ОТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

ГЛАВА 10. ОРГАНИЗАЦИОННО-ПРАВОВЫЕ ВОПРОСЫ ОХРАНЫ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ

10.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Воды являются важнейшим компонентом окружающей природной среды, возобновляемым, ограниченным и уязвимым природным ресурсом, используются и охраняются в РФ как основа жизни и деятельности народов, проживающих на ее территории.

Водное законодательство РФ регулирует отношения в области использования и охраны водных объектов (водные отношения) с целью обеспечения прав граждан на чистую воду и благоприятную водную среду. Цели водного законодательства РФ реализуются на основе принципа устойчивого развития (сбалансированного развития экономики и улучшения состояния окружающей природной среды).

Водное законодательство РФ состоит из Водного Кодекса, принятого Государственной Думой 18.10.95, и принимаемых в соответствии с ним федеральных законов и иных нормативных правовых актов РФ и ее субъектов.

Водные объекты в зависимости от физико-географических, гидрорежимных и других признаков подразделяются на:

- поверхностные водные объекты;
- внутренние морские воды;
- территориальное море РФ (12 морских миль);
- подземные водные объекты.

Эти же водные объекты входят в состав государственного водного фонда РФ.

В свою очередь поверхностные водные объекты подразделяются на:

- поверхностные водотоки и водохранилища на них;
- поверхностные водоемы;
- ледники и снежники.

В результате хозяйственной деятельности происходит загрязнение водных объектов - сброс или поступление иным способом, а также образование в них вредных веществ, которые ухудшают качество по-

верхностных и подземных вод, ограничивают их использование либо негативно влияют на состояние дна и берегов водных объектов.

Субъектами (или участниками) водных отношений являются органы государственной власти РФ, муниципальные образования (города, поселки) в лице органов местного самоуправления, граждане и юридические лица, которым водные объекты предоставляются в пользование.

В РФ устанавливается государственная собственность на водные объекты, на правах собственности они могут принадлежать федеральной собственности и субъектов РФ, являться муниципальной и частной собственностью (только на обособленные водные объекты).

Водные объекты, находящиеся в государственной собственности, а также обособленные водные объекты, находящиеся в муниципальной собственности, являются водными объектами общего (общедоступного, открытого) пользования.

Права пользования водными объектами приобретаются на основании лицензии и заключенного в соответствии с ней договора пользования водным объектом.

Лицензия на водопользование является актом специально уполномоченного государственного органа управления использованием и охраной водного фонда (Минприроды). Лицензия должна содержать сведения о водном объекте, водопользователе, водопотребителе, способах использования водного объекта, границах водопользования, лимитах водопользования, обязательствах водопользователя, сроках действия лицензии. В Водном Кодексе рассматривается порядок выдачи, оформления и регистрации лицензий, а также их аннулирования и внесения в них изменений.

Договором пользования водным объектом признается соглашение органа исполнительной власти субъекта РФ с водопользователем о порядке использования и охраны водного объекта. Эти договора могут быть следующих видов:

- долгосрочного пользования,
- краткосрочного пользования,
- установления частного водного сервитута (ограниченного пользования).

10.2. ГОСУДАРСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ В ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ И ОХРАНЫ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Управление использованием и охраной водного фонда занимаются специально уполномоченные на то государственные органы - бассейновые инспекции, входящие в состав министерства природных ресурсов РФ.

К полномочиям РФ относятся: определение государственной политики в области использования и охраны водных объектов, управление водным фондом, разработка федеральных законов и государственных программ по использованию, восстановлению и охране водных объектов, проведение единой научно-технической политики, разработка нормативно-методической базы, проведение мониторинга и т.д. Для оценки наличия и степени использования водных ресурсов используются водохозяйственные балансы, которые представляют собой расчетные материалы, сопоставляющие потребность в воде с имеющимися на данной территории водными ресурсами.

Систематизированные материалы исследований, проектные разработки о состоянии водных ресурсов и перспективное направление их развития содержатся в схемах комплексного использования и охраны водных ресурсов, которые разрабатываются в целях определения водохозяйственных и иных мероприятий для удовлетворения перспективных потребностей общества в водных ресурсах.

Для планирования и осуществления рационального использования, восстановления и охраны водных объектов на основе водохозяйственных балансов, схем комплексного использования и охраны водных ресурсов, данных государственного водного кадастра разрабатываются федеральные государственные, в том числе бассейновые и территориальные государственные программы. Например, федеральная целевая Программа "Обеспечение населения России питьевой водой" (1994 г.). Констатируя существующее положение с водными ресурсами страны, Программа предлагает пути решения проблемы на федеральном и региональном (муниципальном) уровнях. Предлагаются первоочередные, среднесрочные и долгосрочные мероприятия, выполнение которых возможно за счет организационно-финансового и технического блоков.

Организационно-финансовый блок заключается в разработке единой законодательной и организационно-финансовой базы Программы, установлении очередности реализации этапов, определении финансовой стратегии государства, формулировании научно-технической политики реализации Программы.

Блок технических проблем должен оценить количественные запасы и качество воды в поверхностных и подземных источниках, их взаимовлияние и связь с состоянием здоровья населения, выявить причины ухудшения качества воды; выполнить анализ технологий и конструкций водозаборов, технологий водоочистки, техническое состояние систем подготовки, подачи и распределения воды; провести анализ нормативно-законодательной базы (СНиПы, ГОСТы и др.); определить состав и перечень предприятий и отраслей промышленности и коммунального хозяйства, ответственных за производство оборудования, материалов и реагентов.

Пути реализации Программы сводятся к разработке региональных программ “Питьевая вода”, созданию новых ГОСТов, СНиПов и других нормативных документов, усовершенствованию контрольно-измерительного комплекса; реконструкции существующих, разработке новых современных технологий и сооружений для подготовки питьевой воды; оптимизации нормирования водопотребления, экономии и учета воды питьевого качества.

Государство осуществляет мониторинг водных объектов. **Государственный мониторинг водных объектов** представляет собой систему регулярных наблюдений за гидрологическими или гидрогеологическими и гидрогеохимическими показателями их состояния, обеспечивающую сбор, передачу и обработку полученной информации в целях своевременного выявления негативных процессов, прогнозирования их развития, предотвращения вредных последствий и определения степени эффективности осуществляемых водоохранных мероприятий. Государственный мониторинг водных объектов является составной частью системы государственного мониторинга окружающей природной среды.

Государством осуществляется также учет поверхностных и подземных вод и ведение водного кадастра. **Государственный водный кадастр** представляет собой свод данных о водных объектах, об их ресурсах, использовании водных объектов, о водопользователях и ведется в РФ по единой системе, основываясь на данных государственного учета вод. Данные водного кадастра являются основой для принятия решений при осуществлении государственного управления в области использования и охраны водных объектов. 23.11.96 принято Постановление Правительства РФ № 1403 “О ведении государственного водного кадастра”. Оно осуществляется Министерством природных ресурсов и федеральной службой РФ по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды.

В ведении государства находится **экспертиза** предпроектной и проектной документации на строительство и реконструкцию хозяйственных и других объектов, влияющих на состояние водных объектов. Государственная экспертиза представляет собой проверку соответствия этой документации исходным данным, техническим условиям и требованиям нормативной документации по проектированию и строительству.

Государственное управление осуществляется и в виде контроля за использованием и охраной водных объектов. **Государственный контроль** водных объектов призван обеспечить соблюдение:

- порядка использования и охраны водных объектов;
- лимитов водопользования (водопотребления и водоотведения);
- стандартов, нормативов и правил в области использования и охраны водных объектов;
- режима использования водоохраных зон;
- иных требований водного законодательства РФ.

Нормирование в области использования и охраны водных объектов заключается:

- в установлении лимитов водопользования;
- в разработке и принятии стандартов, нормативов и правил в области водопользования.

Правительством РФ 19.12.96 принято Постановление № 1504 “О порядке разработки и утверждения нормативов предельно допустимых вредных воздействий на водные объекты”. Нормативы предельно допустимых вредных воздействий (ПДВВ) на водные объекты разрабатываются и утверждаются по бассейну водного объекта или его участку в целях поддержания поверхностных и подземных вод в состоянии, соответствующем экологическим требованиям. Разработка указанных нормативов возложена на Минприроды по согласованию с Госкомэкологией, Минздравом, комитетом по рыболовству, федеральной службой по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Полученные нормативы предельно допустимых вредных воздействий необходимо использовать при решении вопросов, связанных с разработкой водохозяйственных балансов, схем комплексного использования водных ресурсов; размещения, проектирования, строительства объектов, влияющих на состояние вод и др.

На основании расчетных материалов по нормативам предельно допустимых воздействий на водные объекты, предоставляемых бассейновыми и другими территориальными органами Минприроды, а также исходя из недопустимости превышения предельно допустимых концентраций вредных веществ в водных объектах, определенных с

учетом целевого использования этих объектов, разрабатываются нормативы предельно допустимых сбросов (ПДС) вредных веществ в водные объекты. ПДС используются при выдаче лицензий на водопользование, установлении размеров платежей, связанных с использованием водными объектами, осуществлении государственного контроля за использованием и охраной водных объектов.

Лицензирование также является сферой государственного управления в области использования и охраны водных объектов.

Выдачу, оформление и регистрацию лицензии на водопользование осуществляет специально уполномоченный Государственный орган управления использованием и охраной водного фонда по согласованию с Минэкологией.

10.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ И ОХРАНА ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Водные объекты по основному назначению могут использоваться для целей: питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения; здравоохранения; промышленности и энергетики; сельского хозяйства; лесного хозяйства; гидроэнергетики; рекреации; транспорта; строительства; пожарной безопасности и др.

По техническим условиям существует общее, специальное и особое водопользование.

Общее водопользование осуществляется без применения технических средств и устройств при использовании водных объектов гражданами и юридическими лицами без получения лицензии на водопользование.

Специальное водопользование осуществляется с применением сооружений, технических средств и устройств гражданами и юридическими лицами только при наличии лицензии на водопользование.

Для обеспечения нужд обороны, федеральных энергетических систем, федерального транспорта и иных государственных и муниципальных нужд федеральные водные объекты могут предоставляться в **особое пользование** по решению Правительства РФ.

По условиям предоставления может быть совместное или обособленное водопользование, по срокам предоставления - бессрочное (постоянное) без установления срока, временное, краткосрочное (до 3 лет), долгосрочное (от 3 до 20 лет).

Предоставление водных объектов в пользование осуществляется на основании лицензии, заключенного в соответствии с ней договора, а также лимитами водопользования.

Лимиты водопользования (водопотребления и водоотведения) представляют собой предельно допустимые объемы изъятия водных ресурсов или сброса сточных вод нормативного качества, которые устанавливаются водопользователю на определенный срок. Водные объекты предоставляются в пользование путем выделения участков акватории или мест забора и сброса воды.

Водопользователи при использовании водных объектов имеют право осуществлять водопользование и получать в установленном порядке необходимую информацию о состоянии водных объектов в соответствии с Водным законодательством РФ.

Водопользователи обязаны:

- рационально использовать водные объекты;
- не допускать нарушения прав других водопользователей, а также нанесения вреда здоровью людей, окружающей природной среде;
- не допускать ухудшения качества используемых вод;
- содержать в исправном состоянии водохозяйственные сооружения и технические устройства;
- информировать госорганы об аварийных и других чрезвычайных ситуациях;
- своевременно осуществлять мероприятия по предупреждению и устранению аварий;
- вести в установленном порядке учет забираемых, используемых и сбрасываемых вод;
- своевременно вносить платежи за пользование водными объектами;
- выполнять другие обязанности в соответствии с водным законодательством РФ.

При использовании водных объектов необходимо принимать меры по их сохранению, предотвращению загрязнения, засорения и истощения, а также по ликвидации последствий указанных явлений. Водопользователи обязаны осуществлять производственно-технологические, мелиоративные, агротехнические, гидротехнические, санитарные и другие мероприятия, обеспечивающие охрану водных объектов.

При размещении, проектировании, строительстве, реконструкции, вводе в эксплуатацию объектов, а также при внедрении новых технологических процессов должно учитываться их влияние на состояние водных объектов и окружающую природную среду. Для этого необходимо создание **замкнутых систем технического водоснабжения**.

При эксплуатации хозяйственных и других объектов запрещается осуществлять сброс в водные объекты неочищенных и необеззаражен-

ных в соответствии с установленными нормативами сточных вод; производить забор воды из водных объектов, существенно влияющих на их состояние; осуществлять сброс сточных вод, содержащих вещества, для которых не установлены предельно допустимые концентрации или содержащих возбудителей инфекционных заболеваний.

Поддержание подземных и поверхностных вод в состоянии, соответствующем экологическим требованиям, обеспечивается установлением и соблюдением нормативов **предельно допустимых вредных воздействий** на водные объекты, которые устанавливаются исходя из:

- предельно допустимой величины антропогенной нагрузки, длительное воздействие которой не приведет к изменению экосистемы водного объекта;
- предельно допустимой массы вредных веществ, которая может поступать в водный объект и на его водосборную площадь.

Нормативы предельно-допустимых сбросов вредных веществ в водные объекты устанавливаются исходя из условия недопустимости превышения предельно-допустимых концентраций вредных веществ в водных объектах.

Постановлением Правительства РФ № 1504 от 19.12.96 “О порядке разработки и утверждения нормативов предельно допустимых вредных воздействий на водные объекты” разработка нормативов по бассейну водного объекта или его участку возложена на Минприроду по согласованию с Госкомэкологией, Минздравом, Госкомитетом по рыболовству.

Для поддержания водных объектов в состоянии, соответствующем экологическим требованиям, для предотвращения загрязнения, засорения и истощения поверхностных вод, а также сохранения среды обитания объектов животного и растительного мира устанавливаются водоохранные зоны. Правительство РФ 23.11.96 приняло Постановление № 1404 “Положение о водоохранных зонах водных объектов и их прибрежных защитных полосах”. Водоохранной зоной является территория, примыкающая к акватории водного объекта, на которой устанавливается специальный режим использования и охраны природных ресурсов и осуществления иной хозяйственной деятельности. Минимальная ширина водоохранных зон устанавливается для участков рек в зависимости от их протяженности 50 - 500 м. В пределах водоохранных зон устраиваются прибрежные защитные полосы, на территории которых вводятся дополнительные ограничения природопользования.

Важную роль в использовании и охране водных объектов имеет **экономическое регулирование**, основным принципом которого является платность водопользования. Экономическое регулирование ис-

пользования, восстановления и охраны водных объектов предусматривает создание систем:

- платежей, связанных с использованием водными объектами (водный налог);
- финансирования восстановления и охраны водных объектов;
- экономического стимулирования рационального использования, восстановления и охраны водных объектов.

Плата за пользование водными объектами (водный налог) поступает в федеральный бюджет (40 %) и бюджеты субъектов (60 %) РФ.

Плата, направляемая на восстановление и охрану водных объектов, складывается из платы за изъятие воды из водных объектов в пределах лимитов и за сверхлимитное, сброс сточных вод нормативного качества в пределах лимитов; использование водных объектов без изъятия воды в соответствии с условиями лицензии на водопользование.

Плата, направляемая на восстановление и охрану водных объектов за сброс сточных вод с превышением установленных нормативов, сброс сточных вод нормативного качества сверх установленных лимитов, направляется в федеральный бюджет (10 %), бюджет субъекта РФ (30 %), местный бюджет (60 %). За сверхлимитное изъятие воды устанавливается повышенная плата.

Экономическое стимулирование рационального использования, восстановления и охраны водных объектов предусматривает установление налоговых и иных льгот, кредитов, представляемых на восстановление и охрану водных объектов, предупреждение и ликвидацию вредного воздействия вод.

В последнем разделе Водного Кодекса рассматривается целевое использование водных объектов для питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения, которое является приоритетным, резервирование источников питьевого водоснабжения, для лечебных целей, промышленности и энергетики, сельского и лесного хозяйства, гидроэнергетики, рыбного и охотничьего хозяйства, для транспорта и лесосплава, рекреации, добычи полезных ископаемых, обеспечения пожарной безопасности, а также для сброса сточных и дренажных вод.

Водный кодекс предусматривает административную и уголовную ответственность за нарушение водного законодательства РФ.

ГЛАВА 11. ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДНЫХ РЕСУРСОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

11.1. Свойства и классификация вод

Вода занимает особое место среди всех соединений в смысле первостепенной ее важности в самых разнообразных процессах и явлениях живой и неживой природы, а также в практическом использовании ее человеком.

Запасы воды на Земле исчисляются примерно в 1400 млн.км³, около 98 % из них являются солеными. Большая часть пресной воды, доля которой и так невелика, труднодоступна для использования ее человеком, так как сосредоточена в ледниках на южном и северном полюсах нашей планеты, вершинах гор и водоносных слоях под землей. Ежегодный объем потребления пресной воды в мире составляет 3900 млрд. м³, около половины его теряется безвозвратно, другая половина превращается в сточные воды.

Качественный и количественный состав природных вод формируется под влиянием естественных процессов. В зависимости от степени минерализованности воды делятся на пресные (содержание солей менее 1 г/л), солоноватые (1-10 г/л), соленые (10-50 г/л) и рассолы (более 50 г/л). По преобладающему аниону различают воды карбонатные (гидрокарбонатные), сульфатные и хлоридные.

Жесткость природных вод обусловлена присутствием в них солей кальция и магния и выражается концентрацией ионов Ca²⁺ и Mg²⁺ в ммоль-экв/л (мг-экв/л). Общая жесткость воды подразделяется на карбонатную и некарбонатную. Карбонатная связана с наличием в воде карбонатов и бикарбонатов кальция и магния, а некарбонатная - остаточных солей этих катионов (сульфатов, нитратов, хлоридов и др.).

Природные воды принято делить на три вида, сильно различающиеся по наличию примесей. Атмосферные - воды дождевых и снеговых осадков - характеризуются сравнительно небольшим количеством примесей, главным образом, растворенными газами, и почти не содержат растворенных солей, в частности, кальция и магния (мягкая вода).

Поверхностные воды - речные, озерные, морские, ледниковые - имеют значительно более широкую гамму примесей, в том числе двууглекислые соли кальция, магния, натрия, калия, а также сернокислые и хлористые соли от ничтожных количеств до полного насыщения.

Подземные - воды артезианских скважин, колодцев, ключей, гейзеров - характеризуются разнообразием состава растворенных солей,

которые зависят от состава и структуры почв и горных пород, через которые просачиваются атмосферные и поверхностные воды, образуя подземные водоемы. Фильтрующая способность почв и горных пород обуславливает высокую прозрачность вод и отсутствие в них примесей органического происхождения.

Вода находится на Земле одновременно в трех агрегатных состояниях (жидкость, пар и твердое - лед), что делает нашу планету уникальной. Водяной пар задерживает тепловое излучение с поверхности Земли, но пропускает солнечные лучи, что способствует смягчению климата. Лед легче воды и не тонет, что не позволяет промерзнуть водоёмам до дна и сохранить в них жизнь зимой.

Физические свойства воды в большинстве своем уникальны и резко выражены по сравнению с такими же свойствами других веществ. Вода имеет самую высокую по сравнению с другими жидкостями теплоемкость, удельную теплоту парообразования, теплопроводность. Следствием этих свойств является медленное нагревание и охлаждение воды, что в значительной мере и определяет ее воздействие на климат нашей планеты.

Вода имеет высокую диэлектрическую проницаемость, что обеспечивает длительное пребывание веществ в растворенном состоянии и приводит к тому, что в биосфере вода никогда не бывает чистой.

Одним из важнейших свойств воды является ее способность к образованию растворов, что связано с особенностями строения воды. Молекула воды характеризуется значительной полярностью, образуя диполь. Это позволяет молекулам воды соединяться друг с другом в агрегаты и в итоге структуры различной плотности упаковки. Вода является универсальным растворителем, что сыграло важнейшую роль в формировании состава природных вод.

По химическим свойствам вода представляет собой реакционно-способное вещество, вступающее в реакции с соединениями различных классов - галогенами, щелочными металлами, атомарным кислородом и др.

В отличие от других естественных богатств вода находится в непрерывном движении, совершая круговорот в природе, который связывает воедино все воды Земли и делает их ресурсы практически неисчерпаемыми. Началом круговорота является ее испарение с поверхности морей, океанов и континентов, происходящее под действием солнечной энергии и создающее атмосферную влагу. Часть испарившейся воды переносится воздушными течениями на большие расстояния и выпадает в виде дождя или снега, питая реки, озера, подземные воды, поглощаясь почвой. В итоге вода возвращается в моря и океаны и про-

цесс повторяется. Вследствие круговорота в гидросфере происходит постоянный обмен водных масс.

11.2. ПОТРЕБЛЕНИЕ ВОДЫ

Основными категориями потребителей вода расходуется:

1) на хозяйственно-питьевые нужды населения, 2) в сельском хозяйстве, 3) для промышленности. Кроме того, вода используется для целей гидроэнергетики, здравоохранения, транспорта, рекреации, лесного хозяйства, пожарной безопасности и иных целей.

Классификация вод по основному целевому назначению приведена на рисунке 11.1.

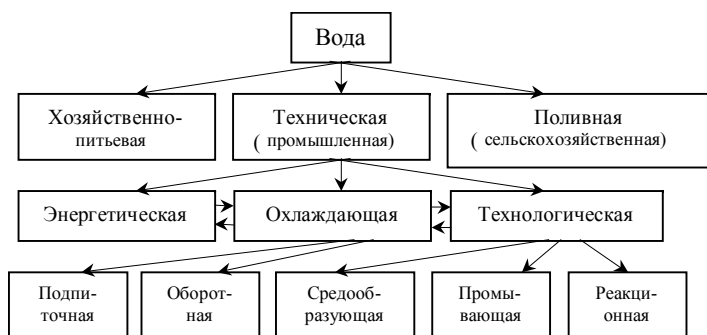


Рис. 11.1. Классификация вод по целевому назначению

Хозяйственно-питьевая вода должна быть безвредна для здоровья человека, иметь хорошие органолептические показатели и быть пригодной для использования в быту. Качество такой воды регламентировано ГОСТ 2874-82 “Вода питьевая”, в котором приводится целый ряд показателей. Среди них мутность, цветность, запахи, привкусы, рН, общая жесткость, содержание различных элементов (железо, марганец, медь, цинк, алюминий, мышьяк, молибден и др.), анионов (нитраты, фтор, сульфаты, хлориды, полифосфаты).

Требования к воде для сельскохозяйственных нужд обусловлены целями, для которых она предназначена. Например, для нужд животноводства требуется вода с минерализацией до 3 г/л, на орошение качество воды не нормируется, но она не должна вызывать засоление почвы.

В промышленности (техническая) вода служит для технологических и энергетических целей, а также для охлаждения.

Технологическую воду подразделяют на средообразующую, промывающую и реакционную. Вода может служить в качестве химического реагента или промышленного сырья; среды, в которой протекают те или иные химические реакции. Средообразующую воду используют для растворения и образования пульп, при обогащении и переработке руд, гидротранспорте продуктов и отходов производства. Промывающая вода применяется для промывки газообразных, жидких и твердых продуктов и изделий в таких процессах, как, например, абсорбция, экстракция. В этом случае требования к воде определяются технологией производства.

Технологическая вода непосредственно контактирует с продуктами и изделиями и поэтому загрязняется в большей степени по сравнению с другими видами вод.

Энергетическая вода потребляется для получения пара и нагрева оборудования, помещений, продуктов, она обязательно подвергается специальной обработке. Эта вода не должна содержать примесей, вызывающих образование накипи, вспенивания котловой воды, унос солей с паром и коррозию металла. Основные требования к ней: предельно малые значения общей жесткости, растворенного кислорода, минимальное солесодержание, отсутствие взвешенных веществ и соединений кремния.

Наибольшее количество воды в промышленности (65-80 %) используется для охлаждения жидких и газообразных продуктов в теплообменных аппаратах. Эта вода должна быть стабильной, иметь малую карбонатную жесткость, предельно малые концентрации ионов железа и сероводорода, иметь минимальное количество биологических загрязнений и не содержать грубых взвешенных частиц. Охлаждающая вода не соприкасается с материальными потоками и не загрязняется, а лишь нагревается.

В соответствии с назначением воду в системах производственно-водообеспечения можно подразделить также на четыре категории:

- вода I категории используется для охлаждения жидких и конденсации газообразных продуктов в теплообменных аппаратах без соприкосновения с продуктом, вода нагревается и практически не загрязняется;
- вода II категории служит в качестве среды, поглощающей и транспортирующей растворимые и нерастворимые примеси без нагрева, вода загрязняется, но не нагревается (гидротранспорт, обогащение полезных ископаемых);

- вода III категории используется также как среда, поглощающая и транспортирующая механические и растворенные примеси, но подвергается нагреву (улавливание и очистка газа, гашение кокса и т.п.);
- вода IV категории служит в качестве экстрагента и растворителя реагента, например, при флотационном обогащении полезных ископаемых.

Для получения исходной воды с заданными потребителями свойствами необходима предварительная очистка или обработка воды.

Обработка воды с целью сделать ее пригодной для питья, хозяйственных или производственных целей представляет собой комплекс физических, химических и биологических методов изменения ее первоначального состава. Под обработкой воды понимают не только ее очистку от ряда нежелательных и вредных примесей, но и улучшение природных свойств путем обогащения ее недостающими ингредиентами.

Все многообразие методов обработки воды можно подразделить на следующие основные группы:

- 1) улучшение органолептических свойств воды (осветление, обесцвечивание, дезодорация и др.);
- 2) обеспечение эпидемиологической безопасности (хлорирование, озонирование, обработка ультрафиолетовыми лучами и т.п.);
- 3) кондиционирование минерального состава (фторирование и обесфторивание, обезжелезивание и деманганация, умягчение и обессоливание и др.).

Метод обработки воды выбирают на основе предварительного изучения состава и свойств воды источника и их сопоставления с требованиями потребителя. Выбор метода производят по данным технико-экономического анализа, руководствуясь минимальными затратами и высоким технологическим эффектом.

Количество воды, подаваемой на производственные нужды, должно соответствовать технологическим требованиям с учетом его влияния на выпускаемую продукцию и обеспечения надлежащих санитарно-гигиенических условий для обслуживающего персонала.

Определение количества воды, необходимой потребителю, осуществляется по удельным нормам водопотребления.

Нормой водопотребления считается целесообразное количество воды, необходимое для производственного процесса, установленное (или рекомендуемое) на основании передового опыта или научно-обоснованного расчета.

В укрупненную норму водопотребления входят все расходы воды на предприятии: производственные, хозяйственно-питьевые, бытовые и т.п.

Средние удельные расходы воды на производство некоторых видов продукции (нормы водопотребления) приведены в табл. 11.1.

Таблица 11.1

Удельные расходы воды на производство различных видов продукции

Вид продукции или технологический процесс	Расход воды, м ³ /т продукта
Переработка нефти	15-25
Производство: стали	220-245
чугуна	250-300
никеля	4000
Получение: серной кислоты	77
каустической соды	95-115
синтетического волок-	2500-5000
на	500-1000
пластмассы	400-800
бумаги и картона	2-13
цемента	

Промышленные предприятия потребляют воду исходя из характера и объема производства, состава исходного сырья и получаемого продукта, роли воды в технологических процессах, условий использования воды и ее физико-химических показателей, схемы водоснабжения.

Наиболее крупными производственными потребителями воды являются металлургические и нефтеперерабатывающие заводы, теплоэлектростанции, предприятия химической и целлюлозно-бумажной промышленности.

11.3. ХАРАКТЕРИСТИКА СТОЧНЫХ ВОД

Сточная вода - это вода, бывшая в бытовом, сельскохозяйственном или производственном употреблении, а также прошедшая через какую-либо территорию, когда загрязнения изменяют ее первоначальный химический состав или физические свойства.

Сточные воды, отводимые с территории промышленных предприятий, в зависимости от условий образования делятся на:

1) производственные (промышленные) - использованные в технологических процессах производства или получающиеся при добыче полезных ископаемых;

2) бытовые (хозяйственно-фекальные) - от санитарных узлов производственных и непроизводственных корпусов и зданий, душевых установок, прачечных и др.;

3) атмосферные (ливневые) - дождевые и от таяния снега.

Хозяйственно-бытовые стоки достаточно однообразны, содержание в них органических примесей около 58 %, минеральных 42 %, в том числе биогенные элементы (азот, фосфор, калий).

Атмосферные воды, стекающие с территории предприятий, загрязнены органическими и минеральными веществами.

Производственные сточные воды делятся на две категории: загрязненные и незагрязненные. Загрязненные содержат различные примеси и подразделяются на три основные группы:

1) загрязненные преимущественно минеральными примесями (предприятия металлургической, машиностроительной, рудо- и угледобывающей промышленности; заводы по производству минеральных удобрений, кислот, строительных изделий и материалов и др.);

2) загрязненные преимущественно органическими примесями (предприятия мясной, рыбной, молочной, пищевой, целлюлозно-бумажной, химической, микробиологической промышленности; заводы по производству пластмасс, каучука и др.);

3) загрязненные минеральными и органическими примесями (предприятия нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, текстильной, легкой, фармацевтической промышленности; заводы по производству консервов, сахара, продуктов органического синтеза, бумаги, витаминов и др.).

По концентрации загрязняющих веществ производственные сточные воды разделяются на четыре группы, содержащие 1-500, 500-5000, 5000-30000 и более 30000 мг/л примесей.

Производственные сточные воды могут различаться по физическим свойствам загрязняющих их продуктов, по степени агрессивности (слабоагрессивные $pH=6-6,5$ и $pH=8-9$, сильноагрессивные $pH < 6$ и $pH > 9$ и неагрессивные $pH=6,5-8$).

Незагрязненные производственные сточные воды поступают от холодильных, компрессорных, теплообменных аппаратов. Кроме того они образуются при охлаждении основного производственного оборудования и продуктов производства.

На различных предприятиях, даже при одинаковых технологических процессах, состав производственных сточных вод, режим водоот-

ведения и удельный расход на единицу выпускаемой продукции весьма разнообразны. Большое значение в формировании состава производственных сточных вод имеет вид перерабатываемого сырья.

В анализируемых сточных водах должны определяться: содержание компонентов, специфичных для данного вида производства (фенолов, нефтепродуктов, ПАВ и т.п.); общее количество органических веществ, выражаемое величинами БПК_п и ХПК; активная реакция; степень минерализации; интенсивность окраски и др. Физико-химические показатели производственных сточных вод свидетельствуют о широком диапазоне колебаний состава этих вод, что вызывает необходимость тщательного обоснования выбора оптимального метода очистки для каждого из них.

В технологических процессах образуются следующие основные виды сточных вод.

Реакционные воды, получающиеся при протекании химических реакций, они загрязнены исходными веществами и продуктами реакции.

Воды, содержащиеся в сырье и исходных продуктах в виде свободной или связанной влаги и выделяющиеся в процессах переработки.

Промывные воды образуются при промывке сырья, продуктов, получаемых в технологических процессах, а также оборудования.

Маточные водные растворы, получающиеся при проведении процессов в водных средах.

Водные экстракты и абсорбционные жидкости образуются при использовании воды в качестве экстрагента или абсорбента, наибольшие объемы образуются при мокрой очистке газов.

Охлаждающие воды - от охлаждения продуктов и аппаратов; вода, не соприкасающаяся с технологическими продуктами, применяется в системах оборотного водоснабжения.

Другие воды сточных вод образуются от вакуум-насосов, конденсаторов смешения, при гидрозолоудалении, от мойки оборудования, тары, помещений.

Отведение производственных сточных вод по общей или отдельным сетям, а также смешение этих вод с бытовыми сточными водами во многом зависит от того, будет ли в дальнейшем принята их совместная или раздельная очистка. Условия отведения сточных вод определяются также характером загрязняющих веществ.

Количество производственных сточных вод находится в зависимости от производительности предприятия по укрупненным нормам водоотведения для различных отраслей промышленности.

Нормой водоотведения является установленное среднее количество сточных вод, отводимое от производства в водоем, при целесообразной норме водопотребления. Укрупненная норма водоотведения включает количество выпускаемых в водоем сточных вод - очищенных производственных и бытовых; производственных, не требующих очистки, фильтрационных из прудов-осветлителей, хвостохранилищ и шламонакопителей.

Укрупненные нормы водоотведения в различных отраслях промышленности колеблются в широких пределах. Например, при добыче 1 т нефти образуется 0,4 м³ сточных вод, 1 т угля в шахтах - 0,3 м³, при выплавке 1 т стали или чугуна - 0,1 м³, производстве 1 т кальцинированной соды - от 8 до 10 м³, вязкого штапельного волокна - 233 м³, при выработке 1 МВт.ч электроэнергии - 5 м³ сточных вод.

При отсутствии норм водоотведения количество сточных вод определяется по технологическим расчетам в соответствии с регламентом производства. Количество сточных вод от крупных промышленных предприятий достигает 200-400 тыс. м³/сут.

Для разработки рациональной схемы водоотведения и оценки возможности повторного использования производственных сточных вод изучается их состав и режим водоотведения. При этом анализируются физико-химические показатели сточных вод и режим поступления в канализационную сеть не только общего стока промышленного предприятия, но и сточных вод от отдельных цехов, а при необходимости от отдельных аппаратов.

При проектировании водоочистных сооружений необходимо знать не только суточное количество сточных вод, но и режим их поступления по часам суток, иначе говоря, часовой график притока сточных вод. Производственные сточные воды могут поступать в течение смены равномерно и неравномерно. На ряде производств химической, легкой, текстильной, пищевой, фармацевтической и других отраслей промышленности происходят залповые поступления высококонцентрированных и высокотоксичных сточных вод.

Специфика технологии различных производств требует в ряде случаев учитывать режим притока сточных вод не только в течение суток, но и по месяцам или сезонам года.

Для учета неравномерности водоотведения за различные промежутки времени существуют коэффициенты неравномерности водоотведения. Коэффициент часовой неравномерности водоотведения $K_{ч}$ представляет собой отношение максимального часового расхода $Q_{ч,max}$ к среднему часовому $Q_{ч,ср}$ в сутки наибольшего водоотведения, а коэффициент суточной неравномерности $K_{сут}$ - отношение максимально-

го суточного расхода $Q_{\text{сут. max}}$ к среднему суточному $Q_{\text{сут. ср.}}$. Общий коэффициент неравномерности водоотведения $K_{\text{общ}}$, применяемый при расчете канализационной сети, получают перемножением коэффициентов суточной и часовой неравномерности:

$$K_{\text{ч}} = Q_{\text{ч. max}} / Q_{\text{ч. ср.}}; \quad K_{\text{сут}} = Q_{\text{сут. max}} / Q_{\text{сут. ср.}}; \quad K_{\text{общ}} = K_{\text{ч}} \cdot K_{\text{сут.}}$$

Общий коэффициент неравномерности обычно определяют в зависимости от средних секундных расходов сточных вод.

Коэффициенты часовой неравномерности водоотведения общего стока для различных отраслей промышленности колеблются от 1 до 2.

Для усреднения расхода и концентрации сточных вод, а иногда и по обоим показателям одновременно, применяют специальные сооружения - усреднители. Они подразделяются на контактные и проточные. Первые применяются при небольших расходах, периодическом сбросе сточных вод и необходимости 100 % усреднения концентрации загрязняющих веществ. Вторые действуют по принципу дифференцирования потока (многокоридорные усреднители), а также механического или пневматического перемешивания.

11.4. Пути уменьшения количества сточных вод и их загрязненности

Радикальным решением проблемы природных ресурсов, в том числе и водной среды, от влияния хозяйственной деятельности является создание и внедрение в промышленность безотходных и безводных технологических процессов. Под такими процессами понимают отдельное производство или совокупность производств, в результате деятельности которых исключается отрицательное воздействие на окружающую среду. По существу безотходная технология представляет собой сочетание организационно-технических процессов и способов подготовки сырья и материалов, обеспечивающих комплексное использование сырья и энергии. Практически может быть реализована малоотходная технология, где большинство отходов, по существу, является сырьем, которое может быть использовано для получения полезной продукции.

Отработавшие воды можно отнести к основным отходам большинства предприятий. Действующие системы очистки включают сбор, транспортирование, а затем соответствующую очистку воды. При этом эффективность очистки сточных вод должна быть такой, чтобы остаточное содержание загрязнений было во много раз меньше существующих предельно допустимых концентраций из-за аддитивного дей-

ствия веществ одного лимитирующего признака вредности, а это неизбежно связано с большими капитальными и эксплуатационными затратами.

Развитие систем оборотного и последовательного использования воды способствует резкому, примерно в 20-25 раз, уменьшению объемов водопотребления и водоотведения, однако не исключает, как правило, сброса в водные объекты засоленных, так называемых продувочных вод.

Чтобы добиться полного исключения сброса в водоемы загрязняющих веществ в сравнительно короткий срок, необходимо разработать и поэтапно внедрить замкнутые системы водопользования отдельных производств. Создание замкнутых систем водообеспечения позволяет снизить удельные расходы свежей воды и, следовательно, сточных вод на единицу продукции.

Свежая вода из водных источников должна использоваться только для подпитки замкнутых систем, для питьевых и хозяйственно-бытовых целей, а также для специальных технологических операций, где не могут быть использованы очищенные сточные воды.

Современные технологии и техника очистки обеспечивает получение воды по существу любой заданной степени чистоты из любой сточной воды, т.е. создание замкнутых водооборотных систем может тормозиться только причинами экономического характера.

В основу современных технологических систем с многократным использованием воды и минимальным воздействием на окружающую среду положены принципы совершенствования как основных технологических процессов, так и систем использования и очистки воды. К первым относятся: разработка новых технологических процессов с сокращением или полным исключением воды из технологических операций, комплексная переработка исходного сырья и продуктов, совершенствование технологических процессов и аппаратов, применение безводного сырья или его предварительное обезвоживание. Вторые включают: полную очистку всех производственных, хозяйственно-бытовых и ливневых сточных вод на локальных и общих очистных сооружениях с получением воды, пригодной для использования в замкнутых водооборотных системах; внедрение современных интенсивных методов и аппаратов для очистки воды; утилизация ценных компонентов сточных вод; внедрение аппаратов воздушного охлаждения; организация систем оборотного, повторного и многократного использования воды.

Все перечисленные мероприятия являются составными частями организации производства с минимальными отходами, количество ко-

торых определяется общим уровнем развития той или иной отрасли народного хозяйства, экономическими, экологическими и другими факторами. Разрабатывать подобные системы следует с учетом не только технологических особенностей предприятий и образующихся производственных отходов, но и имеющихся источников исходной воды и ее качества, наличия других источников загрязнения (кроме производственных) и возможных потребителей отходов, а также особенностей промышленного региона в целом.

Затраты на создание бессточных производств определяются в значительной степени технологией этих производств и эффективностью методов локальной очистки сточных вод. По-видимому, в большинстве случаев организация бессточных производств экономически оправдана вследствие получения дополнительной продукции (извлекаемой из воды), отсутствия необходимости строительства крупных сооружений для транспортировки и очистки природной воды, строительства сооружений для очистки сточных вод до требуемого качества, в случае спуска их в природные водоемы, предотвращения возможности загрязнения водоемов в случае аварий и других непредвиденных причин и т.д.

11.5. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Загрязнения производственных сточных вод чрезвычайно разнообразны, дать какую-либо типовую характеристику этих вод не представляется возможным, поэтому в каждом отдельном случае необходимо изучение их состава и свойств, которые зависят от вида производства.

По своей природе загрязнения делятся на минеральные, органические, бактериальные и биологические.

К минеральным загрязнениям относятся песок, глина, глинистые частицы, частицы руды, шлака, растворы минеральных солей, кислот и щелочей, минеральные масла, железо, кальций, магний, кремний и другие вещества.

Органические загрязнения различаются по классам органических соединений (углеводороды, спирты, органические кислоты, ароматические и высокомолекулярные соединения и др.), они могут быть растительного и животного происхождения. К растительным относятся остатки растений, плодоовощей, злаков, бумага, растительные масла и пр., основным химическим элементом их является углерод. Загрязнениями животного происхождения представлены физиологические вы-

деления людей и животных, остатки мускульных и жировых тканей животных, клеевые вещества и т.п. Они характеризуются довольно значительным содержанием азота, кроме того в них имеются фосфор, сера и водород.

Бактериальные и биологические загрязнения представляют собой различные микроорганизмы - дрожжевые и плесневые грибки, мелкие водоросли и бактерии, в том числе и болезнетворные, они свойственны в основном бытовым водам и некоторым видам производственных сточных вод (консервных заводов, кожевенно-обрабатывающих предприятий, мясокомбинатов, биофабрик и т.п.). По своему химическому составу они относятся к органическим загрязнениям, но выделяются в отдельную группу ввиду особого взаимодействия с другими примесями сточных вод.

По агрегатному состоянию находящиеся в воде вещества можно разделить на твердые, жидкие и газообразные.

Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ) рекомендована следующая классификация химических загрязнителей воды:

- 1) биологически нестойкие органические соединения;
- 2) малотоксичные неорганические соли;
- 3) нефтепродукты;
- 4) биогенные соединения;
- 5) вещества со специфическими токсичными свойствами, в том числе тяжелые металлы, биологически жесткие неразлагающиеся органические соединения.

В зависимости от специфичности действия примесей на водные объекты они могут быть разделены на следующие группы:

- 1) неорганические примеси со специфическими токсичными свойствами, к ним относятся соли тяжелых металлов;
- 2) неорганические примеси, не обладающие токсичным действием, например, рудообогатительных фабрик, цементных заводов и др;
- 3) нетоксичные органические вещества, например, пищевых отраслей промышленности;
- 4) органические вещества со специфическими токсичными свойствами предприятий органического синтеза, нефтепереработки и др.

Кроме показателей общего содержания органических веществ (ХПК, БПК), нефтепродуктов, для оценки состава производственных сточных вод определяют концентрацию индивидуальных примесей.

Л.А. Кульским была предложена классификация примесей в воде по фазово-дисперсному состоянию с учетом физико-химических свойств.

Исходя из анализа закономерностей, которым подчиняются процессы очистки воды, он сгруппировал загрязнения по признаку их физико-химического состояния в воде, которое в известной степени определяется дисперсностью вещества. Указанный принцип позволил объединить в небольшое количество групп самые разнообразные по химической и физической характеристике примеси природных и сточных вод. По этому признаку все вещества делятся на четыре группы: две гетерогенные, в которых частицы не полностью смешиваются с водой, и две гомогенные, дающие с водой истинные растворы. Этими группами являются: 1) взвеси, 2) коллоидные растворы, 3) органические молекулы и растворенные газы, 4) электролиты.

Первая группа примесей имеет размеры частиц больше 10^{-6} м, которые образуют с водой взвеси. Это частицы песка, глины, нерастворимые соли, некоторые органические вещества. Взвеси обуславливают мутность воды, а в некоторых случаях ее цветность.

Вторая группа включает вещества с размерами частиц от 10^{-8} до 10^{-6} м. Эти загрязнения образуют с водой коллоидные системы. В коллоидном состоянии могут находиться вещества как минерального происхождения, например, SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, так и органического, например, гумусовые. Примеси, входящие во вторую группу, характеризуются особыми молекулярно-кинетическими свойствами, а вследствие более мелких размеров их самопроизвольное оседание крайне затруднительно.

Третью и четвертую группы составляют полностью растворяющиеся в воде вещества, имеющие размер частиц менее 10^{-8} м. К третьей группе относятся различные органические молекулы (углеводороды, органические кислоты, спирты, кетоны, альдегиды, ароматические соединения, нефть и продукты ее переработки и т.п.), растворенные в воде газы (O_2 , CO_2 , H_2S , и др.). Четвертую группу составляют неорганические вещества, диссоциирующие на ионы - электролиты (минеральные кислоты, щелочи, соли всевозможных металлов).

Исходными принципами классификации послужила фазово-дисперсная характеристика веществ с учетом их химических особенностей, которая определяет поведение этих соединений в водной среде по отношению к вводимым в воду реагентам. Каждому такому состоянию примесей соответствуют определенные технологические приемы и методы их удаления. Способность многих веществ в водной среде изменять свое фазово-дисперсное состояние под влиянием физико-химических факторов, таких как солевой состав, pH, температура и другие, открывает возможность варьировать технологические приемы и методы регулирования процессов обработки воды. Систематизация

веществ по этим признакам позволяет все загрязнения природных и сточных вод свести к нескольким группам, принадлежность к которым уже предопределяет технологию водоочистки.

Таким образом, учитывая особенности всех четырех групп, можно для каждой из них находить совокупность эффективных мер воздействия, приводящих к изменению фазово-дисперсного состояния примесей воды в желаемом направлении. Такие превращения являются целью большинства технологических процессов по удалению загрязнений. Между фазово-дисперсным состоянием вещества, загрязняющего воду, и выбором совокупности методов их удаления существует вполне определенная связь. При этом химическая природа примесей и определяет конкретные способы наиболее целесообразного ведения процесса из числа рекомендованных для данной группы.

Описанная классификация дает возможность выбрать рациональную компоновку очистных сооружений и эффективное управление технологическими процессами водообработки, а также оптимизировать работу очистных сооружений, делая реальным применение ЭВМ при решении сложных практических и теоретических задач водообработки.

11.6. КАЧЕСТВО ВОДЫ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

При решении вопроса об отведении сточных вод в водный объект и о мерах по его охране от загрязнения следует исходить из степени его загрязненности и водности. Для оценки допустимой степени снижения качества поверхностных вод служат требования к составу и свойствам воды и предельно допустимые концентрации (ПДК) веществ в воде водных объектов в соответствии с видом водопользования (питьевого, культурно-бытового, рыбохозяйственного и др.). Водные объекты следует считать загрязненными, если в расчетном пункте (створе) не соблюдаются установленные для данного вида водопользования требования к составу и свойствам воды и нормативы ПДК, приведенные в “Санитарных правилах и нормах охраны поверхностных вод от загрязнения” (СПиН № 4630-88, именуемые в дальнейшем Правилами).

В Правилах рассматриваются нормативы качества воды для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, требования к охране вод при различных видах хозяйственной деятельности, к условиям отведения сточных вод в водные объекты, к размещению, проектированию, реконструкции предприятий и эксплуатации объектов, влияющих на состояние поверхностных вод. В

Правилах приводятся гигиенические требования к составу и свойствам воды в пунктах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, а также ПДК и ОДУ (ориентировочно-допустимые уровни) для 1345 химических веществ и класс их опасности по четырем классам: чрезвычайно опасные, высокоопасные, опасные и умеренно опасные.

Правила устанавливают нормативы качества воды для водоемов по двум категориям водопользования. К первой относятся использование водного объекта в качестве источника централизованного или нецентрализованного хозяйственно-питьевого водоснабжения, а также для водоснабжения предприятий пищевой промышленности. Ко второй - использование водного объекта для культурно-бытовых целей населения, рекреации, спорта, а также водных объектов, расположенных в черте населенных пунктов. Вид водопользования определяется органами санитарно-эпидемиологической службы.

Для каждого из двух видов водопользования правилами установлены гигиенические требования к составу и свойствам водных объектов. В случае одновременного использования воды водного объекта для различных нужд народного хозяйства следует исходить из более жестких требований в ряду одновременных нормативов качества воды.

Загрязняющие вещества подразделяются на три группы по лимитирующему показателю вредности (ЛПВ), соответственно характеру их воздействия на организм человека и внутриводоемные биологические процессы: общесанитарный, санитарно-токсикологический и органолептический показатели.

Пригодность источника для водоснабжения определяется на основании данных его санитарного обследования с учетом результатов гидрогеологических, гидрологических и топографических изысканий. Вода источников водоснабжения должна соответствовать СПиН 2.1.4.559-96 "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества", а также ГОСТ 17.1.03-87 "Правила выбора и оценка качества источников централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения". В этой воде не должно быть нежелательных примесей, которые не могут быть удалены методами обработки, а концентрация загрязнений должна соответствовать эффективности применяемых методов очистки. Требования к качеству воды для купания и спорта нормирует ГОСТ 17.1.5.02-80 "Гигиенические требования к зонам рекреации водных объектов".

Для водоемов рыбохозяйственного назначения устанавливаются два вида водопользования: для сохранения и воспроизводства ценных

Температура	Летняя температура воды в результате спуска сточных вод не должна повышаться более чем на 3 °С по сравнению со среднемесячной температурой самого жаркого месяца за последние 10 лет		Температура не должна повышаться более чем на 5 °С по сравнению с естественной температурой воды
Реакция рН	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5
Минеральный состав	Не должен превышать по сухому остатку - 1000 мг/л, в том числе хлоридов 350 мг/л, сульфатов 500 мг/л		—
Растворенный кислород	Не менее 4,0 мг/л	4,0 мг/л	6,0 мг/л
Биохимическое потребление кислорода (БПК _п)	Не более 3,0 мг/л	6,0 мг/л	3,0 мг/л
Химическое потребление кислорода (ХПК)	Не более 15,0 мг/л	30,0 мг/л	—

Основы нормирования в санитарной охране водоемов базируются на ПДК отдельных вредных веществ, практически же их в составе сточных вод содержатся как минимум несколько. Сумма концентраций всех веществ, выраженных в долях от соответствующих ПДК для каждого вещества в отдельности, не должна превышать единицы:

$$\sum_1^i \frac{C_i}{C_{\text{нр.д}}} \leq 1,$$

где C_i , $C_{\text{нр.д}}$ - соответственно концентрации и ПДК вредных веществ в водоеме.

Большое значение имеет правильная организация выпуска сточных вод в водоемы, которая определяет процесс разбавления и дальнейшее самоочищение, связанное со способностью водоемов к ликвидации загрязняющих примесей и восстановлению природных качеств воды.

При спуске в водный объект сточных вод, содержащих загрязняющие вещества, качество воды в нем ухудшается. Концентрация этих веществ не остается постоянной, она изменяется вследствие разбавления, а также биологических, физико-химических и химических процессов.

Условия отведения сточных вод в водные объекты определяются с учетом:

- степени возможного смешения и разбавления сточных вод водой водного объекта;
- фоновое качество воды водного объекта выше места рассматриваемого выпуска сточных вод;
- нормативов качества воды водных объектов применительно к виду водопользования.

При расчете качества воды водных объектов исходные данные можно подразделить на три группы: 1) гидрологические и гидравлические характеристики водного объекта; 2) характеристика источника загрязнения; 3) требования к качеству воды водного объекта в расчетных (или контрольных) пунктах водопользования.

На основании расчетов для каждого выпуска сточных вод и каждого загрязняющего вещества устанавливаются нормы предельно допустимых сбросов (ПДС) веществ в водные объекты, соблюдение которых должно обеспечить нормативное качество воды в расчетном створе в соответствии с требованиями к тому или иному виду водопользования.

11.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Для определения необходимой степени очистки сточных вод, спускаемых в водоем, в каждом случае надо иметь подробные данные об их количестве, составе, а также гидрологические и санитарные характеристики водоема (последние могут быть приняты из гидрологических ежегодников). Необходимая степень очистки сточных вод определяется применительно к общесанитарным и органолептическим показателям вредности и в каждом из нормативных показателей загрязнения. Расчеты по определению необходимой степени очистки сточных вод, спускаемых в водоем, производят по количеству взвешенных веществ, допустимой величине БПК в смеси речной и сточных вод, по потреблению сточными водами растворенного кислорода, по температуре воды, изменению величины активной реакции воды водоема, солевому составу, ПДК вредных примесей.

В общем виде связь между необходимой степенью очистки сточных вод перед спуском их в водоем и санитарными требованиями выражается соотношением:

где $C_{ст}$ - концентрация загрязнений в сточных водах, которая должна быть

$$C_{ст} \leq \frac{aQ}{q} (C_{пр.д.} - C_p) + C_{пр.д.},$$

достигнута в результате их очистки и при которой не будут нарушены санитарные требования при спуске в водоем; C_p , $C_{пр.д}$ - соответственно концентрация и ПДК загрязнений в воде водоема; Q , q - соответственно расход воды в водоеме и расчетный расход сточных вод (наименьший среднемесячный); a - коэффициент смешения, показывающий, какая часть расхода воды в водоеме смешивается со сточными водами в расчетном створе.

Кратность разбавления в расчетных створах определяют по формуле:

$$n = \frac{aQ + q}{q}.$$

Расчетные створы ближайших пунктов водопользования устанавливаются органами Государственного надзора с учетом перспективы использования водоема.

Допустимое содержание взвешенных веществ m в спускаемых сточных водах в соответствии с санитарными правилами может быть определено из уравнения:

$$aQb + qm = (aQ + q) \cdot (p + b),$$

откуда

$$m = p \left(\frac{aQ}{q} + 1 \right) + b,$$

где p - допустимое увеличение концентрации взвешенных веществ в водоеме после спуска сточных вод (в зависимости от вида водопользования); b - содержание взвешенных веществ в воде водоема до спуска сточных вод.

Необходимая степень очистки по взвешенным веществам, %:

$$\Theta = \frac{C - m}{C} \cdot 100,$$

где C - количество взвешенных веществ в сточной воде до очистки.

Необходимая степень очистки по БПК $L_{ст}$ определяется исходя из степени загрязненности и ее изменения за счет разбавления сточных вод водой водоема, а также за счет биохимических процессов самоочищения сточных вод от органических веществ:

$$L_{ст} = \frac{aQ}{q \cdot 10^{-K_{ст}t}} (L_{пр.д} - L_p \cdot 10^{-K_p t}) + \frac{L_{пр.д}}{10^{-K_{ст}t}},$$

где $L_{ст}$ - БПК сточной воды, которая должна быть достигнута в процессе очистки; L_p , $L_{пр.д}$ - соответственно БПК речной воды до места выпуска сточных вод

и предельно допустимая БПК смеси речной и сточной воды в расчетном створе; $K_{ст}$, K_p - константы скорости потребления кислорода соответственно сточной и речной водой; t - продолжительность перемещения воды от места выпуска сточных вод до расчетного пункта, сут.

Необходимая степень очистки по БПК, %:

$$\Theta = \frac{L_a - L_{ст}}{L_a} \cdot 100,$$

где L_a - БПК сточных вод, поступающих на очистку.

Из условия смешения сточных вод с водой водоема получается зависимость для определения допустимого содержания кислоты, $C_{ст.к}$ или щелочи $C_{ст.щ}$ в сточных водах, спускаемых в водоем:

$$C_{ст.к} = \frac{aQ}{q} C_k; \quad C_{ст.щ} = \frac{aQ}{q} C_{щ},$$

где C_k , $C_{щ}$ - максимальное количество кислоты или щелочи, (в мл нормального раствора), которое может быть нейтрализовано 1 л воды водоема при условии, что в расчетном створе pH воды останется в пределах санитарных требований (устанавливаются по номограмме).

Допустимая максимальная температура воды в водоеме в результате спуска сточных вод определяется из уравнения:

$$T_{ст} = \left(\frac{aQ}{q} + 1 \right) \cdot T_d + T_p,$$

где T_p , T_d - соответственно максимальная температура воды водоема до выпуска сточных вод соответственно и допустимое повышение температуры воды водоема.

Необходимая степень очистки по растворенному в воде водоема кислорода может быть определена различными способами. Наиболее простой из них основан на учете поглощения сточными водами только того растворенного кислорода, который содержится в речной воде выше места спуска сточных вод. Допустимая БПК стоков, сбрасываемых в водоем, исходя из условий минимального содержания растворенного кислорода, выражается уравнением:

$$L_{ст} = \frac{aQ}{kq} (O_p - kL_p - O_{пр.д}) - \frac{O_{пр.д}}{k},$$

где O_p - концентрация растворенного кислорода в речной воде выше места спуска сточных вод; $O_{пр.д}$ - минимальная концентрация растворенного кислорода, которая должна сохраниться в воде водоема ниже места спуска сточных вод, принимаемая в зависимости от вида водопользования; $k=0,4$ - коэффициент для пересчета БПК_п в двухсуточное.

Второй способ расчета позволяет учитывать как процессы поглощения кислорода сточными водами из речной воды, так и поверхностную реэрацию.

Обычно в процессе очистки производственных сточных вод различные вещества одной группы лимитирующего показателя вредности очищаются неодинаково. Поэтому степень очистки следует находить для наиболее трудно извлекаемого из сточных вод компонента. Концентрация этого вещества в расчетном створе должна быть:

$$C_{vi} \leq C_{i\text{пр.д}} \left(1 - \sum_1^{i-1} \frac{C_i}{C_{i\text{пр.д}}} \right).$$

Если условие необходимой степени очистки будет выдержано для этого вещества, то эффект очистки от других загрязняющих компонентов также будет обеспечен, а санитарные нормы на присутствие нескольких веществ одной группы лимитирующего показателя вредности выдержаны.

11.8. СИСТЕМЫ ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ВОДООТВЕДЕНИЯ

Системы водоснабжения представляют собой комплекс сооружений, предназначенных для снабжения потребителей водой. В зависимости от вида объекта системы подразделяются на городские, поселковые и промышленные и могут обеспечивать водой как один объект, так и группу однородных (локальные) и разнородных объектов (районная или групповая система водоснабжения).

Централизованная система водоснабжения населенного пункта или промышленного предприятия должна обеспечивать прием воды из источника, ее кондиционирование (если это необходимо), транспортирование и подачу ко всем потребителям под необходимым давлением.

Последовательность расположения отдельных объектов системы водоснабжения (водоприемные сооружения, насосные станции, аккумулирующие емкости, сооружения для обработки воды и др.) и их состав могут быть различными в зависимости от назначения, местных природных условий, требований водопотребителя, экономических соображений.

Все многообразие встречающихся на практике систем водоснабжения можно классифицировать по следующим основным признакам:

- по виду использования природных источников - водопроводы, получающие воду из поверхностных источников (речные, озерные

и т.д.), подземных источников (артезианские, родниковые и т.д.) и смешанного питания (различные виды водоисточников);

- по назначению - коммунальные (городов и поселков), железнодорожные, сельскохозяйственные, производственные (подразделяются по отраслям промышленности);
- по территориальному признаку - локальные (одного объекта) и групповые (или районные);
- по способу подачи воды - самотечные (гравитационные) и с механической подачей воды (с помощью насосов);
- по кратности использования потребляемой воды - системы прямоточные, последовательные, с оборотом воды.

Вода различными потребителями расходуется на разные цели, которые могут быть подразделены на три основные категории: хозяйственно-питьевые нужды, производственные цели на промышленных предприятиях, пожаротушение.

В зависимости от назначения объекта и требований, предъявляемых к воде, а также по экономическим соображениям для всех указанных целей вода может подаваться одним водопроводом (централизованная система) или для отдельных категорий водопотребителей могут быть устроены самостоятельные водопроводы. Обычно в городах предусматривают единый хозяйственно-противопожарный водопровод, который подает воду для хозяйственно-питьевых нужд промышленных предприятий, а иногда и технических нужд, где требуется вода питьевого качества. В остальных случаях на предприятиях целесообразно устраивать самостоятельные производственные водопроводы с подачей технической воды.

Система водоснабжения в процессе работы должна удовлетворять требованиям надежности и экономичности. Под этим следует понимать подачу воды в заданных количествах, требуемого качества и под требуемым напором с наименьшими затратами без нарушений работы систем водоснабжения.

Водоотводящие системы (схемы канализации) представляют собой комплекс инженерных сооружений для приема, транспортирования, очистки сточных вод и выпуска их в водоемы или для последующего использования в каких-либо целях. Канализационная сеть состоит из следующих основных элементов: 1) внутренние домовые или цеховые канализационные устройства, 2) наружная внутриквартальная или дворовая канализационная сеть, 3) наружная уличная канализационная сеть, 4) насосные станции и напорные водоводы, 5) сооружения для очистки сточной воды, 6) устройство для выпуска воды в водоем.

В зависимости от условий поступления сточных вод в сеть и транспортирования по ней вод различных категорий принимают общесплавную, раздельную и комбинированную системы канализации.

Если в канализационную сеть поступают сточные воды всех трех категорий (бытовые, производственные и атмосферные), то система называется общесплавной. Если же все перечисленные воды отводят по самостоятельным сетям или устраивают две сети (бытовую и производственно-дождевую либо производственно-бытовую и дождевую), то система носит название раздельной. Раздельные системы, в свою очередь, подразделяются на полные, неполные и полураздельные. Если одновременно строят все указанные сети, то система называется полной раздельной; если строят одну из них - сеть бытовых вод, а атмосферные воды неорганизованно поступают в водоем, то система называется неполной раздельной. При полураздельной системе обязательно строят две сети: одну - для отведения бытовых и производственных вод; другую - для атмосферных. Комбинированная система канализации представляет собой сочетание общесплавной и раздельной систем.

Выбор системы канализации производят с учетом всех местных условий, определяющих выгодность ее применения в санитарном и экономическом отношениях.

Система и схема канализации промышленного предприятия зависят от расхода и состава сточных вод, специфики предприятия, а также от геологических и других условий. Выбор рациональной схемы водоотведения промышленного предприятия является важной и ответственной задачей. Эта система должна предусматривать повторное или последовательное использование технической воды в технологических операциях с предварительной очисткой или без нее, а также оборот охлаждающей воды.

Большинство промышленных предприятий имеет самостоятельные сети производственных, бытовых и атмосферных вод, т.е. водоотведение осуществляется по полной раздельной схеме. В этом случае производственные и бытовые воды направляются в водоем или возвращаются в производство после специальной очистки.

Производственные сточные воды, в зависимости от вида загрязняющих веществ и их концентрации, а также от количества сточных вод и мест их образования, отводятся несколькими самостоятельными потоками.

Очистные сооружения промышленных предприятий должны, как правило, размещаться на их территории. При выборе системы и схемы водоотведения предприятий необходимо учитывать: 1) требования к качеству и количеству воды для различных технологических процес-

сов; 2) количество, состав и свойства сточных вод и режим их отведения; 3) возможность сокращения сточных вод предприятия путем совершенствования технологических процессов и оборудования; 4) применение воздушных методов охлаждения; 5) возможность повторного использования производственных и очищенных бытовых сточных вод; 6) целесообразность извлечения и использования ценных веществ, содержащихся в сточных водах; 7) самоочищающую способность водоема, условия спуска сточных вод в него и необходимую степень очистки этих вод; 8) целесообразность применения каждого метода очистки и др.

11.9. СХЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДЫ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ

По характеру использования воды системы производственного водоснабжения подразделяются на прямоточные, в которых воду после однократного использования очищают и сбрасывают в водоемы; оборотные, когда загрязненную воду очищают и охлаждают, а затем многократно потребляют на том же объекте; с последовательным (повторным) использованием воды, в которых воду, отработавшую в одном технологическом процессе, направляют для вторичного использования в другом производстве, после чего спускают в водоем. Схемы могут быть также комбинированными (смешанными), включающими вышеперечисленные.

При прямоточном и последовательном водоснабжении количество сточных вод, отводимых в водоем, определяется объемом воды, подаваемым предприятию $Q_{п}$, за исключением безвозвратного расхода и потерь ее в одном или нескольких производствах $Q_{пп}$ и при очистке $Q_{оч}$:

$$Q_{ст} = Q_{п} - (Q_{пп} + Q_{оч}).$$

Наиболее перспективны системы оборотного водоснабжения. Они исключают сброс сточных вод в водоем и являются в настоящее время обязательными для промышленности. Это диктуется дефицитом природных водоисточников и требованиями охраны окружающей среды.

Оборотное водоснабжение можно осуществлять в виде единой схемы для всего промышленного предприятия (централизованная схема) либо в виде отдельных циклов для одного цеха или группы цехов (децентрализованные схемы). В замкнутых схемах водоснабжения на предприятиях вместо свежей воды используют охлажденную незагряз-

ненную либо очищенную сточную воду. Свежая вода или вода других систем используется в них только для восполнения потерь.

На промышленных предприятиях применяют три основные схемы оборотного водоснабжения (рис.11.2).

В схеме с охлаждением воды она является теплоносителем и в процессе не загрязняется, а только нагревается; перед повторным использованием ее охлаждают. В качестве охлаждающих устройств систем оборотного водоснабжения применяют пруды-охладители, брызгальные бассейны, башенные и вентиляторные градирни. Во всех устройствах предусматривают большую площадь охлаждения воды, за счет чего возрастает эффект охлаждения. В прудах это достигается распределением потока теплой воды по зеркалу большого водоема, в брызгальных установках - созданием мелких капель, в градирнях - с помощью оросительных устройств. Пруды-охладители и брызгальные бассейны применяются при невысоких требованиях к эффекту охлаждения воды.

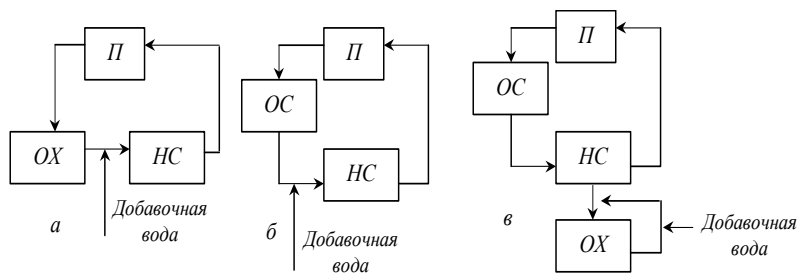


Рис.11.2. Схемы оборотного водоснабжения: а - с охлаждением воды; б - с очисткой воды; в - с очисткой и охлаждением воды

П - производство; НС - насосная станция; ОХ - охлаждение воды; ОС - очистка сточной воды

Градирни используются при необходимости получения устойчивого и глубокого охлаждения воды. Башенные градирни выполняются в виде прямого усеченного или гиперболической формы конуса, открытого сверху и оборудованного внутри оросительными устройствами. Конус играет роль вытяжной башни, создающей естественную тягу за счет разности плотностей холодного наружного воздуха, поступающего в градирню, и нагретого увлажненного воздуха на выходе из градирни.

Потери воды от испарения $Q_{исп}$ среднем составляют 2,5 %, от капельного уноса на градирнях $Q_{ун}$ 0,3-0,5 % от объема оборотной воды

$Q_{об}$. В схеме с очисткой вода в производстве не нагревается, но загрязняется, потери воды $Q_{оч}$ при этом колеблются в больших пределах в зависимости от способа очистки. В третьей схеме воду очищают и охлаждают. Для предотвращения накопления солей в оборотной воде часть ее сбрасывается в водоем (продувка или сброс $Q_{сбр}$). Во всех случаях свежая вода добавляется лишь на восполнение потерь. Количество воды, сбрасываемой в водоем, составляет 5-10 %.

При создании замкнутых систем водного хозяйства на промышленных предприятиях резко уменьшается потребление свежей воды и расходы на строительство объектов водоснабжения и водоочистки, появляется возможность получения дополнительной товарной продукции, сокращения расходов сырья и вспомогательных материалов. Применение оборотного водоснабжения позволяет в 10-50 раз уменьшить потребление природной воды.

Эффективность использования воды в производстве оценивается рядом показателей.

Техническое совершенство системы водообеспечения определяется коэффициентом использованной оборотной воды $K_{об}$, %:

$$K_{об} = \frac{Q_{об}}{Q_{об} + Q_{ист}} \cdot 100.$$

Рациональность использования воды, забираемой из источника $Q_{ист}$, оценивается коэффициентом использования свежей воды $K_{св}$:

$$K_{св} = \frac{Q_{ист} - Q_{сбр}}{Q_{ист}} \leq 1.$$

Безвозвратное потребление воды и ее потери в производстве $K_{п}$, %:

$$K_{п} = \frac{Q_{ист} - Q_{сбр}}{Q_{об} + Q_{ист}} \cdot 100.$$

Кратность использования воды, n :

$$n = \frac{Q_{сбр} + Q_{ист}}{Q_{ист}} > 1.$$

В приведенных выражениях, $Q_{об}$, $Q_{ист}$, $Q_{сбр}$ - количество воды используемой соответственно в обороте, забираемой из источника и сбрасываемой в водоем.

Иногда с оборотной учитывают воду, поступившую с исходным сырьем, а также используемую в производстве последовательно.

11.10. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Нормальная эксплуатация водопроводно-канализационных сооружений невозможна без контроля качественных параметров природных и сточных вод на разных этапах их очистки, подачи потребителям или выпуска в водоем. Для этой цели широко применяется аналитическая техника и автоматические приборы в виде сигнализации предельных значений измеряемых величин или путем их регистрации (непрерывно или дискретно).

Большое число качественных параметров природных и сточных вод определяется в современных условиях только путем лабораторных анализов. К таким параметрам относятся: органолептические - цвет, вкус, запах, прозрачность, мутность; физико-химические - температура, электропроводность, оптическая плотность, значение pH, жесткость, общее содержание солей и др.; общее содержание органических веществ; общее содержание растворенных веществ, в частности, кислорода; химическое (ХПК) и биологическое (БПК) потребление кислорода; содержание отдельных веществ (углерода, азота, серы). Кроме того проводят индивидуальные анализы для определения содержания наиболее вредных примесей, например, фенола, ртути, кадмия и др.

Для проведения анализа воды необходимо произвести отбор проб. Правильный и представительный отбор пробы воды имеет большое значение для оценки протекания технологических процессов и работы очистных сооружений, для разработки новых методов очистки. Место отбора проб выбирается с учетом поставленных задач, местных условий, технологии производства, расположения цехов, системы очистных сооружений.

Для подробного анализа сточной воды обычно достаточно отобрать пробу объемом 2 л. При выборе приборов для отбора проб и посуды для их хранения следует учесть возможность взаимодействия примесей воды с материалом посуды или улетучивания веществ, имеющих высокое давление паров, биологическое или химическое окисление примесей, агрегацию частиц и т.д. В случае необходимости предусматривают возможность консервации пробы.

Существуют два вида проб: простая (разовая) и смешанная. Простая проба получается путем однократного отбора требуемого количества воды, смешанная - путем сливания простых проб, отобранных в одном месте через определенные промежутки времени или в разных местах одновременно. Эта проба характеризует средний состав сточной воды объекта или средний состав воды за определенный промежуток времени. Средняя пропорциональная проба готовится из разовых, объем и число которых соответствует (пропорционально) расходу сточных вод.

Для отбора и хранения проб чаще всего использует стеклянные бутылки из прозрачного бесцветного химически стойкого стекла, снабженного резиновыми или притертыми стеклянными пробками.

Для отбора проб с глубины емкостей, прудов, каналов пользуются батометром. Батометр (бутыль Майера), снабженный грузом и закрытый пробкой, опускают на подвесном тросе в воду, на требуемой глубине рывком вытягивают пробку и наполнившуюся водой бутылку поднимают на поверхность. Если воду отбирают с помощью специальных пробоотборных сосудов, ее переливают в бутылку с помощью резинового шланга, опускаемого до дна бутылки. Бутылку закрывают, когда поступающая из сифонного шланга вода начинает выливаться из бутылки и в ней не остается пузырьков воздуха.

Из аппаратов и трубопроводов пробы отбирают с помощью пробоотборных кранов, стационарно смонтированных в нужных точках. Отбор средних и средних пропорциональных проб целесообразно производить автоматическими пробоотборниками различных конструкций.

Лабораторные анализы длительны по времени, трудоемки и зачастую недостаточно точны. Их результаты используют для оценки прошедших технологических процессов и ввиду большого запаздывания не могут быть использованы для оперативного и особенно автоматического управления процессами.

В системах водоснабжения наиболее важное значение имеет автоматический контроль мутности, прозрачности, цветности воды, ее соленосодержания, рН, количества остаточного хлора. В сооружениях очистки сточных вод к числу наиболее важных качественных параметров, измеряемых с помощью приборов, относятся рН и окислительно-восстановительный потенциал, мутность и цветность воды, содержание растворенного кислорода в воде, влажность осадков.

Особенно велико значение применения автоматических анализаторов качества воды цехового типа, так как они не только автоматически измеряют и дистанционно регистрируют основные качественные

параметры очищаемой воды в потоке, но и дают возможность при последующем развитии объема автоматизации перейти к автоматическому управлению процессами водоочистки по качественным показателям воды и тем самым наиболее совершенно решать проблему автоматизации водоочистных сооружений в целом.

В основе работы приборов контроля качества воды используются физико-химические методы анализа. К ним относятся нефелометрический, турбодиметрический, колориметрический, рефрактометрический, полярометрический, полярографический, кулонометрический, хроматографический и масспектроскопический методы анализа.

На основе указанных методов ведутся работы по созданию автоматических приборов - датчиков непрерывного и дискретного контроля качества воды в специфических условиях систем водоснабжения и канализации.

Для контроля качественных параметров воды используют ряд приборов общепромышленного назначения. К их числу относятся различные конструкции плотномеров, солемеров, рН-метров, фотоколориметров, концентратомеров, титрометров и полярографов. Кроме того начинают внедряться пробы контроля отдельных параметров воды, предназначенных специально для водопроводно-канализационных сооружений, таких как ХПК, БПК, растворенного кислорода и др.

11.11. Методы очистки сточных вод

Существующие методы очистки воды весьма различны как по достижимой эффективности, так по капитальным и эксплуатационным затратам, требующимся для их осуществления. Выбор рационального способа очистки должен осуществляться с учетом этих обстоятельств при обязательном условии детального ознакомления с производством.

Производственные сточные воды в зависимости от вида загрязняющих веществ и их концентрации, а также от количества сточных вод и мест их образования отводятся общим или несколькими самостоятельными потоками. Целесообразность разделения или объединения отдельных потоков является одним из наиболее актуальных вопросов, от правильного решения которого зависит сметная стоимость строительства и затраты на эксплуатацию очистных сооружений, надежность охраны водоемов от загрязнения и рентабельность основного производства.

Не всегда целесообразно совместное отведение даже сточных вод одинакового состава, но различных по концентрации в них загрязняю-

щих веществ. Если эти вещества представляют товарную ценность, то экономичнее извлекать их из наиболее концентрированных сточных вод и уже потом смешивать слабоконцентрированные стоки для их последующей очистки.

Раздельная очистка сточных вод предпочтительнее и в том случае, если загрязняющие вещества легко удаляются из воды.

Нецелесообразно объединение сточных вод, содержащих значительное количество механических примесей минерального происхождения, а также нефти и масла, с бытовыми сточными водами. Такое объединение усложняет технологию очистки, препятствует возможности повторного использования производственных сточных вод и извлечению из них ценных примесей.

Все методы очистки сточных вод могут быть разделены на деструктивные и регенеративные.

Под деструктивными понимают такие методы, при которых загрязняющие воду вещества подвергаются разрушению. Образующиеся продукты распада удаляются из воды в виде газов или осадков или остаются в растворе, но уже в обезвреженном виде. Чаще всего это происходит при использовании естественных или искусственных окислительных процессов.

Регенеративные методы решают две задачи: очистку сточных вод и утилизацию ценных веществ. Практически нередко приходится совмещать обе группы методов, а также проводить стадии предварительной очистки и доочистки.

Методы очистки сточных вод можно подразделить также на гидромеханические, химические, физико-химические, термические, электрохимические, биохимические.

Во всех случаях очистки стоков первой стадией являются механические методы, предназначенные для удаления взвесей и дисперсно-коллоидных частиц. К ним относятся: процеживание на решетках и ситах; отстаивание в песколовках, отстойниках и нефтеловушках; осветление в осветлителях со слоем взвешенного осадка и контактных; центрифугирование в гидроциклонах; фильтрование через фильтрующие перегородки или зернистые материалы.

Значительно более сложные методы приходится применять для очистки воды от коллоидных и тем более растворенных частиц. Выбор метода зависит от того, в каком состоянии находится вещество - коллоидном, молекулярном или диссоциированном на ионы.

Для удаления коллоидных частиц используют физико-химические методы - флотацию, коагуляцию и флокуляцию, нарушающих кинетическую устойчивость этих частиц.

Физико-химические методы применяются также для удаления растворенных примесей. Для веществ, находящихся в молекулярном состоянии, успешно используются различные сорбенты, десорбция аэрированием, экстракция, дистилляция, мембранные методы. Для извлечения веществ, диссоциированных на ионы, пригодны ионный обмен, обратный осмос, магнитная обработка воды.

Химические методы очистки являются деструктивными, но наиболее изученными и до сих пор широко применяемыми из-за высокой степени очистки. К ним можно отнести использование реакций химического взаимодействия при объединении различных стоков (чаще всего в целях нейтрализации кислых и щелочных сточных вод, а в некоторых случаях с целью удаления содержащихся в стоках компонентов в виде малорастворимых соединений), окислительно-восстановительные процессы (хлорирование, озонирование, окисление кислородом воздуха и др.).

В последнее время все более широкое распространение получают электрохимические методы - анодное окисление и катодное восстановление, электрокоагуляция, электрофлотация, электродиализ. Все эти процессы протекают на электродах при пропускании через сточную воду постоянного электрического тока. Они позволяют извлекать из сточных вод ценные продукты при относительно простой автоматизированной технологической схеме очистки. Недостаток электрохимических методов - их высокая энергоемкость.

Если в сточных водах имеются весьма вредные вещества, применяют термические методы, позволяющие уничтожить эти примеси, например, при сжигании. Такой процесс применим для обезвреживания органических примесей сточных вод. Для очистки минерализованных сточных вод из термических методов можно использовать выпаривание, адиабатное испарение, вымораживание и др.

Биохимические методы основаны на жизнедеятельности микроорганизмов, которые способствуют окислению или восстановлению органических веществ, находящихся в сточных водах в виде тонких суспензий, коллоидов или в растворенном состоянии и являющихся для микроорганизмов источником питания и дыхания, в результате чего и происходит удаление указанных загрязнений. Биохимическая очистка может осуществляться в естественных и искусственных, в аэробных и анаэробных условиях, применяется для глубокой очистки сточных вод.

На практике приходится обычно применять комбинацию указанных методов.

ГЛАВА 12. МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Гидромеханические методы очистки применяются для выделения из сточной воды нерастворимых минеральных и органических примесей. Назначение механической очистки заключается в подготовке производственных сточных вод к биологическим, физико-химическим или другим методам более глубокой очистки.

12.1. ПРОЦЕЖИВАНИЕ

12.1.1. Процеживание через решетки

Для удаления из воды наиболее крупных загрязнений используют решетки и сита.

Решетки обычно выполняют роль защитных сооружений и служат, в основном, для извлечения крупных отходов производства (мездра, бумага, тряпье, обломки древесины, камни, мусор), попадание которых в последующие очистные сооружения может вызвать засорение труб и каналов, а также нарушение нормальной работы или поломку движущихся частей оборудования.

Решетки подразделяются на неподвижные, подвижные и совмещенные с дробилками (комминаторы). Они могут быть с механической или ручной очисткой, устанавливаться вертикально или наклонно, под углом 60° . Решетки изготовляют из металлических стержней различной формы, чаще всего круглой или прямоугольной. Ширину зазоров (прозоров) между ними принимают от 15 до 20 мм, стандартные прозоры равны 16 мм.

Очистку решеток от задержанных загрязнений можно производить вручную, если количество уловленных загрязнений не превышает $0,1 \text{ м}^3/\text{сут}$, и механическими граблями. Грабли можно устанавливать перед решеткой и после нее. Уловленные на решетках загрязнения измельчают в специальных дробилках и возвращают в поток воды перед решеткой.

Наибольшее применение получили решетки следующих типов: решетки механические унифицированные РМУ, поворотные МГТ, малогабаритные вертикальные РМВ, комбинированные решетки-дробилки типов РД и КРД. Схемы решеток простейшего типа показаны на рис. 12.1.

Скорость движения воды в прозорах механизированных решеток принимают 0,8-1,0 м/с, во избежание продавливания отбросов.

Суммарная площадь живого сечения решеток F_c определяется:

$$F_c = \frac{Q_{max}}{V_p},$$

где Q_{max} - максимальный расход сточных вод; V_p - скорость движения воды в прозорах решетки.

Общая ширина решетки:

$$B_p = S(n-1) + bn,$$

где S - толщина стержня решетки; n - число стержней; b - ширина прозора между стержнями.

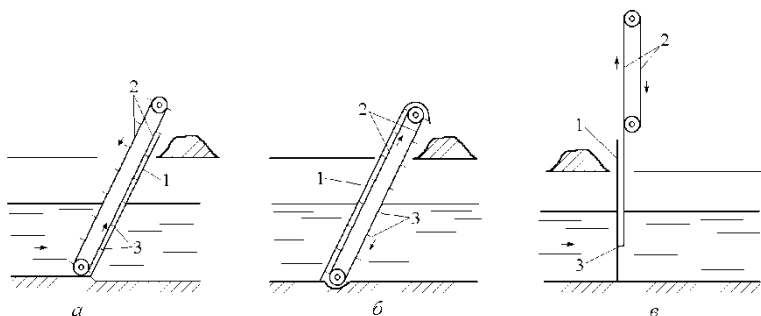


Рис.12.1. Схемы неподвижных решеток: а - московского типа; б - ленинградского типа; в - вертикальная решетка

1 - решетка; 2 - бесконечная цепь; 3 - грабли

Потери напора в решетке можно определить по формуле:

$$h = k\xi \frac{V^2}{2g},$$

где k - коэффициент, учитывающий увеличение потерь напора из-за засорения решетки, $k=3$; ξ - коэффициент сопротивления, зависящий от формы стержней; V - скорость движения воды перед решеткой, (0,7 - 0,8 м/с).

Решетки размещают в отдельных отапливаемых и вентилируемых помещениях, снабженных грузоподъемными приспособлениями.

Решетки-дробилки совмещают функции решетки и дробилки, применяются для задержания и дробления отходов без извлечения их из потока сточной воды. Схема решетки-дробилки типа РД показана на рис.12.2.

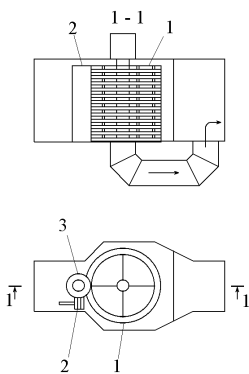


Рис.12.2. Схема решетки-дробилки
 1 - решетка; 2 – трепальный гребень; 3 – дробильный барабан

Решетка-дробилка состоит из левого барабана с режущими пластинами и резами, корпуса с трепальными гребнями и приводного механизма. Сточная вода поступает на вращающийся барабан с щелевидными отверстиями, проходит внутрь барабана (скорость 1,2 м/с) и движется далее вниз к выходу из решетки-дробилки. Крупные фракции загрязнений задерживаются на перемычках между щелевыми отверстиями барабана и транспортируются при вращении барабана к трепальным гребням, закрепленным на неподвижном корпусе. Такая конструкция является компактной, а

процесс можно полностью автоматизировать. Решетки-дробилки задерживают и дробят отбросы в потоке воды, в результате чего отпадают процессы транспортирования их к дробилке и улучшаются санитарные условия.

12.1.2. Процеживание на ситах

Для удаления более мелких взвешенных веществ применяются сетки (сита) и микрофильтры. В практике используются вращающиеся сита трех типов: барабанные, дисковые и ленточные, а также плоские (подъемные) сита.

Барабанные сетки представляют собой непрерывно действующий механизм в виде вращающегося барабана, на который натянута тонкая металлическая сетка. Размеры ячеек барабанных сеток 0,3-0,8 мм, а микрофильтров 0,04-0,07 мм. Рабочая сетка располагается между поддерживающими, имеющими ячейки размером 10×10 мм. Барабан погружен в воду на глубину 0,6-0,85 от диаметра и вращается в камере со скоростью 0,1-0,5 м/с. Сточная вода может фильтроваться как через внутреннюю, так и через наружную поверхность барабана в зависимости от ее подвода. Скорость процеживания 0,8-1,0 м/с. Задержанные сеткой примеси смываются промывной водой с давлением 0,15-0,2 МПа и удаляются вместе с ней. Расход промывной воды составляет 1-2 % от количества очищенной воды. Эффективность очистки воды на барабанных сетках 40-45 %, а на микрофильтрах 40-60 %.

Производительность сита зависит от диаметра барабана ($D_6=1,5-3,0$ м) и его длины ($L_6=1-4,5$ м) и составляет от 4 до 45 тыс.м³/сут.

Такие сита устанавливают для очистки сточных вод текстильной, целлюлозно-бумажной, кожевенной промышленности; на них задерживаются такие примеси как древесное волокно, шерсть, мездра.

Схема барабанной сетки показана на рис.12.3.

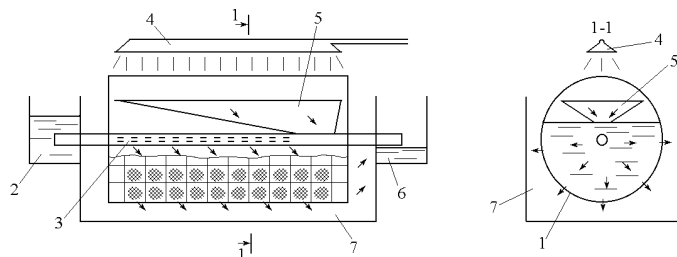


Рис.12.3. Схема барабанной сетки

1 - вращающийся барабан; 2 - подводный канал; 3 - труба со щелями; 4 - устройство для промывки; 5 - воронка сбора промывной воды; 6 - канал сбора очищенной воды; 7 - резервуар

Дисковые сита - это сетки, натянутые на диск, в них осуществляется лобовая подача воды, параллельно оси вращения дисков. Сита имеют диаметр $D=1,2-3,0$ м, пропускная способность изменяется от 2,4 до 48 тыс.м³/сут.

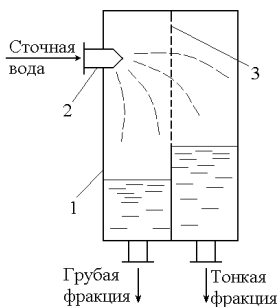


Рис.12.4. Схема фракционатора

1 - корпус; 2 - сопло; 3 - сетка

Ленточная сетка представляет собой непрерывное проволочное полотно, перекинутое через расположенные один над другим два горизонтальных барабана. Полотно состоит из отдельных секций (металлических рамок), шарнирно соединенных между собой. Сетка изготавливается из тонкой проволоки (латунной, медной или нержавеющей стали) диаметром 0,2-0,4 мм с ячейками от 0,3×0,3 до 2×2 мм.

Плоская подъемная сетка представляет собой проволочное полотно, натянутое на стальную раму. Рабочая сетка изготавливается из проволоки диаметром 1-1,5 мм с ячейками от 2×2 до 5×5 мм, поддерживающая из более толстой проволоки диаметром 2-5 мм с ячейками 20×20 мм. Размеры таких сеток 0,8×2 м. Скорость прохождения воды в них 0,2-0,4 м/с.

Для разделения взвешенных веществ на фракции могут быть использованы фракционаторы, основной частью которых является вертикальная сетка, разделяющая емкость на две части (рис.12.4).

Диаметр отверстий сетки 0,06-0,1 мм. При разделении 50-80 % взвешенных частиц остается в грубой фракции.

12.2. ОТСТАИВАНИЕ

12.2.1. Закономерности осаждения взвесей в воде

Отстаивание применяют для выделения из сточных вод твердых или жидких примесей под действием гравитационных сил. Для этого используют различные аппараты и сооружения: песколовки, первичные и вторичные отстойники, нефтеловушки, илоуплотнители и др.

Современные конструкции сооружений по отстаиванию являются, как правило, проточными и осаждение взвесей в них происходит при непрерывном движении воды от входа к выходу. Скорости движения воды при этом должны быть малы, а поток почти полностью лишен, так называемой, транспортирующей способности. Осаждение взвеси в таком потоке подчиняется с известным приближением законам осаждения в неподвижном объеме жидкости. Эти законы хорошо изучены только применительно к осаждению зернистой агрегативно устойчивой взвеси.

Основным параметром, на основании которого рассчитывают размеры отстойной аппаратуры, является скорость осаждения взвешенных частиц в непроточной воде при постоянной температуре (гидравлическая крупность U_0).

Как правило, сточные воды, содержащие взвешенные примеси, имеют частицы различной формы и размера. На характер осаждения частиц влияют их размеры, форма, плотность, степень шероховатости их поверхности, режим движения воды и ее вязкость, условия обтекания и сопротивления среды и др.

Для ламинарного, переходного и турбулентного режимов осаждения шарообразных частиц скорость свободного осаждения вычис-

$$Re_o = \frac{Ar}{18 + 0,6\sqrt{Ar}},$$

ляют из формулы:

где $Re_o = U_0 d \rho / \mu_0$ - число Рейнольдса; $Ar = d^3 \rho_0^2 g (\rho_s - \rho_0) / \mu_0^2 \rho_0$ - число Архимеда.

При отстаивании мелких частиц или частиц малой плотности, осаждающихся с малой скоростью ($Re < 1$), когда на сопротивление движению частицы влияет только сила гравитации, скорость падения шарообразной частицы описывается уравнением Стокса:

$$U_o = \frac{d^2(\rho_c - \rho_e)}{18\mu_e} g,$$

где d - диаметр частицы; ρ_c, ρ_e - плотность соответственно частицы и воды; μ_e - вязкость воды.

Сточные воды представляют собой полидисперсные агрегативно-неустойчивые системы, в которых наблюдается стесненное осаждение, сопровождающееся столкновением частиц, трением между ними, изменением их формы, плотности и других физических свойств. Скорость стесненного осаждения меньше скорости свободного осаждения вследствие возникновения восходящего потока жидкости и большей вязкости среды.

Скорость осаждения полидисперсной системы непрерывно изменяется во времени. Для таких систем кинетика осаждения устанавливается экспериментально и характеризуется кривой осаждения взвеси (рис.12.5).

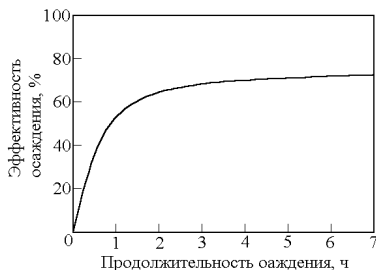


Рис.12.5. Кинетика осаждения взвеси

Кривые выпадения взвеси характеризуют ее гранулометрический состав и поведение при отстаивании. Чем круче начальный участок кривой, тем больше крупность и неоднородность взвеси и тем скорее она осаждается.

Эффект отстаивания определяется по формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100\%,$$

где C_n, C_k - соответственно начальная и конечная концентрации взвешенных веществ в воде.

Расчетные параметры отстойников (скорость осаждения взвеси и продолжительность пребывания воды в отстойнике) определяют путем технологического моделирования в лабораторных условиях.

Основой методики моделирования является подобие кривых выпадения взвесей, получаемых при различных высотах слоя воды:

$$T/t=H/h,$$

где t , T , h , H - соответственно время осаждения взвеси и высота слоя воды при моделировании в лаборатории и в реальных условиях.

Для агломерирующихся взвесей указанная зависимость становится непрямолинейной и выражается соотношением:

$$T/t=(H/h)^n,$$

где $n=0,2-0,5$ - показатель степени, отражающий влияние агломерации в процессе осаждения.

Гидравлическая крупность, соответствующая заданному эффекту осветления в цилиндре - отстойнике с высотой столба воды h , равной высоте проектируемого отстойника H , может быть найдена по соотношению:

$$U = \frac{1000 \cdot K \cdot H}{t(K \cdot H / h)^n},$$

где K - коэффициент использования объема сооружения.

При температуре реальной сточной воды:

$$U_o=U(\mu_r/\mu_n),$$

где μ_r , μ_n - вязкость воды в лабораторных и производственных условиях.

12.2.2. Осаждение частиц в песколовках

Песколовки - это сооружения, предназначенные для выделения из сточных вод тяжелых минеральных примесей, главным образом, песка, крупностью частиц свыше 0,15-0,25 мм при расходах сточных вод более 100 м³/сут. Наряду с минеральными примесями в песколовках отстаиваются вещества органического происхождения, гидравлическая крупность которых близка к гидравлической крупности песка.

Работа песколовков основана на действии гравитационных сил. В зависимости от направления основного потока сточной воды их подразделяют на горизонтальные - с прямолинейным или круговым движением воды, вертикальные - с движением воды снизу вверх и песколовки с винтовым (поступательно-вращательным) движением воды; последние в зависимости от способа создания винтового движения бывают тангенциальными и аэрируемыми.

Песколовки сооружают из сборных железобетонных элементов унифицированных размеров. Тип песколовки выбирают в зависимости от производительности очистной станции, схемы очистки сточных вод, обработки осадка, характеристики взвешенных веществ. При производительности до 50 тыс.м³/сут надлежит принимать тангенциальные песколовки, свыше 10 тыс.м³/сут - горизонтальные, свыше 20 тыс.м³/сут - аэрируемые.

Горизонтальные песколовки с прямолинейным движением воды имеют прямоугольную форму в плане (рис.12.6).

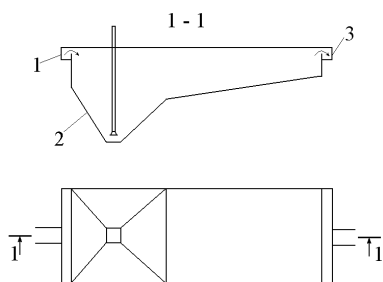


Рис.12.6. Схема горизонтальной песколовки

1 - водоподводящий лоток; 2 - бункер для осадка; 3 - водоотводящий лоток

0,5-2,0 м. При объеме песка более $0,1 \text{ м}^3/\text{сут}$ обязательно механизированное удаление осадка. Песок сдвигается к приямку, расположенному в начале сооружения, скребками, при этом происходит частичная промывка осадка. Из приямка песок удаляют гидроэлеваторами или песковыми насосами.

Песколовки с круговым движением воды (рис.12.7 а) являются разновидностью горизонтальных песколовки и представляют собой круглый в плане резервуар с кольцевым периферийным лотком для протекания сточной воды. Осадок собирается в коническое днище, откуда его удаляют гидроэлеваторами. Такие песколовки диаметром 4 и 6 м рассчитаны на пропускную способность от 1,4 до 70 тыс. $\text{м}^3/\text{сут}$ при двух отделениях глубиной от 2 до 3 м. В горизонтальных песколовках задерживается до 65-75 % всех минеральных загрязнений, содержащихся в воде.

Вертикальные песколовки рассчитаны на производительность от 100 до 5000 $\text{м}^3/\text{сут}$ и состоят из приемного и отстойного отделений, а также осадочной части (рис.12.7 б).

Скорость движения воды в приемном отделении 0,1 м/с, в отстойном 0,05 м/с. Высота рабочей (осадочной) части песколовки 0,3-1,0 м, общая высота до 3,2 м.

Тангенциальные песколовки имеют круглую в плане форму (рис.12.7 вв). Вода в них подается по касательной к цилиндрической

Пропускная способность таких песколовки 70-280 тыс. $\text{м}^3/\text{сут}$. Скорость движения воды при максимальном притоке 0,3 м/с, при минимальном - 0,15 м/с. Продолжительность пребывания воды в них не менее 30 с. Для поддержания постоянной скорости потока в песколовке устраивают не менее двух отделений, включением или отключением одного из них добиваются оптимальной скорости. Расчетную (рабочую) глубину песколовки принимают 0,25-1,0 м, строительную

части сооружения, что вызывает вращательное движение песка, способствует отмывке от песка органических веществ и предотвращает их выпадение в осадок.

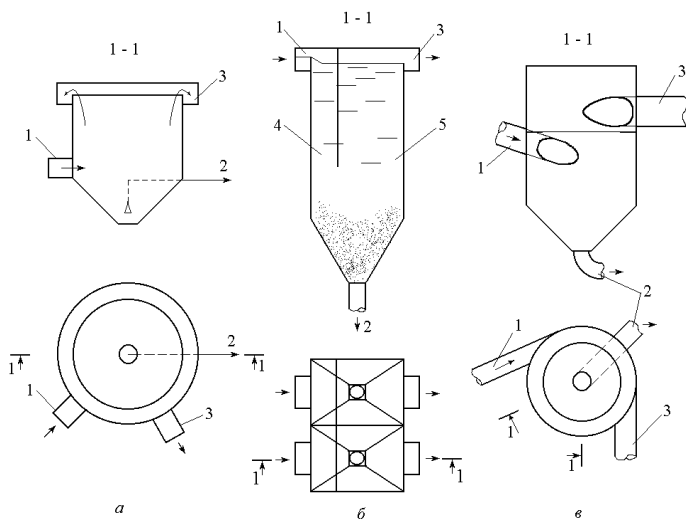


Рис.12.7. Схемы песколовков: а – горизонтальной с круговым движением воды; б – вертикальной; в - тангенциальной
 1- подача сточной воды; 2 - удаление осадка; 3 - отвод очищающей воды; 4 – приемное отделение; 5 – отстойное отделение

Песок, содержащийся в сточной воде, прижимается к стенкам сооружения за счет центробежной силы и отделяется от воды в результате образующегося нисходящего течения. Нагрузку на песколовку принимают 110-130 м³/(м²ч), ее диаметр не более 6 м. При скорости движения в подающем лотке 0,7-1,1 м/с в песколовке задерживается 92-98 % песка с гидравлической крупностью 18-24 мм/с. Глубина песколовки конструктивно принимается равной половине ее диаметра.

Аэрируемые песколовки представляют собой прямоугольные или круглые в плане резервуары, в которые осуществляется подача воздуха. Воздух способствует вращению воды в песколовке и тем самым повышению эффекта осаждения. В горизонтальной аэрируемой песколовке (рис.12.8) вдоль одной из стенок на расстоянии 45-60 см от дна по всей длине песколовки устанавливают аэраторы из дырчатых труб с отверстиями 3-5 мм, а под ними устраивают лоток для сбора песка.

Интенсивность аэрации 3-5 м³/(м²·ч). Поступательная скорость

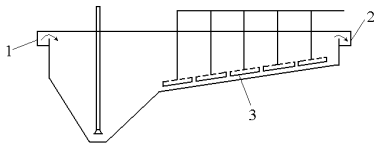


Рис.12.8. Схема горизонтальной аэрируемой песколовки

1 - водоподводящий лоток; 2 - водоотводящий лоток; 3 - подача воздуха

движения воды в таких песколовках 0,05-0,12 м/с, вращательная 0,25-0,3 м/с, продолжительность пребывания воды в песколовке 2-3 мин. Общая глубина песколовки 0,7-3,5 м, отношение ширины отделения песколовки к глубине В:Н = 1:1,5. Осадок из аэрируемых песколовки содержит до 90-95 % песка и при длительном хранении не загнивает.

Такие песколовки имеют производительность от 70 до 280 тыс.м³/сут.

12.2.3. Осаждение примесей в отстойниках

Отстойники являются основными сооружениями для механической очистки сточных вод, используются для удаления оседающих или всплывающих примесей сточных вод, главным образом, органических.

В зависимости от назначения отстойников в технологической схеме очистной станции они подразделяются на первичные, устанавливаемые в начале технологической схемы перед сооружениями биологической или физико-химической очистки, и вторичные - в конце схемы после биологической очистки.

По режиму работы различают отстойники периодического действия (контактные) и непрерывные (проточные). Первые применяются для очистки малых количеств сточных вод, вторые - для очистки любых объемов загрязненных вод.

Отстойники разделяются на три основных конструктивных типа в зависимости от направления движения воды - вертикальные, горизонтальные, радиальные. К отстойникам относят и осветлители, где одновременно с отстаиванием сточная вода фильтруется через слой взвешенного осадка, а также комбинированные сооружения - осветлители-перегниватели и двухъярусные отстойники, в которых наряду с осветлением воды осуществляется сбразивание и уплотнение выпавшего осадка.

Тип отстойника и его конструкцию следует выбирать в зависимости от производительности, концентрации и характера нерастворенных примесей в воде, способа обработки осадка, уровня стояния грунтовых

вод, местных условий площадки строительства. В каждом конкретном случае выбор типа отстойников должен определяться в результате технико-экономического сравнения нескольких вариантов. Число первичных отстойников надлежит принимать не менее двух, вторичных - не менее трех. Вертикальные отстойники применяют при производительности очистной станции до 20 тыс.м³/сут, горизонтальные - свыше 15 тыс.м³/сут, радиальные - свыше 20 тыс.м³/сут, осветлители-перегниватели - до 30 тыс.м³/сут, двухъярусные отстойники - до 10 тыс.м³/сут.

В большинстве случаев эффект очистки в отстойниках составляет 50-70 % при продолжительности отстаивания 1-3 ч; эффективность работы осветлителей достигает 70 %. Для улучшения отстаивания в сточную воду вводят коагулянты и флокулянты, способствующие увеличению скорости осаждения взвешенных частиц.

Горизонтальные отстойники представляют собой прямоугольные в плане резервуары, выполненные из железобетона и оборудованные водораспределительными и водосборными устройствами (рис.12.9). Вода поступает в отстойник с торцевой стороны. Для более равномерного распределения воды по сечению отстойника устраивают водорас-

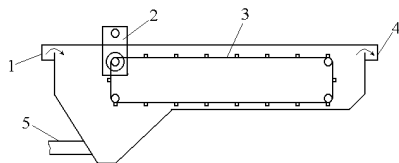


Рис.12.9. Горизонтальный отстойник
1 - водоподводящий лоток; 2 - привод скребкового механизма; 3 - скребковый механизм; 4 - водоотводящий лоток; 5 - отвод осадка

пределительные и водосборные устройства в виде поперечных водосливов, дырчатых перегородок и желобов.

В отстойнике каждая частица движется с потоком воды в горизонтальном направлении со скоростью V и вниз под действием силы тяжести со скоростью U_0 . Таким образом, скорость перемещения каждой частицы будет представлять равнодействующую двух этих скоростей. В отстойнике успеют осесть только те частицы, траектория которых пересекает дно отстойника в пределах его длины.

Рабочая глубина отстойника $H=1,5-4$ м, отношение длины к глубине $L:H=8-12$ (до 20). Ширина отстойника $B=(2-5)H$ зависит от способа удаления осадка и обычно находится в пределах 6-9 м. Первичные отстойники спроектированы на производительность от 25 до 100 тыс.м³/сут.

Длина горизонтального отстойника может быть определена:

$$L = \frac{V \cdot H}{K(U_o - W)},$$

где V - средняя расчетная скорость в проточной части отстойника, принимается 5-10 мм/с; U_o - гидравлическая крупность взвеси, мм/с; $K=0,5$ - коэффициент использования объема отстойника; W - вертикальная турбулентная составляющая, $W=0,05V$.

Осадок, выпавший на дно отстойника, скребковым механизмом сгребается к иловому приемку, откуда удаляется плунжерным насосом. Уклон днища 0,005 в сторону бункера для сбора осадка.

Продолжительность отстаивания составляет 1-3 ч. Эффективность осаждения до 60 %.

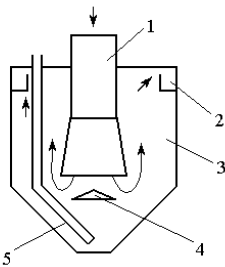


Рис.12.10. Вертикальный отстойник

- 1 - центральная труба;
- 2 - водосборный лоток;
- 3 - отстойная часть;
- 4 - отражательный щит;
- 5 - иловая труба

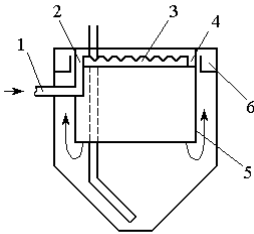
Вертикальные отстойники представляют собой цилиндрический (или квадратный в плане) резервуар с коническим дном, образующим емкость для накопления осадка. Различные типы вертикальных отстойников отличаются конструкцией впускных и выпускных устройств. Наиболее распространенным типом является отстойник с впуском воды через центральную трубу, снабженную в нижней части раструбом и отражательным щитом (рис.12.10).

Сточная вода подводится по центральной трубе и спускается по ней вниз. При выходе из центральной трубы она меняет направление движения и медленно поднимается вверх к периферийному водосборному лотку. Осаждение происходит в восходящем потоке, скорость которого равна 0,2-0,7 м/с. Высота зоны осаждения 2,7-3,8 м. Каждая частица движется с дой вверх со скоростью V и под действием силы тяжести вниз со скоростью U_o . При $U_o > V$ частицы оседают, при $U_o < V$ уносятся с ком воды вверх.

Эффективность осаждения в вертикальных отстойниках на 10-20 % ниже, чем в горизонтальных.

Диаметр вертикальных отстойников 4-9 м, уклон стенок днища 50-60°.

Вертикальные отстойники с нисходяще-восходящим потоком воды (рис.12.11) и с периферийным



впуском жидкости отличаются только конструкцией впускных и выпускных устройств, однако они имеют в 1,3-1,5 раза большую производительность, чем с центральной трубой. Впускное устройство у них выполнено в виде кольцевого распределительного лотка переменного сечения с зубчатым водосливом.

Рис.12.11. Вертикальный отстойник с нисходяще-восходящим потоком воды
1 - водоподводящая труба; 2 - приемная камера; 3 - зубчатый водослив; 4 - распределительный лоток; 5 - кольцевая перегородка; 6 - отвод осветленной воды

Диаметр вертикальных отстойников рассчитывают по формуле:

$$D = \sqrt{\frac{4Q}{nK\pi(U_o - W)'}}$$

где Q - расчетный расход сточных вод; K - коэффициент, принимаемый для вертикального отстойника с центральной выпу-

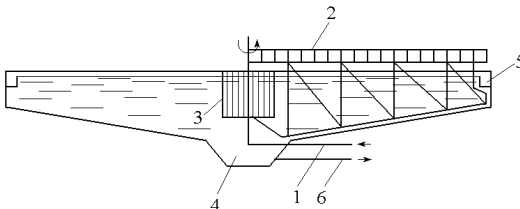
скающей трубой $K=0,35$, для других конструкций вертикальных отстойников $K=0,65-0,7$; n - количество отстойников.

Радиальные отстойники представляют собой круглые в плане резервуары диаметром от 18 до 50 м и более. Они предназначены для очистки больших количеств сточных вод с высоким содержанием взвесей (более 2000 мг/л).

Известны радиальные отстойники трех конструктивных модификаций - с центральным или периферийным впуском воды и вращающимся сборно-распределительным устройством (УВР).

В отстойниках с центральным впуском (рис.12.12), вода поступает по центральной трубе снизу вверх, а затем движется от центра к периферии. Скорость течения при этом меняется от максимальной в центре до минимальной на периферии, на середине радиуса она составляет 5-10 мм/с. Глубина проточной части отстойника 1,5-5 м, отношение диаметра к глубине $D:H=6-12$ (до 30). Эффективность осаждения в них составляет 60 %.

Осадок, выпавший на дно отстойника, сгребается скребковым механизмом, укреп-



ленным на вращающейся ферме, к приямку, расположенному в центре, откуда удаляется на-

Рис.12.12. Радиальный отстойник
1 - труба для подачи воды; 2 - скребки; 3 - распределительная камера; 4 - приямок для сбора осадка; 5 - водослив; 6 - отвод осадка

сосом или под действием гидравлического давления. В отстойниках с периферийном впуском воды достигается в 1,2-1,3 раза большая эффективность очистки и в 1,3-1,6 большая производительность, чем в обычных радиальных отстойниках. Распределительное устройство представляет собой периферийный кольцевой лоток с зубчатым сливом или щелевыми донными отверстиями и полупрогуженную перегородку, которые образуют с бортом отстойника кольцевую зону, где происходит быстрое гашение энергии входящих струй, выделение и задержание плавающих веществ. Вода входит в рабочую зону отстойника через кольцевое пространство, образуемое нижней кромкой перегородки и дном, а отводится через центральную трубу.

Отстойники с вращающимся сборно-распределительным устройством (УВР) позволяют отстаивать воду практически в статических условиях, при этом пропускная способность радиального отстойника повышается приблизительно на 40 %. Схема распределительного устройства показана на рис.12.13.

Подача и отвод воды в таком отстойнике осуществляется через центральную чашу и сопрягающееся с ней радиальное подвижное устройство, которое представляет собой желоб, разделенный перегородкой на распределительный и сборный лотки.

Сточная вода равномерно поступает в отстойную зону по всей длине затопленного распределительного лотка через щелевое днище и распределительную решетку из вертикально подвешенных струенаправляющих лопаток. Осветленная вода отводится через водослив водосборного лотка. Осадок сгребают скребками, укрепленными на ферме вращающегося устройства.

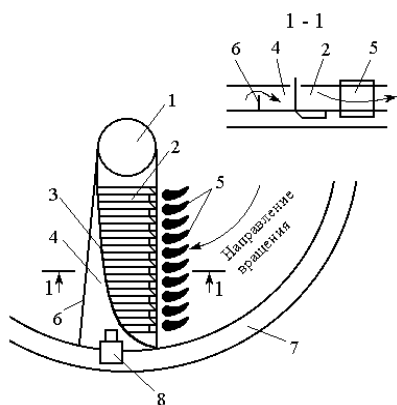


Рис.12.13. Схема вращающегося сборно-распределительного устройства
 1 - центральная чаша; 2 - водораспределительный лоток; 3 - разделяющая перегородка; 4 - водосборный лоток; 5 - направляющие лопатки; 6 - водозаборная кромка; 7 - кольцевой водосборный желоб; 8 - сифон

ными; состоят из водораспределительной, водосборной и отстойной зон. В таких отстойниках отстойная зона делится трубчатыми или пластинчатыми элементами на ряд слоев небольшой глубины. При малой глубине отстаивание протекает быстро, что позволяет уменьшить размеры отстойников.

Тонкослойные отстойники классифицируются по следующим признакам: по конструкции наклонных блоков на трубчатые и полочные; по режиму работы - периодического (циклического) и непрерывного действия; по взаимному движению осветленной воды и вытесняемого осадка - с прямоточным, противоточным и смешанным (комбинированным) движением.

Поперечное сечение трубчатых секций может быть прямоугольным, квадратным, шестиугольным и круглым. Полочные секции монтируются из плоских или гофрированных листов и имеют прямоугольное сечение. Они выполняются из стали, алюминия и пластмассы (полипропилена, полиэтилена, стеклопластиков).

Практическая скорость потока для полочных элементов принимается 5-10 мм/с, для трубчатых элементов - до 20 мм/с. Трубки можно устанавливать с малым (до 5°) и большим (до 45-60°) наклоном. Труб-

Глубина зоны отстаивания принимается 0,8-1,2 м, глубина лотка составляет 0,5-1,5 м. Эффективность осветления достигает 65 %. Диаметр радиальных отстойников рассчитывается по той же формуле, что и радиус вертикальных отстойников, только коэффициент К ни-мается для обычных аль-ных отстойников равным 0,45, для отстойников с вращаю-щимся сборно-распределительным устройством 0,85. Для увеличения эффективности отстаивания используют **тонкослойные** (трубчатые или пластинчатые) **отстойники**. Они могут быть вертикальными, радиальными или горизонталь-

чатый отстойник с небольшим наклоном работает периодически. Сначала проводят отстаивание, затем промывку трубок от осадка. Такие отстойники используются для осветления сточных вод с небольшим содержанием взвесей при расходах от 100 м³/сут до 10 тыс.м³/сут. Эффективность очистки 80-85 %.

В трубчатых отстойниках с большим наклоном вода проходит снизу вверх, а осадок непрерывно сползает по дну трубок в шламовое пространство. Так же работают пластинчатые отстойники (рис.12.14).

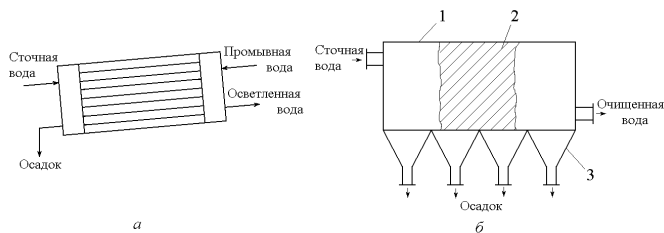


Рис. 12.14. Схема тонкослойных отстойников: а - трубчатый; б – пластинчатый

1 - корпус отстойника; 2 - пластины; 3 - шламоприемник

Эффективность трубчатых и полочных отстойников практически одинакова. Высоту тонкослойного пространства рекомендуется принимать 1-2 м, расстояние между пластинами 25-200 мм, длину 0,6-1 м.

Тонкослойные блоки могут устанавливаться в корпуса обычных отстойников. Продолжительность очистки в таких отстойниках составляет 4-10 мин.

Применение тонкослойных элементов позволяет значительно сократить продолжительность отстаивания и, следовательно, объем отстойники. Тонкослойные отстойники позволяют значительно интенсифицировать процесс осаждения взвесей, на 60 % уменьшить площадь застройки и на 25-30 % повысить эффект осветления воды по сравнению с обычно применяемыми отстойниками.

12.2.4. Осветлители со слоем взвешенного осадка

По принципу отстаивания работают осветлители со слоем взвешенного осадка. Они применяются при повышенном содержании в сточных водах труднооседающих веществ. В результате совмещения процессов осаждения, хлопьеобразования и фильтрации сточной воды через слой взвешенного осадка эффективность очистки достигает 70 %.

Имеются конструкции осветлителей как с предварительной коагуляцией и агрегацией вод, так и без них, с совмещением этих процессов в одном аппарате. Принципиальная схема осветлителя показана на рис.12.15. Воду, обработанную коагулянтами, подают в нижнюю часть осветлителя. Равномерно распределяясь по его площади, она поднимается вверх до тех пор, пока скорость выпадения частиц не станет равной скорости восходящего потока (сечение I-I). При этом образуется слой взвешенного осадка, через который фильтруется осветляемая вода. Происходит прилипание частиц взвесей к хлопьям коагулянта, за счет чего увеличивается объем взвешенного слоя. Для поддержания постоянной высоты слоя осуществляется непрерывный принудительный отсос избыточного осадка в осадко-уплотнитель.

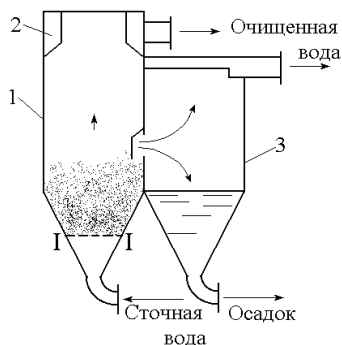


Рис.12.15. Осветлитель со слоем взвешенного осадка
1 - осветлитель; 2 - водосборный желоб; 3 - осадкоуплотнитель

Образование и уплотнение осадка осуществляется в условиях непрерывного поступления взвесей. При этом происходит: 1) стесненное осаждение частиц с образованием из них сплошной пространственной структуры, уменьшением ее объема из-за сжатия пустот между частицами; 2) уплотнение хлопьевидных частиц осадка с удалением воды, заключенной в ячейках хлопьев; 3) сжатие хлопьев. Последний процесс наиболее медленный и поэтому лимитирует уплотнение осадка в целом.

Конструкции осветлителей весьма разнообразны и отличаются: 1) по форме рабочей камеры (круглая или прямоугольная); 2) наличием или отсутствием дырчатого днища под слоем взвешенного осадка; 3) способу удаления избыточного осадка (естественный и принудительный); 4) конструкции и месту расположения осадкоуплотнителей (встроенные, выносные). Наиболее проста конструкция осветлителя коридорного типа с вертикальным осадкоуплотнителем и принудительным отсосом осадка (рис.12.16). Он представляет собой прямоугольный железобетонный резервуар, разделенный вертикальными перегородками на три коридора - две камеры осветления и осадкоуплот-

нитель. Сечение, в котором скорость восходящего потока становится равной 2 мм/с, условно определяет нижнюю границу взвешенного слоя. Нижняя кромка осадкоотводящих окон дает верхнюю расчетную границу взвешенного слоя.

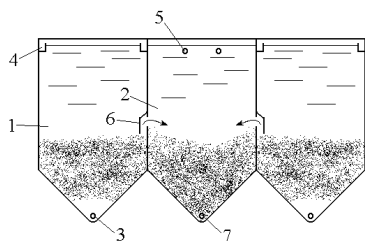


Рис.12.16. Осветлитель коридорного типа

1 - камера осветления; 2 - осадкоуплотнитель; 3 - поступление воды; 4 - сборные желоба осветленной воды; 5 - сбор осветленной воды; 6 - осадкоотводящие окна; 7 - отвод уплотненного осадка

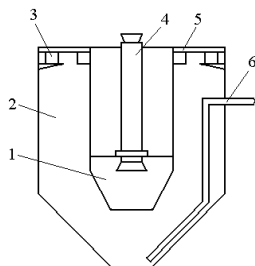


Рис.12.17. Отстойник-осветлитель

1 - камера флокуляции; 2 - отстойная зона; 3 - сбор осветленной воды; 4 - центральная труба; 5 - лоток для отвода плавающих веществ; 6 - трубопровод для удаления осадка

В отечественной практике применяется осветлитель с естественной аэрацией (или отстойник-осветлитель), представляющий собой вертикальный отстойник с внутренней камерой флокуляции (рис.12.17).

В камере флокуляции происходит эжекция воздуха, частичное окисление органических веществ, хлопьеобразование и сорбция загрязнений. В отстойной зоне вода проходит через слой взвешенного осадка, где задерживаются мелкодисперсные примеси. Объем камеры флокуляции должен обеспечить 20-минутное пребывание в ней воды.

12.2.5. Удаление всплывающих примесей

Процесс отстаивания используют для очистки производственных сточных вод от нефти, масел, жиров, смол и др. примесей, способных к гравитационному отделению (всплыванию). Очистка от всплывающих примесей аналогична осаждению твердых веществ, различие заключа-

ется в том, что плотность всплывающих частиц меньше, чем плотность воды.

Скорость подъема частиц легкой жидкости зависит от размера частиц, плотности и вязкости, т.е. от числа $Re = W_{вс} \rho d / \mu_0$. В области $Re < 0,25$ всплывание происходит по закону Стокса. Движение частиц легкой фазы вверх вызывает в сточной воде вторичные потоки, тормозящие подъем и уменьшающие скорость всплывания. На процесс разделения оказывает влияние турбулентность, коагуляция, комплексообразование.

Отношение числа отстаившихся частиц легкой жидкости определенного размера к общему числу частиц легкой жидкости называется эффектом отстаивания:

$$\Phi = \frac{W_{вс} L}{Vh},$$

где V - скорость сточной воды в нефтеловушке, которая составляет 4-6 мм/с; $W_{вс}$ - скорость всплывания частиц, равная 0,4-0,6 мм/с; h - высота слоя легкой жидкости от дна отстойника; L - длина отстойника.

Для удаления всплывающих примесей используют нефтеловушки, смоло- и маслоуловители. Нефтеловушки проектируют трех типов: горизонтальные, многоярусные (тонкослойные) и радиальные.

Горизонтальная нефтеловушка аналогична горизонтальному отстойнику, разделенному продольными вертикальными стенками на параллельные секции. Сточная вода поступает в каждую секцию. Всплывшая нефть скребковым механизмом передвигается к щелевым поворотным трубам и отводится из нефтеловушки. Глубина слоя воды в горизонтальной нефтеловушке от 1,2 до 2 м, ширина секции 2-3 м, отношение длины к глубине $L:H=15-20$. Слой всплывших нефтепродуктов 0,1 м. Общие потери напора в нефтеловушке 0,4-0,5 м. Продолжительность отстаивания не менее 2 ч.

Многоярусные (тонкослойные) нефтеловушки являются усовершенствованным видом горизонтальных, имеют меньшие габариты, более экономичны (рис.12.18). Полочный блок устанавливается в основной части нефтеловушки. При движении потока в ярусах блока частицы нефти поднимаются к верхним образующим яруса, движутся по ним вверх к периферии и в пространстве между блоками и стенкой нефтеловушки всплывают на поверхность воды. Нефтепродукты, всплывшие над полочными блоками, сгоняются скребками в направлении потока к концу отстойной зоны и через щелевую поворотную трубу периодически выводятся из сооружения. Для этих нефтеловушек глубину слоя отстаиваемой воды принимают 2,5-3 м. Скорость всплывания частиц нефти (гидравлическая крупность) 0.15 мм/с. Расстояние

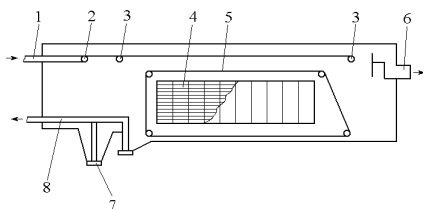


Рис.12.18. Многоярусная нефтеловушка
 1 - вход сточной воды; 2 - водораспределительная труба; 3 - нефтесборные трубы; 4 - полочный блок; 5 - скребковый транспортер; 6 - отвод воды; 7 - гидрозлеватор; 8 - отвод осадка

между полками 50 мм, угол наклона между ними 45° , ширина полочного блока 0,65-0,75 м, его высота 1,5-1,6 м. Общая длина нефтеловушки на 5-6 м больше длины полочного пространства. Потери напора 0,5-0,6 м.

Радиальные нефтеловушки аналогичны радиальным отстойникам. Сточная вода поступает по трубопроводу, расположенному под днищем нефтеловушки

и переходящему в вертикальный раструб с направляющим цилиндром высотой 1,2 м. Цилиндр обеспечивает равномерное распределение воды по рабочей зоне нефтеловушки.

Равномерность распределения воды и малые ее скорости способствуют всплыванию мелкодисперсных частиц нефтепродуктов размером до 50 мкм. Всплывшие нефтепродукты вращающимся скребком сгоняются к стационарно установленной нефтесборной трубе, по которой отводятся за пределы сооружения.

Глубина радиальной нефтеловушки 3-3,5 м, продолжительность отстаивания 6 ч, потери напора 0,6 м. Толщина слоя всплывшей нефти, как и в других типах нефтеловушек, 0,1 м.

Эффективность очистки для горизонтальных нефтеловушек составляет 60-70 %, многоярусных и радиальных до 75 %.

12.3. ФИЛЬТРОВАНИЕ

12.3.1. Механизм процесса фильтрации

Сущность метода фильтрации заключается в пропуске жидкости, содержащей мелкодиспергированные примеси, через фильтрующий материал, проницаемый для жидкости и не проницаемый для твердых частиц. Кроме тонкодиспергированных веществ на фильтрационных установках извлекают масла, нефтепродукты, смолы и др. Процесс идет под действием гидростатического давления столба жид-

кости над фильтрующей перегородкой, повышенного давления до перегородки или вакуума после перегородки, т.е. движущей силой фильтрации является разность давлений до и после фильтрующей перегородки. При этом процесс сопровождается значительными затратами энергии. Фильтрация в большинстве случаев является последним этапом осветления воды и производится после ее предварительно отстаивания в отстойниках, осветлителях или других сооружениях.

Механизм извлечения частиц из воды может включать следующие составляющие: механическое процеживание, гравитационное осаждение, инерционное захватывание, химическую и физическую адсорбцию, адгезию, коагуляционное осаждение, биологическое выращивание. В общем случае указанные составляющие могут действовать совместно, а процесс фильтрации состоит из трех стадий: 1) перенос частиц к поверхности фильтрующего слоя; 2) прикрепление к поверхности; 3) отрыв от поверхности.

По характеру механизма задержания взвешенных частиц различают два вида фильтрации: 1) фильтрация через пленку (осадок) загрязнений, образующуюся на поверхности фильтрующего слоя; 2) фильтрация без образования пленки загрязнений. В первом случае задерживаются частицы, размер которых больше пор материала, а затем образуется слой загрязнений, который также является фильтрующим материалом (пленочное фильтрование). Такой процесс характерен для так называемых медленных фильтров, которые работают при малых скоростях фильтрации (0,1-0,3 м/ч). Во втором случае фильтрование (объемное) происходит в толще слоя загрузки, где частицы загрязнений удерживаются на зернах фильтрующего материала силами прилипания (молекулярными, электростатическими, химического сродства и адсорбции). Величина сил прилипания зависит от свойства фильтрующего материала, скорости потока, температуры воды, свойств примесей. Такой процесс характерен для быстрых фильтров, работающих при скоростях фильтрации 5-12 м/ч.

При фильтрации воды через слой фильтрующего материала одновременно протекают два процесса: прилипание частиц к поверхности фильтрующего материала и отрыв ранее прилипших частиц. Прилипшие частицы постоянно испытывают влияние движущегося потока, который в результате трения срывает их с поверхности фильтрующего материала. Вода осветляется до тех пор, пока силы отрыва частичек не начинают превалировать над силами прилипания. При равенстве числа частиц, поступающих в единицу времени на поверхность фильтрующего слоя и покидающих ее, наступает насыщение и сточная вода перестает осветляться.

По мере загрязнения фильтрующего слоя уменьшается его порозность и увеличивается сопротивление при прохождении через него сточной воды, т.е. растет потерянный напор, при достижении определенной величины которого фильтр останавливают на регенерацию фильтрующего материала, называемую промывкой. Интервал между двумя промывками называют фильтроциклом.

Процесс фильтрования зависит от многих технологических параметров, и в первую очередь, от свойств фильтрующего материала, фильтрационной среды и примесей, гидродинамического режима фильтрования. Производительность фильтра определяется скоростью фильтрования, т.е. объемом воды, прошедшим в единицу времени через единицу поверхности V , $\text{м}^3/(\text{м}^2\text{с})$.

Время, в течение которого определенная загрузка способна осветлять воду до заданных показателей, называется временем защитного действия фильтрующей загрузки.

Количество загрязнений, задерживаемых в процессе фильтроцикла, представляет грязеемкость фильтра.

12.3.2. Классификация фильтров и фильтровальных материалов

В зависимости от вида фильтрующей среды различают следующие виды фильтров: зернистые (фильтрующий слой - кварцевый песок, дробленый антрацит, керамзит, шлак, пенополистирол, магномасса и др.); сетчатые (фильтрующий слой - сетка с размером ячеек 40 мкм); тканевые (фильтрующий слой - хлопчатобумажные, льняные, суконные, стеклянные или капроновые ткани); намывные (фильтрующий слой - древесная мука, диатомит, асбестовая крошка и др. материалы, намываемые в виде тонкого слоя на каркас из пористой керамики, металлической сетки или синтетической ткани), последние фильтры называют еще диатомитовыми. В практике водоочистки наибольшее применение находят зернистые фильтры.

Фильтры с зернистой загрузкой можно классифицировать по ряду основных признаков: 1) по скорости фильтрования - медленные (0,1-0,3 м/ч), скорые (5-12 м/ч) и сверхскорые (25-100 м/ч); 2) по давлению, под которым они работают - открытые (безнапорные), закрытые (напорные); 3) по направлению фильтрующего потока - однопоточные (обычные скорые фильтры), двухпоточные (фильтры АКХ, ДДФ), многопоточные; 4) по крупности фильтрующего материала - мелко-, средне- и крупнозернистые; 5) по количеству фильтрующих слоев - одно-, двух- и многослойные.

Зернистый фильтрующий слой выполняют из отсортированного материала, чаще всего речного кварцевого песка крупностью от 0,5 до 2,0 мм. Зерна фильтрующей загрузки характеризуются эффективной величиной зерен и коэффициентом неоднородности загрузки, которые получают в результате ситового анализа. Эффективная величина зерен соответствует калибру сита, через которое проходит 10 % данного песка. Коэффициентом неоднородности называют отношение 80 %-го калибра песка к 10 %-му: $K_n = d_{80}/d_{10}$. Фильтрующий материал кроме того должен обладать механической прочностью, химической стойкостью.

Фильтрующие загрузки располагаются на поддерживающих слоях гравия, щебня или пористого материала с тем, чтобы мелкий фильтрующий материал не вымывался из слоя и не уносился вместе с потоком воды. Размер зерен поддерживающих слоев в зависимости от устройства фильтра и условий фильтрования постепенно увеличивается от 2-5 до 20-40 мм.

12.3.3. Основные конструкции фильтров

К **сетчатым и тканевым** фильтрам относятся **микрофильтры**. Микрофильтры конструктивно подобны барабанным сеткам, используемым для процеживания воды. Размеры ячеек микрофильтров примерно в 10 раз меньше, чем у сеток, и составляют 40-70 мкм. Применяют микрофильтры для задержания твердых и волокнистых материалов. Скорость фильтрации в них составляет 25-45 м³/(м²ч), эффективность очистки - 50-60 % и зависит от состава и свойств сточных вод, размера ячеек микрофильтра и режима его работы.

Материалом для изготовления сеток микрофильтров служат различные виды сталей (низко- и среднеуглеродистые, легированные), медь, латунь и др. По виду покрытия сетки могут быть цельнопаянными, оцинкованными, окрашенными, лакированными, гуммированными. Неметаллические сетки и фильтровальные ткани в технологии очистки воды имеют ограниченное применение, чаще они применяются для обезвоживания осадков сточных вод. Могут использоваться ткани из натуральных волокон (хлопок, шерсть, лен) и синтетических материалов (капрон, нитрон, хлорин), но они обладают большим гидравлическим сопротивлением и с их поверхности трудно удаляются загрязнения.

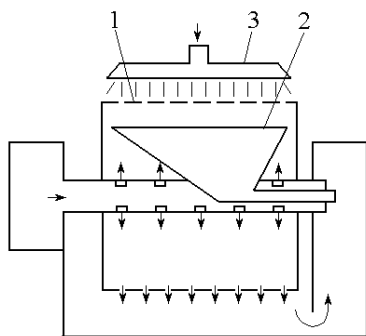


Рис.12.19. Схема микрофильтра
 1 - вращающийся барабан; 2 - лоток для сбора промывных вод; 3 - устройство для промывки

Основным элементом микрофильтра (рис.12.19) является вращающийся барабан, размещенный в бетонном, а иногда металлическом резервуаре прямоугольной формы. В микрофильтрах рабочая фильтрующая сетка располагается между двумя поддерживающими с размером ячеек 2×2 мм. Загрязненная сетка очищается промывкой отдельных ее участков очищенной водой, расход которой не должен превышать 1,5 % от количества воды, подаваемой на станцию очистки.

Фильтры с зернистой загрузкой широко применяют для подготовки технических и оборотных вод, они незаменимы на водоочистных станциях хозяйственно-питьевого назначения для осветления и обезжелезивания поверхностных вод, а также для обезжелезивания подземных вод.

Эти фильтры можно классифицировать по нескольким признакам:

1) по напору над фильтрующим материалом - на открытые (гравитационные), где фильтрование воды происходит под атмосферным давлением, и напорные фильтры, в которых над зернистым слоем создается избыточное давление;

2) по производительности с единицы площади фильтра, т.е. по скорости фильтрования - на медленные (0,1-0,3 м/ч), скорые (5-12 м/ч), сверхскоростные (свыше 25 м/ч) фильтры; медленные фильтры всегда открытые, скорые могут быть открытые или напорные, сверхскоростные - только напорные;

3) по крупности зерен фильтрующего материала - на мелкозернистые (до 0,4 мм), среднезернистые (0,4-0,8 мм) и грубозернистые (свыше 0,8 мм); мелкозернистую загрузку используют в медленных фильтрах, среднезернистую - в скорых и сверхскорых, грубозернистую - для очистки воды в технических целях;

4) по количеству слоев разных зернистых материалов - на одно-, двух-, трех- и многослойные фильтры;

5) по направлению движения фильтрующего потока - на фильтры с нисходящим или восходящим фильтрованием, на двухпоточные (фильтры АКХ); с горизонтальным направлением фильтрования (радиальные фильтры).

Медленные фильтры применяются для безреагентного осветления воды и представляют собой железобетонные или кирпичные резервуары прямоугольной или круглой в плане формы. Малая скорость фильтрования, значительная стоимость и большая занимаемая площадь привели к тому, что в отечественной практике водоочистки эти фильтры мало распространены.

Скорые безнапорные (самотечные) фильтры предназначены для осветления воды после реагентной обработки или без нее. Они представляют собой прямоугольные в плане железобетонные резервуары площадью 4-140 м², загруженные фильтрующими слоями зернистого материала в один или два слоя с поддерживающими слоями гравия, под которыми размещена дренажная система для сбора отфильтрованной и равномерного распределения промывной воды (рис.12.20). Высота слоя загрузки этих фильтров зависит от диаметра зерен фильтрующего материала и составляет 0,4-2,0 м. Скорость воды в подводящих трубопроводах и каналах должна составлять 0,8-1,2 м/с, высота слоя воды над загрузкой фильтра не менее 2 м. Вода фильтруется сверху вниз, промывка осуществляется подачей воды снизу вверх. Для сбора промывной воды служат специальные желоба, расположенные над слоем фильтрующей загрузки.

Однослойные фильтры загружают кварцевым песком с диаметром зерен 0,5-2,0 мм, двухслойные - либо однородным материалом с разной крупностью частиц, либо разнородными материалами. Многослойные фильтры имеют большую грязеемкость по сравнению с однослойными в 2-3 раза. Это позволяет либо увеличить скорость фильтрования, либо удлинить фильтроцикл.

Продолжительность фильтроцикла при нормальном режиме работы скорых безнапорных фильтров должна составлять не менее 8-12 ч, скорость фильтрования при нормальном режиме 5-12 м/ч, при форсированном режиме 6-16 м/ч.

При достижении потери напора 3,0-3,5 м скорые безнапорные фильтры останавливают на промывку. Промывку осуществляют либо только водой, подаваемой снизу вверх с интенсивностью 12-18 л/(м²с), либо одновременно промывают водой и продувают воздухом. Равномерное распределение воды по площади скорых фильтров осуществляют дренажными системами с поддерживающими слоями или без них.

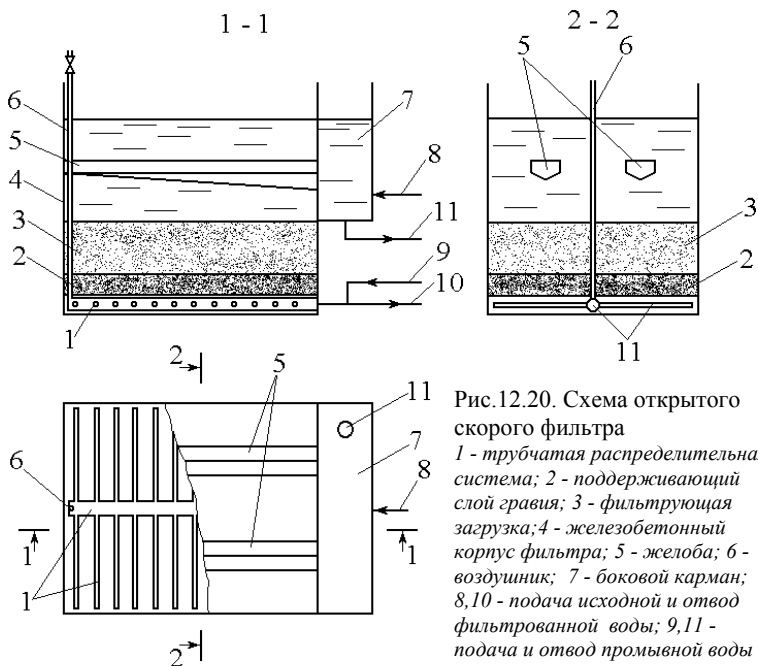


Рис.12.20. Схема открытого скорого фильтра
 1 - трубчатая распределительная система; 2 - поддерживающий слой гравия; 3 - фильтрующая загрузка; 4 - железобетонный корпус фильтра; 5 - желоба; 6 - воздушник; 7 - боковой карман; 8,10 - подача исходной и отвод фильтрованной воды; 9,11 - подача и отвод промывной воды

Скорые напорные фильтры представляют собой закрытые вертикальные (рис.12.21) или горизонтальные резервуары со сферическими днищами, рассчитанные на рабочее давление до 0,6 МПа. Они используются для осветления воды после обработки ее коагулянтами без предварительного отстаивания. Производительность одного вертикального фильтра составляет 50-90 м³/ч. Такие фильтры выпускаются диаметрами 1,0-3,4 м, высота слоя загрузки в них 0,5-1 м. Гравийные поддерживающие слои в напорных фильтрах, как правило, не устраиваются. Напор воды создается насосами. Предельные потери напора в закрытых фильтрах, когда их останавливают на промывку, составляют 6-8 м. Скорость фильтрования в них такая же, как в открытых скорых фильтрах 5-12 м/ч, в крупнозернистых до 15 м/ч.

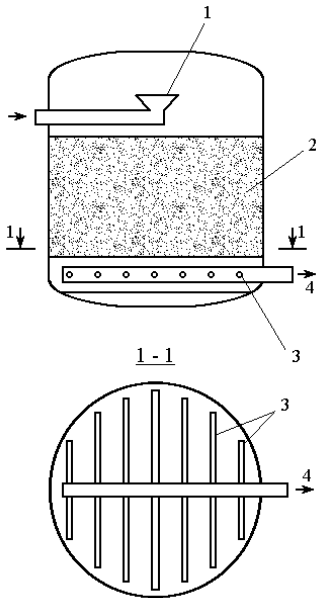


Рис.12.21. Схема вертикального напорного фильтра
 1 - воронка; 2 - фильтрующий слой; 3 - дренажная система; 4 - отвод фильтрата

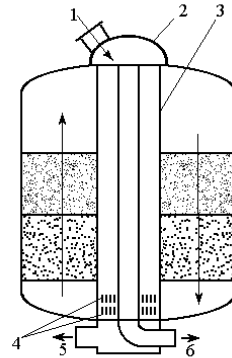


Рис.12.22. Схема сверхскорого фильтра
 1 - подача воды; 2 - распределительный колпак; 3 - центральный стоек; 4 - щели; 5 - отвод фильтрованной воды; 6 - отвод промывной воды

Сверхскорый напорный фильтр конструкции Г.Н. Никифорова работает при постоянном напоре с переменной скоростью фильтрования, уменьшающейся по мере загрязнения фильтра. Начальная скорость фильтрования составляет 50-100 м/ч. Фильтр представляет собой цилиндрический корпус с цилиндрической камерой внутри (рис.12.22).

Пространство между цилиндрами разделено вертикальными перегородками на восемь отсеков-фильтров с песчано-гравийной загрузкой. В действии находится семь отсеков, а один на промывке. Продолжительность фильтроцикла в каждом отсеке не превышает 1-2 ч. Промывка фильтра автоматизирована, отсеки переключаются на промывку последовательно. Высота слоя загрузки 450 мм, гравийного поддерживающего слоя 500 мм. Максимальный диаметр фильтра 3 м, производительность 150 м³/ч. Такие фильтры обычно собираются в батарее.

В основу двухпоточных скорых фильтров АКХ (рис. 12.23) положен принцип двухстороннего фильтрования воды с отводом фильтрата трубчатой дренажной системой, расположенной в толще фильтрующего слоя. Пространство над поверхностью песка соединяется трубопроводом с поддонным пространством. Дренажная система расположена на расстоянии 50-60 см от поверхности песка. Часть исходной воды направляется в дренажную систему, фильтруясь через слой песка b_1 , а другая часть по трубопроводу в поддонное пространство, а оттуда - в дренажную систему снизу вверх через слой песка b_2 .

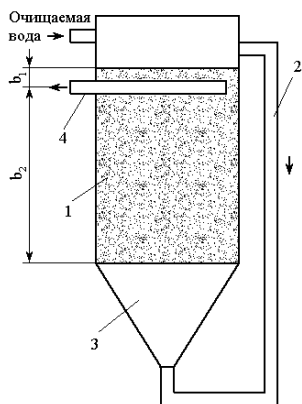


Рис.12.23. Схема фильтра АКХ
1 – песчаная загрузка; 2 - трубопровод; 3 – поддонное пространство; 4 – дренажная система

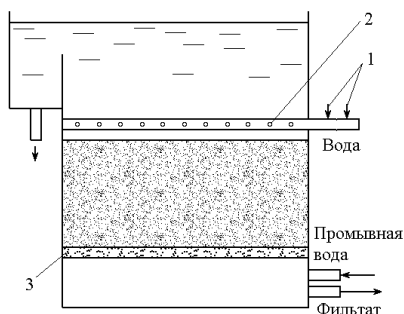


Рис.12.24. Схема контактного фильтра
1 – подача реагентов; 2 - распределительная система; 3 - дренаж из пористого бетона

Основная масса воды поступает в нижнюю часть фильтрующего слоя и двигаясь снизу вверх проходит сначала через слой крупного, а затем более мелкого песка, чем обеспечивается повышенная грязеемкость и производительность фильтра при сокращении воды на промывку фильтра.

Расчетная скорость фильтрования для фильтров АКХ составляет 10-12 м/ч при нормальном режиме и 12-15 м/ч при форсированном. С течением времени скорость фильтрования через нижний слой загрузки увеличивается, а через верхний слой, в связи с малой грязеемкостью его, уменьшается. К концу фильтроцикла скорость фильтрования через

нижний слой составляет 80 % суммарной скорости. Недостаток фильтров АКХ - более сложная конструкция и управление их работой.

Работа **контактных осветлителей и контактных фильтров** основана на использовании явления контактной коагуляции. На поверхности зерен загрузки при движении воды, обработанной коагулянтом, снизу вверх сорбируются коллоидные и взвешенные частицы. Контактные осветлители являются своеобразной разновидностью скорых безнапорных фильтров, работающих по принципу пропускания воды с добавлением коагулянта в направлении убывания крупности зерен в слое. Объем сооружений очистки воды с применением контактных осветлителей уменьшается в 4-5 раз по сравнению с объемом сооружений обычного типа, т.к. перед контактными осветлителями не устраивают отстойников.

В них на 15-20 % уменьшается расход коагулянта. В контактных фильтрах (рис.12.24), работающих по принципу контактной коагуляции, вода с добавленными к ней реагентами (в отличие от контактных осветлителей) фильтруется через зернистые слои загрузки сверху вниз.

По конструкции контактные осветлители и контактные фильтры аналогичны скорым безнапорным фильтрам.

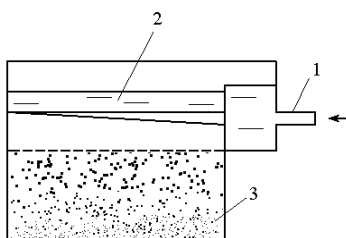
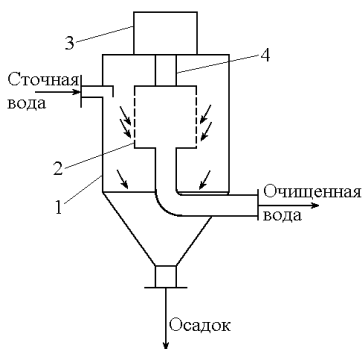
Из других конструкций фильтров можно отметить магнитные, акустические, намывные и фильтры с плавающей загрузкой.

Магнитные фильтры (сепараторы) применяются для удаления из жидкостей мелких ферромагнитных частиц размером 0,5-5 мкм при их содержании более 25 %. Они могут быть снабжены постоянным магнитом или электромагнитом. При прохождении ламинарным потоком через магнитное поле ферромагнитные частицы намагничиваются и образуют агломераты. Направление потока должно совпадать с направлением магнитного поля. Широкое распространение нашли магнитные сепараторы, которые имеют эффективность очистки 80-90 % при производительности до 60 м³/ч. Фильтрующий элемент представляет собой ферромагнитную зернистую загрузку крупностью 1-3 мм. Фильтрация очищаемой сточной воды производят при наложении магнитного поля, промывку - без его применения.

Акустические сетчатые фильтры применяют для предварительного осветления вод, содержащих высокодисперсные глинистые взвеси. Эффект осветления достигает 60 % при содержании взвесей в исходной воде до 6000 мг/л. В результате упругих колебаний звукового диапазона частот электромагнитным вибратором в акустических фильтрах происходит непрерывная регенерация фильтрующего элемента. Электромагнитный вибратор располагается на крышке акустического фильтра, представляющего собой круглый металлический ре-

зервуар (рис.12.25). Фильтрующий элемент выполняется в виде перфорированного стакана из нержавеющей стали с расположенными в шахматном порядке отверстиями диаметром 4-5 мм, обтянутого микросеткой с размерами ячеек 100-125 мкм.

Намывные фильтры представляют собой открытые, напорные или вакуумные резервуары, внутри которых находятся плоские или цилиндрические фильтрующие элементы с размером ячеек 100-150 мкм (пористые керамические, сетчатые, каркасно-навитые), на которые предварительно намывают специальные фильтрующие порошки. В качестве последних применяют диатомит, целлюлозу, бентонит, опилки и другие материалы с размером частичек 50-70 мкм. Наиболее широко используют диатомит и перлит, получаемые дроблением породы вулканического происхождения с последующим обжигом.



Намывные фильтры применяют для очистки небольших объемов воды, если ее мутность не превышает 40 мг/л. При достижении потери напора 15-20 м фильтр промывают обратным током воды.

Для удаления нефтепродуктов и других эмульгированных веществ применяются **фильтры с плавающей загрузкой** (ФЗП) из различных полимерных материалов (рис.12.26). Хорошие результаты получены при использовании пенополистирола различных марок, пено-

полиуретана, гранул керамзита, котельных и металлургических шлаков. Такие материалы обладают высокой пористостью, механической и химической прочностью и большой поглотительной способностью. Высота слоя загрузки 1,2-2,0 м, скорость фильтрования от 0,6-2 м/ч до 20-25 м/ч.

Разработаны различные конструкции напорных, самотечных и контактных ФЗП, они могут встраиваться в первичные и вторичные отстойники. Регенерация фильтрующего материала может производиться интенсивной водовоздушной промывкой или механическим отжимом.

12.4. ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ

12.4.1. Гидроциклоны

Интенсификацию процессов осаждения взвешенных частиц из сточных вод осуществляют воздействием на них центробежных и центростремительных сил в гидроциклонах и центрифугах.

Используют низконапорные (открытые) и напорные (закрытые) гидроциклоны. Напорные гидроциклоны применяют для осаждения твердых примесей, а открытые - для удаления осаждающихся и всплывающих примесей. Гидроциклоны просты по устройству, компактны, легко обслуживаются, имеют высокую производительность, невысокую стоимость.

Вращательное движение жидкости в гидроциклоне, приводящее к сепарации частиц, обеспечивается тангенциальным подводом воды к цилиндрическому корпусу. Вращение потока способствует агломерации частиц и увеличению их гидравлической крупности. При высоких скоростях вращения центробежные силы значительно больше сил тяжести. Скорость движения частицы в жидкости зависит от ее диаметра, разности плотностей фаз, вязкости и плотности сточной воды, ускорения центробежного поля.

При больших значениях скоростей и малых радиусах гидроциклонов сила, действующая на частицу взвеси во вращающейся жидкости, будет значительно превосходить скорость их свободного осаждения:

$$K = \frac{V^2}{gR},$$

где K - фактор разделения, показывающий, во сколько раз центробежные силы больше сил тяжести; V - тангенциальная скорость движения частицы, м/с; R - радиус вращения частицы, м.

Кроме физических свойств жидкости, на эффективность работы гидроциклонов влияют конструктивные размеры (диаметр аппарата и устройство впускных и выпускных патрубков). Чем меньше диаметр гидроциклона, тем выше (при одинаковом напоре) его эффективность.

Напорные гидроциклоны представляют собой цилиндрические аппараты с нижней конической частью (рис. 12.27). Сточная вода под давлением 0,15-0,4 МПа подается по тангенциально расположенному вводу в верхнюю часть цилиндра и приобретает вращательное движение. Возникающие центробежные силы перемещают частицы примесей к стенкам аппарата по спиральной траектории вниз к выходному патрубку.

Очищенная вода удаляется через верхний патрубок. Фактор разделения напорных гидроциклонов достигает 2000, что обуславливает их высокую эффективность. Диаметр напорных гидроциклонов от 75 до 1000 мм (типовых 50-500 мм), высота цилиндрической части равна примерно диаметру аппарата. Эффективность очистки 70 %. Скорость потока на входе достигает 20 м/с.

Производительность гидроциклонов от 3 до 90 м³/ч. К недостаткам можно отнести высокую энергоемкость, быстрый износ стенок. Последнее устраняется футеровкой внутренней поверхности аппарата резиной или каменным литьем.

Открытые гидроциклоны имеют большую производительность и меньшее гидравлическое сопротивление, чем закрытые, но меньший эффект осветления. Часто их используют в качестве первой ступени в комплексе с другими аппаратами для механической очистки сточных вод. Число впускных патрубков в гидроциклоне для более равномерно-

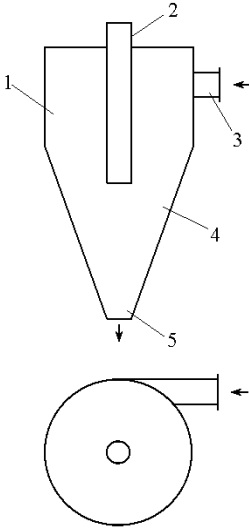


Рис.12.27. Схема напорного гидроциклона
 1 - цилиндрическая часть;
 2 - отвод воды;
 3 - впуск воды;
 4 - коническая часть;
 5 - отвод шлама

го распределения потока должно быть не менее двух. Скорость впуска воды 0,1-0,5 м/с.

Разработаны различные конструкции открытых гидроциклонов (рис.12.38): без внутренних устройств, с диафрагмой, с диафрагмой и цилиндрической перегородкой, многоярусные.

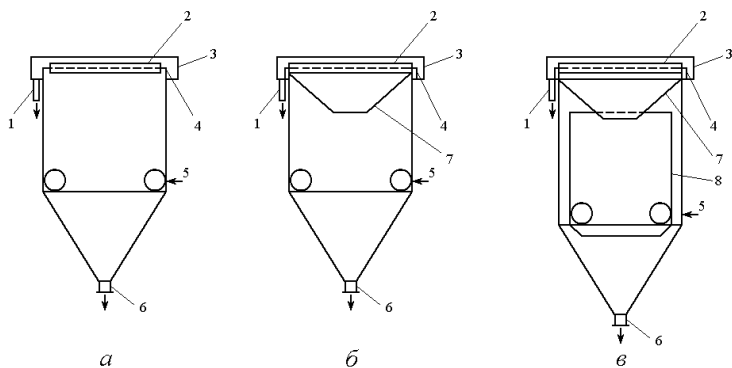


Рис.12.28. Схемы открытых гидроциклонов: а - без внутренних устройств; б - с конической диафрагмой; в - с цилиндрической перегородкой

1 - отвод воды; 2 - полупогруженная кольцевая доска; 3 - лоток; 4 - кольцевой водослив; 5 - подача воды; 6 - отвод шлама; 7 - коническая диафрагма; 8 - цилиндрическая перегородка

В открытых гидроциклонах задерживают всплывающие примеси и нефтепродукты кольцевым полупогруженным щитом. Диаметры открытых гидроциклонов составляют от 2 до 10 м.

Многоярусные гидроциклоны используются для интенсификации процесса очистки. В них рабочий объем разделен на отдельные ярусы свободно вставляемыми коническими диафрагмами, каждый из ярусов работает самостоятельно. Малое расстояние между ярусами приводит к тому, что отделение частиц идет по принципу тонкослойного отстаивания. Вращательное движение позволяет полнее использовать объем яруса и способствует агломерации взвешенных частиц.

Диаметр многоярусных гидроциклонов 2-6 м, высота яруса 100-250 мм, число ярусов 4-20. Скорость воды на входе в аппарат $V=0,3-0,5$ м/с. При той же эффективности очистки, что у других типов гидроциклонов, удельные гидравлические нагрузки возрастают в 8-10 раз.

12.4.2. Центрифуги

Для очистки производственных сточных вод от мелкодисперсных загрязнений применяют осадительные центрифуги непрерывного и периодического действия. Центрифуги бывают отстойные и фильтрующие. В процессах очистки сточных вод фильтрующие центрифуги используют для разделения грубодисперсных систем, отстойные - труднофильтрующихся тонко- и грубодисперсных суспензий, а также для классификации суспензий по размерам и плотности частиц.

Экономически целесообразно использовать центрифуги для локальной очистки сточных вод в том случае, когда уловленный осадок имеет ценность и может быть рекуперирован, а для его выделения нельзя использовать реагенты.

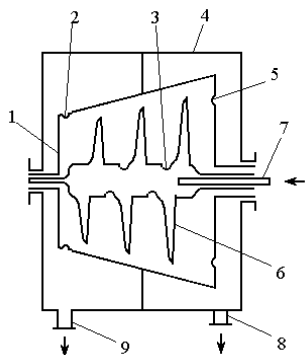


Рис. 12.29. Схема центрифуги типа ОГШ

1 - барабан; 2,3,5 - окна; 4 - кожух;
6 - разгрузочный шнек; 7 - подвод сточной воды; 8,9 - отвод осветленной воды и осадка соответственно

Центрифуги периодического действия желателно использовать при концентрации нерастворимых примесей в сточных водах не более 2-3 г/л и если образующиеся осадки цементируются или характеризуются высокими абразивными свойствами.

Из центрифуг непрерывного действия в системах очистки вод наибольшее распространение получили горизонтальные шнековые центрифуги типа ОГШ (рис.12.29). Для выделения частиц с гидравлической крупностью $U_o=0,2$ мм используют противоточные центрифуги, $U_o= 0,05$ мм/с - прямоточные.

12.5. СХЕМА МЕХАНИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

В ряде случаев механическая очистка является единственным и достаточным способом для извлечения из производственных сточных вод механических загрязнений и для подготовки их к повторному использованию в системах оборотного водоснабжения.

В схему механической очистки производственных сточных вод (рис.12.30) входят следующие очистные сооружения: решетки для задержания крупных загрязнений органического и минерального происхождения, песколовки для выделения тяжелых минеральных примесей,

водоизмерительное устройство, усреднители расхода и загрязнений сточных вод, отстойники или отстойники-осветлители для выделения нерастворимых примесей, фильтры для более полного осветления воды.

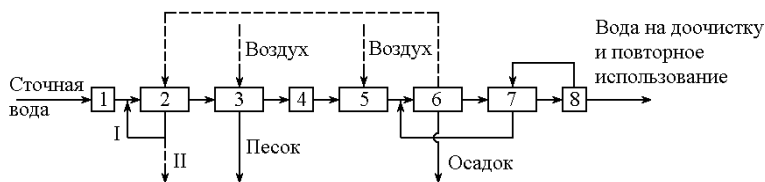


Рис.12.30. Принципиальная схема механической очистки производственных сточных вод

I - вариант с дроблением отходов и отводом их в канализацию; *II* - вариант с вывозом отходов в контейнерах на обезвреживание; 1 - приемная камера; 2 - решетки; 3 - песколовки; 4 - водоизмерительное устройство (лоток Вентури); 5 - усреднители; 6 - отстойники или отстойники-осветлители; 7 - барабанные сетки или песчаные (каркасно-засыпные) фильтры; 8 - насосная станция

ГЛАВА 13. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Основными методами химической очистки являются нейтрализация, окисление и восстановление. Химическая очистка может применяться как самостоятельный метод перед подачей производственных сточных вод в систему оборотного водоснабжения, перед спуском их в водоем или в городскую водоотводящую сеть, так и совместно с другими методами. В качестве предварительной очистки химическая может применяться перед биологической или физико-химической. Она находит также применение и как метод глубокой очистки сточных вод с целью их дезинфекции, обесцвечивания или извлечения из них различных компонентов.

13.1. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ

Производственные сточные воды многих отраслей промышленности содержат кислоты и щелочи. В большинстве кислых сточных вод содержатся соли тяжелых металлов, которые необходимо выделить из

этих вод. С целью предупреждения коррозии материалов и сооружений, нарушения биохимических процессов, кислые и щелочные сточные воды перед сбросом их в водоем, подачу на биологические очистные сооружения или повторном использовании в технологическом процессе должны быть нейтрализованы. Реакция нейтрализации - это химическая реакция между веществами, имеющими свойства кислоты и основания, которая приводит к потере характерных свойств обоих соединений:



при этом активная реакция водной среды приближается к $\text{pH}=7$. Кислые воды ($\text{pH}<6,5$) встречаются чаще, чем щелочные ($\text{pH}>8,5$), и представляют большую опасность.

Наиболее часто сточные воды загрязнены минеральными кислотами: серной, азотной, соляной, а также их смесями. Концентрация их обычно не превышает 3 %, но иногда достигает 40 % и более.

При химической очистке применяют следующие способы нейтрализации:

- 1) взаимная нейтрализация кислых и щелочных сточных вод;
- 2) нейтрализация реагентами (растворы кислот, негашеная известь CaO , гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, кальцинированная сода Na_2CO_3 , каустическая сода NaOH , аммиак NH_4OH);
- 3) фильтрование через нейтрализующие материалы (известь, известняк CaO_3 , доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, магнезит MgCO_3 , обожженный магнезит MgO , мел CaCO_3).

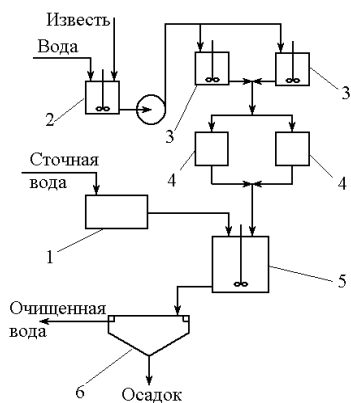


Рис.13.1. Схема установки

нейтрализации

1 - усреднитель; 2 - аппарат для приготовления реагента; 3 - растворные баки; 4 - дозаторы; 5 - нейтрализатор; 6 - отстойник

Выбор способа нейтрализации зависит от вида и концентрации кислот, загрязняющих сточные воды, расхода и режима поступления вод на нейтрализацию, наличия реагентов, местных условий и т.п.

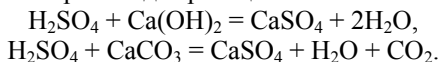
Предложен способ нейтрализации щелочных вод дымовыми газами, содержащими CO_2 , SO_2 , NO_2 и др., который позволяет одновременно нейтрализовать сточные воды и производить очистку газов от вредных компонентов.

Наиболее простым и дешевым способом нейтрализации

сточных вод является смешение кислых сточных вод со щелочными. Метод взаимной нейтрализации широко используется на предприятиях химической промышленности.

При наличии на предприятии сточных вод одного вида применяют реagentный метод нейтрализации, особенно для кислых сточных вод. Для нейтрализации минеральных кислот чаще всего используют известь в виде пушонки или известкового молока и карбонаты кальция или магния в виде суспензии. Эти реагенты сравнительно дешевы и общедоступны, но усложняют реagentное хозяйство (необходимы усреднители, затруднено регулирование дозы реагента).

При нейтрализации стоков, содержащих серную кислоту, в зависимости от реагента происходят реакции:



Образующийся при нейтрализации сульфат кальция (гипс) при высокой концентрации (~2 г/л) выпадает в осадок, тогда необходимо устраивать отстойники-шламонакопители. Принципиальная схема нейтрализационной установки приведена на рис.13.1.

Гашеная известь, применяемая для нейтрализации, готовится в виде известкового молока 5 % концентрации по активному оксиду кальция (“мокрое” дозирование), но может использоваться и в виде сухого порошка (“сухое” дозирование). Для нейтрализации органических жирных кислот применяют известь, содержащую не менее 25-30 % активного оксида кальция, или смесь извести с 25 % технической аммиачной водой.

При фильтровании кислых вод через нейтрализующие материалы процесс ведут в фильтрах-нейтрализаторах, которые могут быть вертикальными или горизонтальными. Для вертикальных фильтров используют куски известняка или доломита размером 30-80 мм. Высота слоя материала 0,85-1,2 м, скорость не менее 5 м/ч для вертикальных фильтров, 1-3 м/ч - для горизонтальных, продолжительность контакта не менее 10 мин.

13.2. ОКИСЛЕНИЕ

Химическое окисление промышленных сточных вод относится к деструктивным методам и применяется для обезвреживания токсичных примесей, например, цианидов или соединений, которые нецелесообразно извлекать из сточных вод или очищать другими методами (сероводород, сульфиды), а также органических загрязнений. Такие сточные

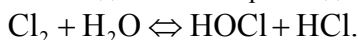
воды встречаются в машиностроительной (гальванопокрытие), горнодобывающей, нефтехимической, целлюлозно-бумажной, химической и других отраслях промышленности.

Для обезвреживания сточных вод используют различные окислители: хлор, гипохлориты кальция и натрия, хлорную известь, диоксид хлора, озон, технический кислород и кислород воздуха. В ряде случаев могут применяться пероксид водорода, оксиды марганца, перманганат и бихромат калия (для окисления фенолов, крезолов, цианосодержащих соединений).

13.2.1. Окисление газообразным хлором и хлорсодержащими агентами

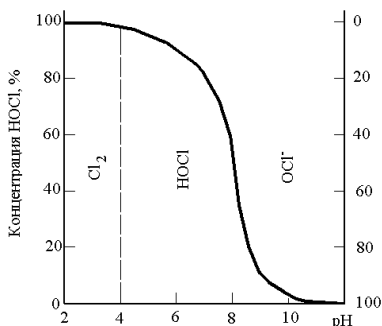
Метод окисления примесей хлором и его соединениями - один из самых распространенных способов очистки от ядовитых цианидов, а также сероводорода, сульфидов, метилмеркаптана и др.

Хлор, как окислитель, в зависимости от реакции среды может находиться в растворе в виде различных соединений (рис.13.2). В сильнокислой среде возможно присутствие только молекулярного хлора, т.к. равновесие реакции взаимодействия хлора с водой смещено влево:



По мере уменьшения кислотности появляется хлорноватистая кислота HOCl, а в щелочной среде - гипохлориты.

В качестве реагентов, содержащих гипохлорит-ион OCl⁻, служит

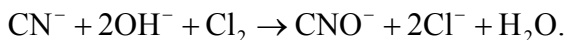
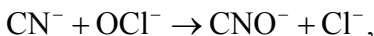


хлорная известь, гипохлорит кальция Ca(OCl)₂ или гипохлорит натрия NaOCl. Товарная хлорная известь содержит около 30-35 % активного хлора, а гипохлорит кальция - 30-45 %. Cl₂, HOCl и OCl⁻ образуют свободный активный хлор, который является основным обеззараживающим веществом. Хлорная известь содержит: Ca(OCl)₂, Ca(OH)₂, H₂O в различных соотношениях.

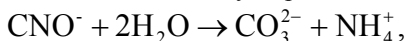
Окисление цианидов

Рис.13.2. Концентрация HOCl и OCl⁻ в воде при изменении pH

гипохлоритами или хлором производят только в щелочной среде ($\text{pH} \geq 10$):

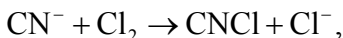


Образующиеся цианаты легко гидролизуются в воде или окисляются до элементарного азота и диоксида углерода:



Окисление цианидов, а также сероводорода протекает быстро (1-3 мин.) и полно. Образующиеся цианаты постоянно гидролизуются.

При понижении pH среды возможно протекание реакции прямого хлорирования цианида с образованием токсичного хлорциана:

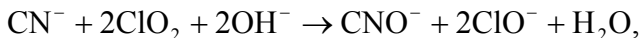


поэтому очень важно при окислении цианидов поддерживать щелочную среду.

Хлор обладает бактерицидной реакцией, которая носит физиологический характер. Он вступает во взаимодействие с протеинами и аминокислотными соединениями, которые содержатся в оболочке бактерии и ее внутриклеточном веществе. Результатом таких взаимодействий является химическое изменение внутриклеточного вещества, распад структуры клетки и прекращение жизнедеятельности бактерий.

Высокой окислительной способностью обладает диоксид хлора ClO_2 . Водные растворы ClO_2 относительно устойчивы в течение длительного времени, при обработке сточных вод диоксидом не образуются токсичных продуктов прямого хлорирования (хлорциана, хлорфенола и др.) в любом диапазоне pH.

Окисление цианидов диоксидом хлора протекает по уравнению:



и наиболее интенсивно идет в щелочной среде при $\text{pH} \geq 10$. До тех пор, пока концентрация цианидов в растворе остается высокой, окисления до азота и диоксида углерода не происходит; цианаты начинают окисляться, когда остаточное содержание цианидов достигает 2,5-3 мг/л при дозе ClO_2 , близкой к теоретической.

В зависимости от агрегатного состояния вводимых в воду хлора или хлорсодержащих реагентов определяется технология обработки сточных вод и аппаратное оформление процесса. Если воду обрабатывают газообразным хлором или диоксидом хлора, процесс проводят в абсорберах; если реагенты находятся в растворе, то их подают в сме-

ситель и далее в контактный резервуар. Хлораторные установки включают складское хозяйство и устройства для дозирования. Необходимы также растворные и расходные баки, смесители, камеры реакций, отстойники и другие сооружения. Рабочий раствор реагента готовят обычно в виде 5 % раствора по активному хлору. Для хлорирования газообразным хлором наиболее широко применяются вакуумные хлораторы производительностью по хлору 0,08-20 кг/ч.

Потребность в реагентах для окисления X , кг/сут, подсчитывается по формуле:

$$X = \frac{k \cdot x \cdot Q}{a},$$

где $k=1,2-1,3$ - коэффициент запаса реагента; x - расход активного хлора, необходимого для окисления, кг/м³; Q - расход воды, м³/сут; a - содержание активного хлора в реагенте, в долях единицы.

13.2.2. Окисление кислородом воздуха

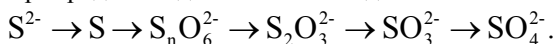
Кислород с успехом может применяться для окисления сероводорода и сульфидов в нефтехимической и целлюлозно-бумажной промышленности. Его используют при очистке воды от железа для окисления соединений двухвалентного железа в трехвалентное с последующим отделением от воды гидроксида железа. Им разрушают фенолы и нефтепродукты.

Промышленное применение нашел способ окисления в жидкой фазе кислородом воздуха под давлением. Окисление проводят при аэрировании воздуха через сточную воду в башнях с хордовой насадкой или путем распыления воды в распылительной колонне, когда сверху подается вода, а снизу - диспергированный воздух.

Использование колонн с кусковой насадкой или кольцами Рашига нецелесообразно, т.к. происходит зарастание насадки.

Возможен процесс упрощенной аэрации, когда воду разбрызгивают над поверхностью фильтрующей загрузки фильтров.

Окисление гидросульфидной и сульфидной серы сточных вод целлюлозных, нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов происходит через ряд последовательных стадий:

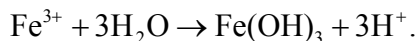
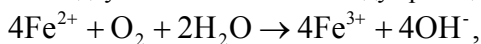


В процессе окисления сера изменяет свою валентность с -2 до +6.

Основным продуктом окисления H_2S , $NaHS$ является тиосульфат $S_2O_3^{2-}$, сульфид окисляется до сульфита и сульфата. С повышением

температуры и давления скорость реакции и глубина окисления сульфидов и гидросульфидов увеличивается.

При окислении двухвалентного железа идут реакции:



Образующийся гидроксид железа отстаивают в контактном резервуаре, а затем отфильтровывают.

13.2.3. Озонирование сточных вод

Озонирование - один из перспективных методов обработки воды с целью ее обеззараживания и улучшения органолептических свойств. Озонирование применяется для очистки сточных вод от фенолов, нефтепродуктов, сероводорода, соединений мышьяка, ПАВ, цианидов, красителей, канцерогенных ароматических углеводов, пестицидов и др.

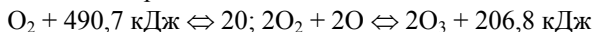
Обеззараживающее действие озона основано на высокой окислительной способности, обусловленной легкостью отдачи им активного атома кислорода. Озон значительно активнее хлора по отношению к вирусам, так как он действует непосредственно на протоплазму клетки; под действием хлора бактерии отмирают постепенно, а при введении озона практически мгновенно.

Озон O_3 является универсальным реагентом, поскольку может быть использован для обеззараживания, обесцвечивания, дезодорации воды, для удаления железа и марганца. Озон разрушает соединения, не поддающиеся воздействию хлора (фенол), не придает воде запаха и привкуса. Но при этом обладает сильными коррозионными свойствами и кратковременным действием. Поэтому все элементы озонаторных установок и трубопроводы, контактирующие с озоном или его водными растворами, должны изготавливаться из нержавеющей стали и алюминия, а после обеззараживания озоном воду хлорируют для образования в воде требуемого остаточного хлора.

Чистый озон взрывоопасен, поскольку при его разложении высвобождается значительное количество энергии. Озон не взрывается, если его концентрация в озоноздушной смеси не превышает 10 % (140 г/м^3). В водном растворе озон диссоциирует быстрее, чем в воздухе, причем в слабощелочных растворах диссоциации идет очень быстро, в кислотных растворах озон проявляет большую стойкость. Озон

токсичен и может поражать органы дыхания. ПДК озона в рабочей зоне 0,0001 мг/м³.

В основе промышленного получения озона лежит реакция расщепления молекулы кислорода на атомы под действием тихого (коронного) электрического разряда с последующим присоединением к молекуле одного атома кислорода:



На практике озон получают в специальных аппаратах - озонаторах, в которых воздух с определенной скоростью пропускается между электродами, соединенными с источником переменного тока высокого напряжения (5-25 кВ). Конструктивно электроды выполняются в виде двух концентрично расположенных цилиндров разного диаметра или в виде двух параллельных пластин (рис.13.3).

Для получения тихого разряда электроды озонаторов разделяются диэлектриком с возможно большим удельным поверхностным сопротивлением, исключающим образование искрового или дугового разряда и обуславливающим равномерную структуру тихого разряда. В качестве диэлектриков используют обычное или боросиликатное стекло, эмаль, пластмассы.

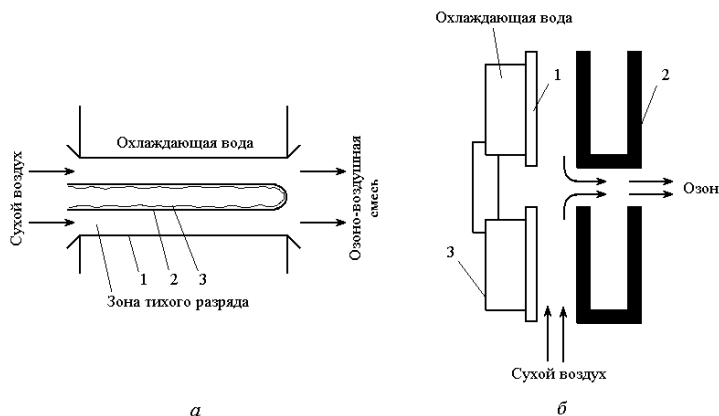


Рис.13.3. Размещение электродов и диэлектрика в озонаторе
 а - трубчатый озонатор: 1 - трубка из нержавеющей стали (электрод низкого напряжения); 2 - стеклянная трубка; 3 - фольга (электрод высокого напряжения)
 б - пластинчатый озонатор: 1 - пластинка из обычного стекла (диэлектрик); 2 - профилированные пластинки; 3 - полая пластинка из листового алюминия

85-95 % потребляемой озонатором электроэнергии затрачивается на тепловыделение, поэтому электродную систему необходимо охлаждать, тем более, что озон при повышенной температуре быстро разлагается.

Производительность озонатора и расход электроэнергии на получение озона зависят от влагосодержания поступающего воздуха, температуры, содержания кислорода, а также от конструкции озонатора. Наиболее сильно на синтез озона влияет наличие в исходном газе водяного пара, даже небольшая влажность заметно понижает концентрацию озона. Производительность озонатора значительно возрастает при обогащении воздуха кислородом, для чего применяют цеолиты, селективно сорбирующие из него азот. При этом одновременно с обогащением кислородом происходит и глубокая осушка воздуха.

Промышленные генераторы озона подразделяются на цилиндрические с трубчатыми горизонтальными или вертикальными электродами, плоские с пластинчатыми электродами и центральным коллектором или продольной циркуляцией. Более совершенными считаются трубчатые аппараты, на них в настоящее время производится основное количество озона. Производительность таких аппаратов достигает 10-12 кг озона в час.

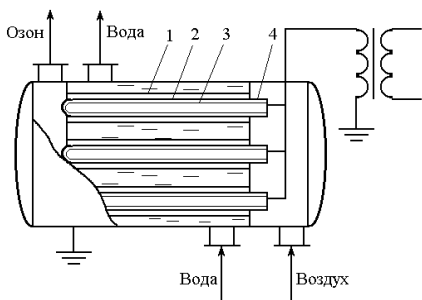
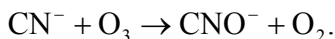


Рис.13.4. Схема трубчатого озонатора
 1 - электрод низкого напряжения; 2 - диэлектрик;
 3 - электрод высокого напряжения; 4 -
 стеклянная трубка

Трубчатый озонатор с горизонтально расположенными электродами (рис.13.4) представляет собой аппарат, состоящий из цилиндрического корпуса и съемных сферических днищ. Для закрепления размещаемого в корпусе озонатора пакета электродов и разделения его на три секции в нем установлены вертикальные опорные решетки.

Озон подают в сточную воду в виде озонозвоздушной или озонкислородной смеси. Концентрация озона в смеси около 3 %.

Для усиления процесса окисления смесь диспергируют в сточной воде на мельчайшие пузырьки газа. Озонирование представляет собой процесс абсорбции, сопровождаемой химической реакцией в жидкой фазе:



Озонирование воды - достаточно сложный процесс, требующий объединения в одной установке устройств для компрессирования и кондиционирования воздуха, получения озона, смешения его с водой, рекуперации или разложения непрореагировавшего озона. Принципиальная технологическая схема озонирования (рис.13.5) состоит из двух основных узлов: получения озона и очистки сточных вод.

Атмосферный воздух подают на фильтр, где он очищается от пыли, после чего воздуходувками направляется на охлаждающее устройство для отделения капельной влаги, а затем осушается на адсорбционных установках. Осушка воздуха является одним из основных этапов его подготовки перед получением озона и осуществляется в две ступени. На первой происходит предварительное охлаждение воздуха до 7-8 °С в холодильной установке рассолом, подаваемым от фреоновой холодильной установки. На второй воздух сушат в адсорберах с алюмогелиевой или силикагельной насадкой. Осушенный воздух подвергается тонкой очистке от пыли, а затем направляется в озонатор.

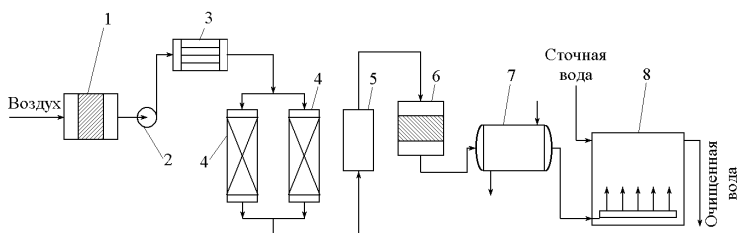


Рис. 13.5. Схема установки озонирования воды

1 - воздушный фильтр; 2 - компрессор или воздуходувка; 3 - охлаждающее устройство; 4 - устройство для осушки воздуха; 5 - воздухонагреватель; 6 - пылевые фильтры; 7 - озонаторы; 8 - контактная камера

В обрабатываемую воду озон вводят различными способами: барботированием воздушно-озоновой смеси в слое воды через фильтросные пластины или пористые трубки; смешением воды с озонозудшнй смесью в эжекторах или механических роторных смесителях, в абсорберах различных конструкций. Время контакта 5-20 мин. Эффективность озонирования зависит от количества и свойств загрязняющих воду веществ, температуры и рН среды, от дозы озона и метода его диспергирования.

При водоподготовке доза озона составляет 0,75-3 мг/л, при доочистке сточных вод - 2-4 мг на 1 мг загрязнителя (нефтепродуктов, фенолов, ПАВ).

13.2.4. Радиационное окисление

Радиационное окисление происходит под действием излучения высоких энергий. При этом в разбавленных водных растворах возникает большое число окислительных частиц, обуславливающих радиационно-химическое превращение примесей сточных вод.

Ионизирующее (проникающее) излучение, или радиация, представляет собой коротковолновое электромагнитное излучение: рентгеновские и γ -лучи, высокоэнергетические заряженные частицы - электроны, протоны, α -частицы и др., а также быстрые нейтроны - частицы, не имеющие заряда.

В качестве источников излучения могут использоваться: радиоактивные ^{60}Co и ^{137}Cs , тепловыделяющие элементы (ТВЭЛы), ускорители электронов и др. Радиоактивный ^{60}Co считается наиболее удобным источником излучения благодаря большой проникающей способности

его излучения и практически любой форме источника, в которой он может быть изготовлен. ^{60}Co получают нейтронным облучением высококачистого ^{59}Co в атомном реакторе. Наша промышленность изготавливает отдельные излучатели ^{60}Co в виде стержней диаметром 11 мм и длиной 80 мм с удельной активностью 17-70 г-экв/г. Из таких стержней собирается установка-излучатель с любой расстановкой стержней в пространстве в зависимости от задачи, которая ставится при ее использовании.

Благодаря большой проникающей способности кобальтовый источник должен находиться в изолированном помещении, вне рабочего положения облучатель хранится в изолированной камере под слоем воды. Специальные устройства позволяют легко перемещать облучатель из рабочего положения в хранилище и обратно. Кобальтовые источники не требуют сложного обслуживания, они долгое время могут находиться как в хранилище, так и в рабочем положении.

Радиоактивный ^{137}Cs является одним из продуктов деления ядерного горючего. Он может быть выделен из отработанных и выдержанных в течение нескольких месяцев тепловыделяющих элементов ядерных реакторов. Благодаря более низкой энергии проникающая способность излучения ^{137}Cs меньше, чем у ^{60}Co , но тем не менее вполне достаточна для использования в целях очистки воды. Зато защита от излучения ^{137}Cs значительно проще. Длительный период полураспада также является одним из положительных качеств этого источника.

ТВЭЛы, извлеченные из активной зоны реактора, имеют высокую температуру, и очень высокую, изменяющуюся во времени по энергии и интенсивности γ -активность. Использование ТВЭЛов как источников излучения требует довольно сложного технического оформления, однако при хорошей организации производства ТВЭЛы могут стать одним из наиболее дешевых источников излучения.

В отличие от рассмотренных выше изотопных источников излучения, в которых поток излучения является следствием радиоактивного распада, протекающего самопроизвольно, ускорители представляют собой источники машинного типа, позволяющие получать или прекращать поток заряженных частиц по желанию человека. При помощи ускорителей можно получать пучок любых заряженных частиц - электронов, протонов и т.д., для целей очистки имеют значение ускоренные электроны.

Радиоактивное излучение можно использовать для очистки от различных органических и неорганических соединений: фенолов, ПАВ, красителей, инсектицидов, лигнина, цианидов и др. Продукты разложения этих соединений не оказывают отрицательного влияния на

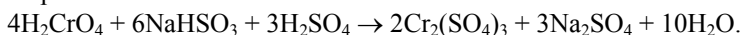
биологическую очистку, а облученные сточные воды радиационно-безопасны. Кроме того, при радиационной очистке происходит обеззараживание воды, снятие цветности, устранение привкусов и запахов.

Радиационная очистка обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами. Малые капитальные затраты и малые производственные площади, небольшая продолжительность обработки воды, возможность обработки осадков, высококонцентрированных сточных вод, простота аппаратурного оформления, возможность очистки от самых различных видов загрязнений, сочетание с другими методами.

13.3. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ВОССТАНОВЛЕНИЕМ

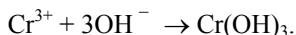
Процесс восстановления примесей при очистке сточных вод от токсичных соединений применяется в тех случаях, когда эти соединения являются легко восстанавливаемыми веществами. Метод широко используется для удаления соединений ртути, хрома, мышьяка.

Очистка сточных вод, содержащих шестивалентный хром, основана на восстановлении его до трехвалентного с последующим осаждением в виде гидроксида в щелочной среде. Для восстановления могут быть использованы активный уголь, диоксид серы, сульфат закисного железа, бисульфит натрия, водород и др. На практике для восстановления чаще всего используют растворы бисульфита (гидросульфита) натрия:

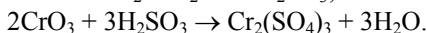
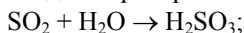


Реакция протекает быстро при pH=3-4 и избытке H_2SO_4 .

Для осаждения трехвалентного хрома применяют щелочные реагенты: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH и др. (pH=8-9,5):



Восстановление диоксидом серы происходит по реакциям:



Оптимальные условия при pH=2-2,5. В последнем случае можно использовать отходящие газы, содержащие SO_2 . Восстановление проводится в колонном аппарате. При этом происходит не только удаление из сточных вод токсичных соединений хрома, но и очистка отходящих газов от SO_2 .

При очистке сточных вод от ртути ее восстанавливают до металлической, а затем отделяют от воды отстаиванием, фильтрованием, флотацией. Для восстановления ртути и ее соединений используют

сульфид железа, гидросульфид натрия, сероводород, железный порошок, алюминивую пудру и др.

Мышьяк, находящийся в сточных водах в виде кислородосодержащих молекул и анионов, а также тиосолей AsS_2^- , AsS_3^{3-} , осаждают в виде труднорастворимых соединений. Для этого используют диоксид серы, который восстанавливает мышьяковую кислоту $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ до мышьяковистой H_3AsO_3 . Мышьяковистая кислота имеет небольшую растворимость в кислой и нейтральной средах и осаждается в виде триоксида мышьяка.

ГЛАВА 14. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Физико-химические методы используют для удаления из сточных вод тонкодисперсных взвешенных и коллоидных частиц (коагуляция, флокуляция, флотация), растворимых газов (десорбция), минеральных диссоциированных в воде примесей (ионный обмен, обратный осмос, выпаривание, кристаллизация), органических растворенных веществ (адсорбция, ректификация, экстракция, ультрафильтрация, первапорация, эвапорация).

Применение физико-химических методов позволяет достичь глубокой и стабильной степени очистки, рекуперировать различные вещества, удалить из сточных вод токсичные, биохимически неокисляемые органические загрязнения.

Они применяются как самостоятельно, так и в сочетании с механическими, химическими и биологическими методами и играют значительную роль при очистке производственных сточных вод, а также в водоподготовке.

14.1. Коагуляция и флокуляция

14.1.1. Физико-химические основы процессов

Коагуляцию в очистке воды применяют для ускорения процесса осаждения тонкодисперсных примесей и эмульгированных веществ. Коагуляцией называется процесс укрупнения мельчайших коллоидных и диспергированных веществ при их столкновении, происходящий вследствие их взаимного слипания под действием сил молекулярного притяжения и химического сродства. Завершается этот процесс отде-

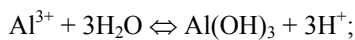
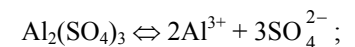
ления агрегатов слипшихся частиц от жидкой фазы, как правило, осажением.

Различают два типа коагуляции: в свободном объеме (в камерах хлопьеобразования) и контактную (в толще зернистой загрузки или в массе взвешенного осадка).

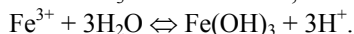
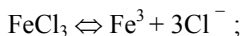
Диспергированные, коллоидные и взвешенные частички примесей воды в большинстве случаев имеют слабый отрицательный заряд, что обуславливает их агрегатную устойчивость в результате возникновения межмолекулярных сил отталкивания. Снижение агрегативной устойчивости примесей достигается добавлением к воде специальных веществ - коагулянтов. Коагулянты в воде образуют хлопья гидроксидов металлов, которые имеют слабый положительный заряд, большую удельную поверхность и высокую адсорбционную способность. Хлопья обладают способностью улавливать коллоидные и взвешенные частицы, агрегировать их и быстро осажаться в воде.

В качестве коагулянтов обычно используются соли алюминия или железа - сульфаты алюминия, железа (II, III), хлорида алюминия, хлорида железа (III), алюмината натрия, оксихлорида алюминия и др. Могут применяться смешанные коагулянты из указанных солей, а также природные соединения, содержащие указанные соли, например, глинозем, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. При использовании смесей $Al(SO_4)_3$ и $FeCl_3$ в соотношениях от 1:1 до 1:2 достигается лучший результат коагулирования, чем при раздельном использовании реагентов. Происходит ускорение осаждения хлопьев. Кроме этих коагулянтов могут быть использованы различные глины, алюминийсодержащие и железосодержащие отходы производства (травильные растворы); пасты, смеси, шлаки, содержащие диоксид кремния. Коагуляция в среде с повышенной щелочностью происходит быстрее, поэтому, если вода имеет низкую исходную щелочность, в нее добавляют известь, едкий натр, соду и т.п.

При введении в осветляемую воду коагулянтов происходит их гидролиз:



или



Образующиеся гидроксиды алюминия и железа представляют собой коллоидные вещества, которые сорбируют развитой хлопьевидной поверхностью взвешенные мелкодисперсные и коллоидные загрязнения,

а также бактерии, гуминовые вещества и некоторые растворенные соединения, например, ионы тяжелых металлов.

Скорость коагуляции зависит от концентрации смеси электролитов, находящихся в воде и вносимых в воду вместе с коагулянтами. При малых концентрациях эффективность соударения частиц близка к нулю. По мере роста концентрации скорость коагуляции увеличивается, но не все столкновения эффективны, такую коагуляцию называют медленной. При большой концентрации электролита все столкновения частиц заканчиваются образованием агрегатов, тогда наступает быстрая коагуляция.

В полидисперсных системах коагуляция происходит быстрее, чем в монодисперсных, так как крупные частицы при оседании увлекают за собой более мелкие.

На процесс коагуляции оказывают влияние также концентрация водородных ионов в воде (рН), анионный состав воды, правильный выбор коагулянта, щелочность воды, температура, условия перемешивания, быстрота смешения коагулянта с водой, содержание в воде естественных взвесей.

Доза коагулянтов при обработке природных вод зависит от цветности или мутности исходной воды и составляет 25-80 мг/л. При очистке сточных вод вид реагента и его дозу надлежит принимать на основании пробного коагулирования, по данным научно-исследовательских организаций или по СНиП 2.04.03-85 "Канализация" для различных отраслей промышленности в зависимости от вида и концентрации загрязняющих веществ. В этом случае доза для солей алюминия и железа составляет 30-700 г/м³, извести - 1000-2500 г/м³.

Применение коагулянтов связано с трудностью регулирования технологического режима работы очистных сооружений в условиях постоянно меняющегося качества воды. Для стабилизации и интенсификации процессов очистки воды с помощью коагулянтов к последним добавляют специальные вещества - флокулянты. В качестве флокулянтов используют высокомолекулярные органические и минеральные соединения, хорошо растворимые в воде. Они принадлежат к классу линейных полимеров, для которых характерна цепочная форма макромолекул. Молекулярная масса флокулянтов находится в пределах от десятков тысяч до нескольких миллионов, длина цепочки, состоящей из ряда повторяющихся звеньев, достигает сотни нанометров.

В качестве природных флокулянтов используют крахмал, водорослевую крупку, белковые гидролизные дрожжи, картофельную мезгу, жмыхи и др. Наиболее распространенными неорганическими флокулянтами являются активированный силикат натрия (активная кремне-

вая кислота) и активный диоксид кремния ($x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$). Активная кремневая кислота относится к флокулянтам анионного типа. Из синтетических флокулянтов применяют прежде всего органический полимер полиакриламид (ПАА), который является анионным флокулянтом. Выпускают также флокулянты катионного типа (ВА-2, ВА-3), которые в отличие от флокулянта анионного типа ПАА вызывают образование крупных хлопьев без обработки воды коагулянтами.

Использование флокулянтов позволяет снизить дозы коагулянтов, уменьшить продолжительность процесса коагулирования, повысить скорость осаждения образующихся хлопьев.

Механизм действия флокулянтов основан на следующих явлениях: адсорбции молекул флокулянта на поверхности коллоидных частиц, образовании сетчатой структуры молекул флокулянта, слипания коллоидных частиц за счет сил Ван-дер-Ваальса. ПАА образует в воде длинные цепочки вытянутой или изогнутой формы. Из-за такой формы молекулы ПАА адсорбция происходит в разных местах с несколькими частицами гидроксида, в результате чего последние связываются полимерными мостиками в тяжелые, крупные и прочные хорошо осаждающиеся агрегаты. ПАА выпускается в виде 7-9 % геля.

Флокулянты обычно применяют в дополнение к основному коагулянту, реже самостоятельно. Доза анионных флокулянтов в дополнение к коагулянтам при очистке промышленных сточных вод $0,5-3 \text{ г/м}^3$, доза катионных флокулянтов при тех же условиях выше и составляет $2,5-20 \text{ г/м}^3$. Средние дозы флокулянтов $0,5-1 \text{ г/м}^3$.

Скорость и эффективность процесса флокуляции зависят от состава сточных вод, их температуры, интенсивности перемешивания и последовательности введения коагулянтов и флокулянтов.

14.1.2. Сооружения коагуляции и флокуляции

Процесс очистки сточных вод коагуляцией и флокуляцией состоит из следующих стадий: дозирование и смешение реагентов со сточной водой, хлопьеобразование и осаждение хлопьев. Приготовление и дозирование коагулянтов производят в виде растворов или суспензий. Растворение коагулянтов осуществляют в растворных баках, концентрация раствора при этом должна составлять 10-17 %. Для перемешивания в растворные баки подают сжатый воздух через перфорированные трубы. Концентрированные растворы коагулянтов перемешивают с водой в расходных баках лопастными мешалками, воздухом или цир-

куляционными насосами до концентрации 1-10 %, флокулянтов - до 0,1-1 %.

Для смешения сточной воды с коагулянтами применяют смесители: дырчатые, перегородчатые, шайбовые, вертикальные и механические с лопастными или пропеллерными мешалками. В первых четырех типах аппаратов смешение происходит вследствие изменения направления движения и скорости потока воды, они относятся к гидравлическим. Дырчатый и перегородчатый смесители выполняются в виде прямоугольного железобетонного или металлического лотка с перегородками. В первом случае в перегородке имеются отверстия, во втором - проемы в середине или по бокам, примыкающим к стенкам смесителя. Скорость движения воды в лотке 0,6 м/с, в отверстиях перегородок или проемов 1 м/с.

Вертикальный (вихревой) смеситель имеет нижнюю коническую, верхнюю цилиндрическую часть. Вода с коагулянтom поступает в коническую часть со скоростью 1 м/с, при движении ее вверх к цилиндрической части скорость уменьшается до 25 мм/с, за счет чего и происходит перемешивание.

В механических смесителях - аппаратах с мешалками, процесс перемешивания должен быть равномерным и медленным, чтобы образовавшиеся хлопья не разрушались при вращении мешалки. Продолжительность пребывания воды в смесителях 1-2 мин.

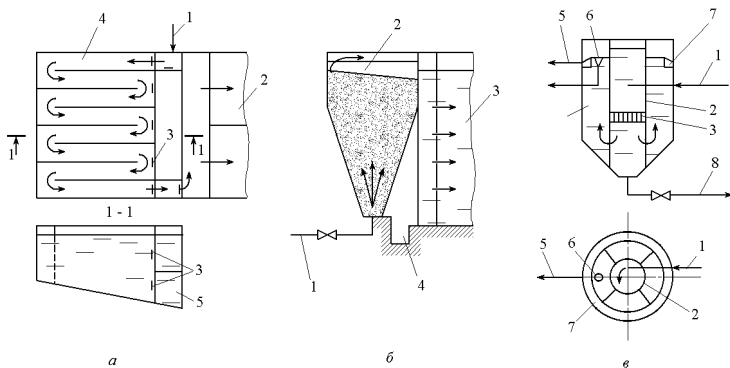


Рис. 14.1. Камеры хлопьеобразования

а - перегородчатая: 1 - сточная вода; 2 - отстойник; 3 - шиберы; 4 - коридоры; 5 - канал опорожнения

б - вихревая: 1 - сточная вода; 2 - сборный лоток; 3 - отстойник; 4 - сборный канал осадка

в - водоворотная: 1 - сточная вода; 2 - водоворотная камера хлопьеобразования; 3 - гаситель турбулентности потока; 4 - вертикальный смеситель; 5 - отвод осветленной воды; 6 - перелив; 7 - сборный лоток; 8 - отвод осадка

После смешения сточных вод с реагентом вода направляется в камеры хлопьеобразования, служащие для образования хлопьев коагулянтов. Используют перегородчатые, вихревые, водоворотные и с механическими мешалками камеры (рис.14.1).

Перегородчатая камера представляет собой резервуар, разделенный вертикальными или горизонтальными перегородками на 8-10 коридоров, скорость движения воды составляет 0,2-0,3 м/с, продолжительность пребывания 20-30 минут. Такие камеры конструктивно объединяют с горизонтальными отстойниками. Вихревые камеры работают по принципу вихревых смесителей. Скорость движения воды в нижней конической части 0,7 м/с, в верхнем сечении 4-5 мм/с, продолжительность пребывания 6-10 мин.

Водоворотная камера хлопьеобразования конструктивно объединяется с вертикальными отстойниками, совмещаясь с его центральной трубой. В верхнюю часть смесителя вводится сточная вода с вращательной скоростью на выходе из сопла 2-3 м/с. В нижней части камеры перед выходом в отстойник находятся гасители вращательного движения воды. Продолжительность пребывания воды в камере 15-20 минут.

Иногда смесители и камеры хлопьеобразования объединяют в одно сооружение. Часто стадии смешения, коагулирования и отстаивания также проводят в одном аппарате.

Осаждение хлопьев происходит в отстойниках и осветлителях. Наиболее целесообразной является двухступенчатая схема отстаивания сточных вод, когда на первой ступени осуществляется простое отстаивание в отстойнике без коагулянта, а на второй - отстаивание после предварительной обработки сточных вод коагулянтами и флокулянтами.

14.2. ФЛОТАЦИЯ

14.2.1. Физико-химические основы и способы флотации

Флотация - это процесс, основанный на молекулярном слипании коллоидных и дисперсных примесей с пузырьками воздуха, всплывании комплекса пузырек-частица на поверхность воды с образованием пены. При этом происходит концентрирование частиц в образовавшемся пенном слое, затем пена удаляется с поверхности воды.

Флотационные установки используются для удаления из сточных вод масел, нефтепродуктов, смол, гидроксидов, ПАВ, полимеров, волокнистых материалов, разделения иловых смесей и др. Флотацию применяют для очистки сточных вод многих производств: нефтеперерабатывающих, искусственного волокна, целлюлозно-бумажных, машиностроительных, пищевых, кожевенных, химических.

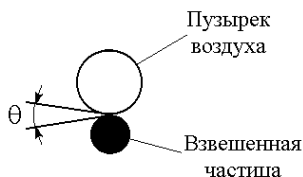


Рис. 14.2. Схема прилипания пузырька воздуха к взвешенной частице

Эффект прилипания зависит от смачиваемости частицы, которая характеризуется величиной краевого угла θ (рис.14.2). Чем больше краевой угол смачивания, тем более гидрофобна поверхность частицы, тем больше вероятность прилипания и прочность удержания пузырька воздуха на ее поверхности. Внешним

проявлением способности жидкости к смачиваемости является величина поверхностного натяжения ее на границе с газовой фазой, а также разность полярностей на границе жидкой и твердой фаз. Процесс флотации идет эффективно при поверхностном натяжении воды не более 60-65 мН/м.

Интенсификация процесса флотации достигается гидрофобизацией поверхности дисперсных примесей реагентами, которые избирательно сорбируясь на поверхности частичек, понижают их смачиваемость, в результате чего улучшается прилипание частичек примесей к пузырькам воздуха. В качестве таких реагентов используют коагулянты, флокулянты, для создания оптимальной рН среды применяют известь, кислоты, едкий натр.

Флотируемость частиц различной крупности зависит от размеров и количества пузырьков воздуха (лучший эффект достигается при высокой степени насыщения воды пузырьками), поверхностного натяжения воды, присутствия в воде примесей ПАВ, электролитов и др.

Достоинствами флотации является непрерывность процесса, широкий диапазон применения, небольшие капитальные и эксплуатационные затраты, высокая степень очистки (95-98 %), большая скорость процесса по сравнению с отстаиванием, возможность рекуперации удаляемых веществ.

В зависимости от метода насыщения воды пузырьками воздуха, а, следовательно, от их размеров различают следующие способы флотационной обработки сточных вод:

- 1) флотация с выделением воздуха из раствора (вакуумная, напорная, эрлифтная);
- 2) флотация с механическим диспергированием воздуха (импеллерная, безнапорная, пневматическая);
- 3) флотация с подачей воздуха через пористые материалы или перфорированные элементы (барботажная);
- 4) электрофлотация;
- 5) биологическая и химическая флотация.

14.2.2. Флотационные установки

Флотационные установки могут состоять из одного или двух отделений (камер). В однокамерных установках в одном и том же отделении происходит одновременно насыщение жидкости пузырьками воздуха и всплывание флотирующихся загрязнений. В двухкамерных установках, состоящих из приемного и отстойного отделения, в первом происходит образование пузырьков воздуха и агрегатов пузырек-частица, а во втором - всплывание шлама (пены) и осветление жидкости.

Наиболее широко в процессах очистки сточных вод используется напорная флотация. Она позволяет очищать сточные воды с концентрацией взвесей до 4-5 г/л. Для увеличения степени очистки в воду добавляют коагулянты. Установки напорной флотации просты и надежны в эксплуатации. Принципиальная схема напорной флотации приведена на рис.14.3.

Установка для напорной флотации включает резервуар сточной

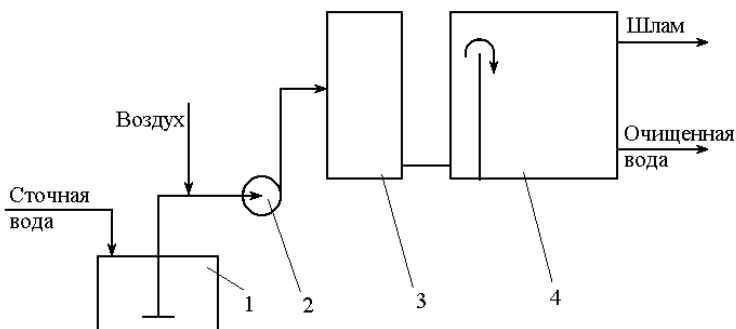


Рис. 14.3. Схема напорной флотации

1 - емкость; 2 - насос; 3 - сатуратор; 4 - флотатор

воды, насосы, эжекторы или компрессоры, напорный резервуар для насыщения воды воздухом (сатуратор), флотационную камеру и оборудование для сбора и удаления пены с загрязнениями.

Из резервуара вода перекачивается насосом, во всасывающий трубопровод которого засасывается воздух. Образующаяся водо-воздушная смесь направляется в напорную емкость, где при повышенном давлении (0,15-0,4 МПа) воздух растворяется в воде. При поступлении водо-воздушного раствора во флотатор, который работает при атмосферном давлении, воздух выделяется в виде пузырьков и флотирует взвешенные частицы. Таким образом, образование пузырьков газа происходит вследствие уменьшения растворимости воздуха в воде при снижении давления. Количество растворяющегося в сатураторе воздуха должно составлять 1,5-5 % объема обрабатываемой сточной воды. Рассмотренная схема является прямоточной.

Имеются и другие схемы напорной флотации: с рециркуляцией, когда в сатуратор подается 20-50 % очищенной воды; с частично прямоточной схемой, когда в сатуратор направляется 30-70 % неочищенной воды, а остальная часть - сразу же во флотатор; с рабочей жидкостью (рис.14.4).

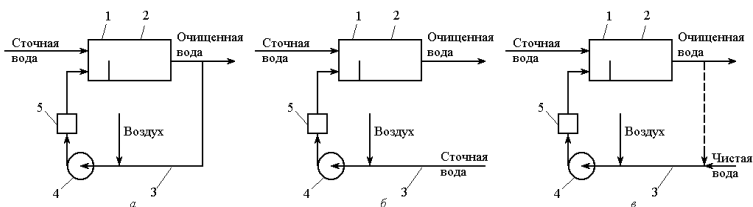


Рис. 14.4. Схемы подачи воды при напорной флотации:
 а - с рециркуляцией; б - с частично прямоточной схемой; в - с рабочей жидкостью

1 - приемное отделение; 2 - флотатор; 3 - линия всасывания; 4 - насос; 5 - напорный бак

Флотаторы представляют собой отстойники радиального типа с встроенной флотационной камерой глубиной не менее 3 м, имеющей механизм для сгребания пены. Могут быть прямоугольные многокамерные флотаторы, их глубина 1-1,5 м. Первые применяются при расходе воды более 100 м³/ч, вторые - до 100 м³/ч.

Продолжительность пребывания воды во флотационной камере при напорной флотации составляет от 5-7 до 20 мин.

Напорная флотация применяется для очистки сточных вод от нефти, нефтепродуктов, жиров, масел, ПАВ и волокнистых веществ.

При вакуумной флотации сточную воду предварительно насыщают воздухом при атмосферном давлении в аэрационной камере, а затем направляют во флотационную камеру, где вакуум-насосом поддерживается разрежение.

При эрлифтной флотации затраты энергии в 2-4 раза меньше, чем при напорной, но конструкция установки требует значительного перепада отметок по высоте между питательным резервуаром со сточной водой, аэратором и флотационной камерой (до 20-30 м), что значительно сужает область применения этого метода (рис.14.5).

Флотация с механическим диспергированием воздуха осуществляется импеллерами - турбинками насосного типа. При вращении импеллера в жидкости возникает большое число мелких вихревых потоков, которые разбиваются на пузырьки определенной величины. Такие установки применяют для очистки сточных вод, с высоким содержанием взвешенных частиц (более 2 г/л). Эффективность очистки импеллерной флотацией зависит от скорости вращения импеллера. Схема флотационной машины с импеллером показана на рис.14.6.

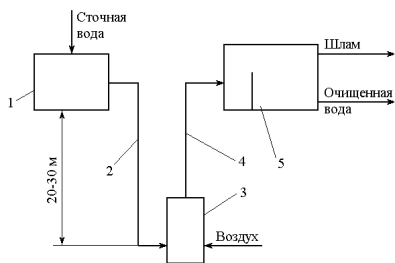


Рис. 14.5. Схема эрлифтной флотационной установки
1 - емкость; 2 - трубопровод; 3 - аэратор;
4 - труба эрлифта; 5 - флотатор

Сточная вода поступает в приемный карман флотационной машины и по трубопроводу попадает в импеллер, который вращается на нижнем конце вала. Вал заключен в трубку, через которую засасывается воздух, так как при вращении импеллера образуется зона пониженного давления. Обычно флотационная машина состоит из нескольких последовательно соединенных камер. Скорость вращения импеллера 12-15 м/с, диаметр импеллера 600-700 мм.

При пневматической флотации измельчение пузырьков воздуха достигается путем впуска воздуха во флотационную камеру через специальные сопла на возду-

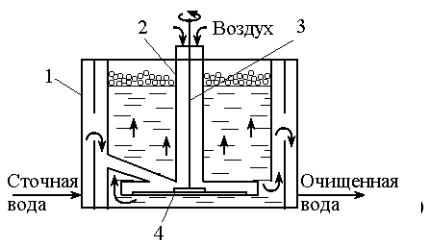


Рис.14.6. Импеллерный флотатор
1 - камера; 2 - труба; 3 - вал; 4 - импеллер

хораспределительных труб-ках, укладываемых на дно флотационной камеры. Такие установки применяются при очистке сточных вод, содержащих растворенные при-меси, агрессивные по отношению к механизмам, имеющим движущиеся части (насосы, импеллеры).

Диспергирование воздуха в безнапорных установках происходит за счет вихревых потоков, создаваемых рабочим колесом центробежного насоса. Схема флотации аналогична напорной, но в ней отсутствует сатуратор, что и является преимуществом безнапорной флотации.

Флотация воздуха через пористые материалы (барботажная) отличается простотой аппаратного оформления процесса и относительно малыми расходами энергии. Однако происходит частое зарастание и засорение отверстий пористого материала, а также имеются трудности в подборе материала с одинаковыми отверстиями пор, обеспечивающими образование мелких и равных по размерам пузырьков.

Химическая флотация заключается во введении в сточную воду химических реагентов, которые выделяют пузырьки газа: O_2 , CO_2 , Cl_2 и др. Пузырьки этих газов при некоторых условиях могут прилипнуть к нерастворимым взвешенным частицам и выносить их в пенный слой. Такое явление, например, наблюдается при обработке сточных вод хлорной известью с введением коагулянтов.

Биологическая флотация применяется для уплотнения осадка из первичных отстойников. При этом осадок подогревается паром в специальной емкости до $35-55\text{ }^\circ\text{C}$ и при этих условиях выдерживается несколько суток. В результате деятельности микроорганизмов выделяются пузырьки газа, которые уносят частицы осадка в пенный слой, где они уплотняются и обезвоживаются. Таким путем за 5-6 суток влажность осадка можно понизить до 80 % и тем самым упростить его дальнейшую обработку.

Ионной флотацией извлекают из воды ионы. В сточную воду вводят воздух, разбивая его на пузырьки каким-либо из вышеописанных способов, и собиратель (поверхностно-активное вещество, которое сорбируясь на частицах, понижает их смачиваемость, т.е. делает гидрофобными). Собиратель образует в воде ионы, которые имеют заряд, противоположный заряду извлекаемого иона. Ионы собирателя и загрязнений концентрируются на поверхности газовых пузырьков и выносятся ими в пену. Этот процесс можно использовать для удаления из сточных вод таких металлов, как Mo, W, V, Pt, Re и др.

Для удаления из воды ПАВ используют пенную сепарацию или пенное фракционирование, основанные на селективной адсорбции одного или нескольких растворенных веществ на поверхности газовых пузырьков, которые поднимаются наверх. Образовавшаяся пена обо-

гащается адсорбированным веществом, что и обеспечивает фракционирование компонентов раствора. Процесс аналогичен адсорбции на твердых сорбентах. При пенной сепарации одновременно с ПАВ происходит удаление из воды суспендированных или эмульгированных частиц, а также частично растворенных веществ. Для барботажки чаще применяют мелкопористые аэраторы.

14.3. АДСОРБЦИЯ

14.3.1. Физико-химические основы процесса

Адсорбция используется для глубокой очистки сточных вод от растворенных органических веществ после биохимической очистки, а также в локальных установках. Ее применяют для обезвреживания сточных вод от фенолов, гербицидов, ПАВ, красителей, ароматических нитросоединений, пестицидов и др. органических соединений. Адсорбция эффективна для извлечения ценных продуктов с целью их регенерации, для удаления токсичных веществ, препятствующих биологической очистке, для глубокой очистки сточных вод, используемых в системах оборотного водоснабжения.

Эффективность адсорбционной очистки достигает 80-95 % и зависит от химической природы адсорбента, величины адсорбционной поверхности и ее доступности, от химического строения вещества и его состояния в водном растворе.

Преимуществом метода является возможность сорбции веществ из многокомпонентных смесей, в том числе из слабokonцентрированных сточных вод, высокая эффективность очистки.

Адсорбция растворенных веществ - результат перехода молекулы растворенного вещества из раствора на поверхность твердого сорбента под действием силового поля поверхности. При этом наблюдается два вида межмолекулярного взаимодействия: молекул растворенного вещества с молекулами поверхности сорбента и с молекулами воды в растворе (гидратация). Разность этих двух сил и определяет возможность удерживания вещества на поверхности сорбента. Чем больше энергия гидратации молекул растворенного вещества, тем большее противодействие испытывают эти молекулы при переходе на поверхность сорбента и тем слабее адсорбируется вещество из раствора.

В качестве сорбентов могут служить различные искусственные и природные пористые материалы, прежде всего активированные угли различных марок, силикагели, зола, шлак, торф и др. Минеральные сорбенты - глины, силикагели, алюмогели, гидроксиды используются мало, т.к. энергия взаимодействия их с молекулами воды велика и не-

редко превышает энергию адсорбции. Наиболее универсальными сорбентами являются активные угли.

Активированные угли, предназначенные для очистки сточных вод, должны быть относительно крупнопористыми, чтобы они могли улавливать большие и сложные органические молекулы; обладать небольшой удерживающей способностью при регенерации; не подвергаться истиранию; не быть катализаторами по отношению к реакциям, могущим протекать в водной среде; легко смачиваться водой; иметь низкую стоимость.

Для адсорбции из жидких сред применяют порошкообразные (размеры частиц менее 0,25 мм) и гранулированные (размеры частиц более 1 мм) активные угли БАУ, КАД-молотый, КАД-иодатный, АГ-2, АР-3, СКТ и др.

В процессе адсорбционной доочистки активный уголь удаляет из воды биохимически неокисленные органические вещества, микроколичества ионов тяжелых металлов, радиоактивных изотопов, хлоридов ртути и золота, солей серебра, остаточный хлор, аммонийный азот, бактериальные и другие загрязнения.

Одним из основных критериев оценки адсорбционных свойств сорбентов является изотерма сорбции, которая аналитически в случае разбавленных растворов, что имеет место при очистке сточных вод, описывается уравнением Ленгмюра в следующем виде:

$$a = K_{\text{адс}} \cdot C_p,$$

где a - количество поглощенного адсорбата единицей объема или веса адсорбента (удельная адсорбция), кг/кг; $K_{\text{адс}}$ - адсорбционная константа распределения сорбата между сорбентом и раствором, зависящая от температуры; C_p - равновесная концентрация адсорбируемого вещества в жидкости, кг/кг.

Вещества, хорошо адсорбируемые из водных растворов активными углями, имеют выпуклую изотерму адсорбции, плохо адсорбируемые - вогнутую. Изотермы адсорбции в статических и динамических условиях приведены на рис.14.7.

Скорость процесса адсорбции зависит от концентрации, природы и структуры растворенных веществ, температуры воды, вида и свойств адсорбента.

В общем случае процесс адсорбции складывается из трех стадий: перенос вещества из сточной воды к поверхности адсорбента (внешне-диффузионная область), перенос вещества внутрь зерен адсорбента (внутридиффузионная область), собственно адсорбционный процесс.

Скорость собственно адсорбции велика, следовательно лимитирующей стадией может быть внешняя либо внутренняя диффузия, либо обе вместе.

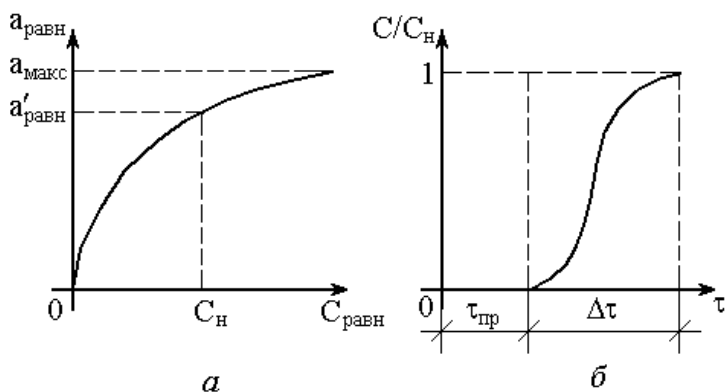


Рис. 14.7. Изотермы адсорбции в статических (а) и динамических (б) условиях

Во внешнедиффузионной области скорость массопереноса в основном определяется интенсивностью турбулентности потока, т.е. скоростью жидкости. Во внутридиффузионной области скорость массопереноса зависит от вида и размеров пор адсорбента, от формы и размеров его зерен, от размера молекул адсорбирующихся веществ. Рекомендуемые для ориентировочных расчетов значения скорости воды $V=1,8$ м/ч, диаметра зерна адсорбента $d_3=2,5$ мм. При меньших значениях процесс лимитируется по внешнедиффузионной области, при больших - во внутридиффузионной.

14.3.2. Статическая адсорбция

Процесс сорбции может осуществляться в статических или динамических условиях. При статической адсорбции жидкость не перемещается относительно частицы сорбента, а движется вместе с последней. При этом проводят интенсивное перемешивание, используя активный уголь с размерами частиц 0,1 мм и менее, в одну или несколько ступеней. Затем сорбент отделяется от воды отстаиванием или фильтрованием. Статическая одноступенчатая адсорбция применяется, когда адсорбент дешев или является отходом производства.

Более эффективно процесс протекает при использовании многоступенчатых установок, осуществляемых в прямоточном и противоточном вариантах. Схемы прямоточной установки с последовательным введением сорбента и с противоточным введением сорбента приведены на рис. 14.8.

При последовательном введении сорбента его подают в каждую ступень и из нее же отводят отработанный сорбент. В противоточной схеме адсорбент вводят однократно в последнюю ступень и он движется навстречу сточной воде. Противоточные сорбционные установки применяются значительно шире благодаря более экономичному расходованию адсорбента.

В основу расчета статической адсорбции положено уравнение материального баланса:

$$ma + QC_k = QC_n,$$

где m - количество сорбента, кг; Q - количество сточных вод, м³/ч; C_n, C_k - соответственно начальная и конечная концентрация примесей сточных вод, кг/м³.

Отсюда, учитывая, что $a = K_{\text{адс}} C_p$, получаем:

$$m = \frac{Q(C_n - C_k)}{K_{\text{адс}} C_p}.$$

Конечная концентрация загрязнений в сточной воде после очистки в одну и n ступеней, учитывая что $C_p = C_k$, составит:

$$C_k = \frac{QC_n}{Q + K_{\text{адс}} m}; \quad C_{nk} = \left(\frac{Q}{Q + K_{\text{адс}} m} \right)^n C_n.$$

Дозу сорбента, вводимого в каждую ступень, можно определить:

$$m_n = ({}^n\sqrt{C_n/C_{nk}} - 1)Q / K_{\text{адс}},$$

необходимое число ступеней адсорбции равно:

$$n = \frac{\lg C_n - \lg C_{nk}}{\lg(Q + K_{\text{адс}} m_1) - \lg Q}.$$

Многokратная обработка сточных вод сорбентом позволяет более

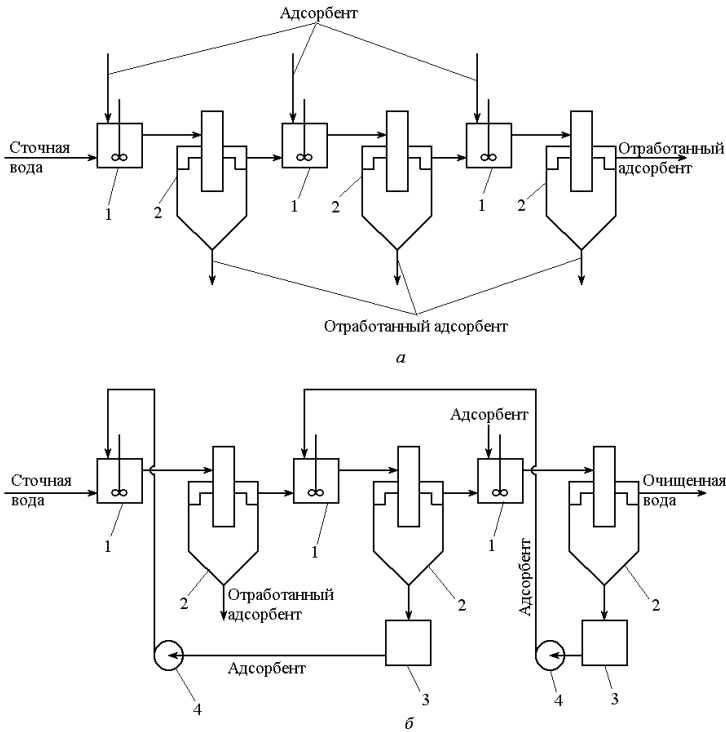


Рис.14.8. Схема адсорбционных установок: а - с последовательным введением сорбента; б - с противоточным введением сорбента
1 - смесители; 2 - отстойники; 3 - приемники адсорбента; 4 - насосы

полно использовать поглощающую способность и тем самым значительно снизить его расход.

14.3.3. Динамическая адсорбция

Наибольшее практическое применение до настоящего времени получили установки полупериодического действия (непрерывного по воде и периодического по углю), в которых осуществляется процесс адсорбции в динамических условиях. Вода фильтруется через слой сорбента высотой 1-2 м и крупностью зерен 0,8-5 мм. Скорость фильт-

рования зависит от концентрации растворенных в воде веществ и составляет 1-12 м/ч. Наиболее рациональное направление фильтрования снизу вверх для равномерного заполнения всего сечения колонны и вытеснения пузырьков воздуха из пор сорбента. Потери напора составляют до 0,5 м на 1 м слоя загрузки. Слои адсорбента обрабатываются постепенно, в одной колонне процесс ведут до проскока, затем адсорбент выгружают на регенерацию. При непрерывной организации процесса используют несколько колонн (рис.14.9). По такой схеме две колонны работают последовательно, третья находится на регенерации.

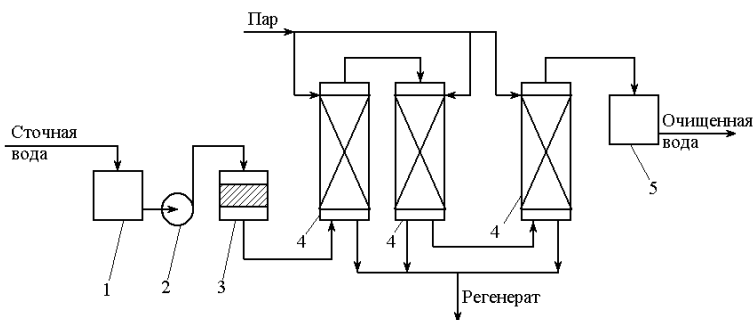


Рис. 14.9. Схема непрерывной адсорбционной установки
 1 - усреднитель; 2 - насос; 3 - фильтр; 4 - адсорбционные колонны (фильтры); 5 - емкость

По мере насыщения адсорбента первый по ходу движения воды адсорбер отключается на регенерацию, а прошедший регенерацию, включается последним по ходу движения воды.

Адсорбция в динамических условиях в стационарном слое позволяет более полно использовать емкость сорбента, получить устойчивые, надежные результаты, провести автоматизацию процесса.

При инженерных расчетах адсорбции из водных сред часто используют формулу для определения продолжительности защитного действия насыпного фильтра T :

$$T = k_{з.д} H - \tau,$$

где $k_{з.д}$ - коэффициент защитного действия, определяемый экспериментально; H - высота слоя загрузки; τ - потеря времени защитного действия.

При относительно высоком содержании в сточной воде мелкодиспергированных взвешенных частиц, заиливающих сорбенты, а также в случае, если равновесие устанавливается медленно, рационально применять процесс с псевдоожиженным слоем сорбента. Псевдоожи-

жение слоя наступает при повышении скорости потока сточной воды, проходящей снизу вверх, до такой величины, при которой зарна расширившегося слоя начинают интенсивно и беспорядочно перемещаться в объеме слоя, сохраняющего постоянную для данной скорости высоту. При размерах частиц активированного угля 0,25-1 мм, скорость потока воды составляет 10-20 м/ч, при крупности зерен 1-2,5 мм - 30-40 м/ч.

Гидравлическое сопротивление в кипящем слое по сравнению с неподвижным меньше, а скорость массообмена выше в результате использования более мелких частиц адсорбента. Однако в кипящем слое уменьшается адсорбционная емкость и коэффициент защитного действия из-за интенсивного перемешивания частиц по высоте слоя, велик унос сорбента, сложнее конструкция адсорберов.

Если из колонны с неподвижным слоем сорбента отводить отработанный, или так называемый, “мертвый” слой и одновременно вводить в нее такое же количество свежего сорбента, то колонна будет работать непрерывно. В таких установках с движущимся слоем адсорбента процесс адсорбции и регенерации идет непрерывно, что позволяет значительно интенсифицировать процесс очистки.

14.3.4. Адсорбционные аппараты и схемы адсорбционных установок

Чаще всего в практике водоочистки используются аппараты с неподвижным, плотно движущимся, псевдооживленным слоем поглотителя (сорбция в динамических условиях), а также аппараты, в которых обеспечивается интенсивное перемешивание воды с порошкообразным сорбентом (сорбция в статических условиях).

В качестве адсорберов применяют конструкции безнапорных открытых и напорных фильтров с загрузкой в виде плотного слоя гранулированного угля высотой до 2,5-2,7 м. Различают горизонтальные и вертикальные фильтры, последние могут быть кольцевыми. Вода в таких аппаратах движется снизу вверх, заполняя все сечение. Диаметры сорбционных фильтров от 1,0 до 3,4 м, высота принимается конструктивно. Условием применимости таких аппаратов является практически полное отсутствие взвесей в очищаемой воде, не более 5 мг/л, во избежание забивки адсорбента. Используются они при регенеративной очистке локальных сточных вод с целью утилизации выделенных веществ. В них осуществляется собственно адсорбция, десорбция (чаще всего водяным паром) и охлаждение.

В установках с движущимся слоем адсорбента снизу вверх идет очищаемая вода, сверху вниз под действием силы тяжести - адсорбент. При этом колонна делится на несколько зон: адсорбционную, ректификационную, десорбционную. В адсорбционной зоне сточная вода взаимодействует со слоем, активного угля, при этом поглощаемые компоненты извлекаются, а очищенная вода отводится из установки. В десорбционной и ректификационной зонах происходит соответственно выделение поглощенных компонентов и регенерация адсорбента.

Установки с псевдооживленным слоем могут быть периодически и непрерывного действия. В промышленности обычно применяются непрерывно действующие многокамерные адсорберы с кипящим слоем. Кипящий слой не заиливается взвешенными веществами, имеет меньшее гидравлическое сопротивление по сравнению с неподвижным слоем, а скорость массообмена выше в результате использования менее крупных частиц активного угля.

Показателем работы адсорберов с псевдооживленным слоем является относительное расширение H/H_0 (H - высота псевдооживленного, H_0 - высота неподвижного слоя). Оптимальное значение $H/H_0=1,4-1,6$, что регулируется скоростью подачи воды.

Простейший однокамерный адсорбер представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, в котором жидкость движется снизу вверх, поддерживая слой адсорбента во взвешенном состоянии. Очищенная вода удаляется через циклонное устройство, служащее для выделения из жидкости захваченных ею мелких частиц адсорбента.

Схемы адсорберов непрерывного действия с кипящим слоем адсорбента приведены на рис.14.10.

Активированный уголь подается в адсорбера в виде 15-20 % суспензии с водой, в одноярусном адсорбере под решетку, в многоступенчатом - на верхний ярус. Ступени (ярусы, секции) соединены между собой переточными коническими трубками, по которым избыток угля с вышележащего яруса перетекает на нижележащий. Оптимальное число секций - три-четыре. Отработанный уголь отводится на регенерацию, которая осуществляется в отдельном аппарате.

На рис.14.11. приведена непрерывно действующая схема адсорбционной установки с аппаратами кипящего слоя.

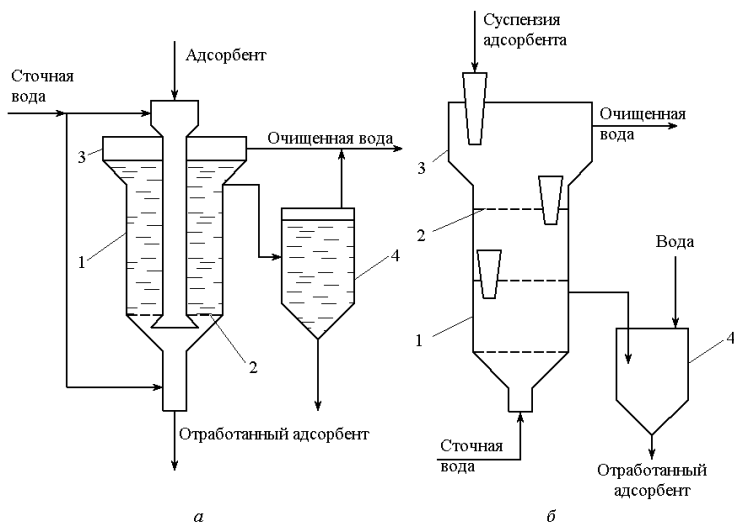


Рис.14.10. Схемы адсорберов с псевдооживленным слоем сорбента:
 а - цилиндрический одноярусный; б – трехъярусный
 1 - корпус аппарата; 2 - решетка; 3 - отстойная зона; 4 - сборник отработанного сорбента

14.3.5. Методы регенерации адсорбентов

Регенерация адсорбента (активного угля) является важнейшей стадией адсорбционной очистки. Цель регенерации - с одной стороны, десорбция адсорбированных из воды примесей или деструктивное их разрушение и, с другой стороны, восстановление адсорбционной способности активного угля. Применяют деструктивные и регенеративные методы регенерации. К первым относятся термические и химические окислительные процессы, ко вторым - десорбция насыщенным или перегретым водяным паром, нагретым инертным газом, экстракция органическими растворителями. Разрабатываются биологические методы регенерации углей.

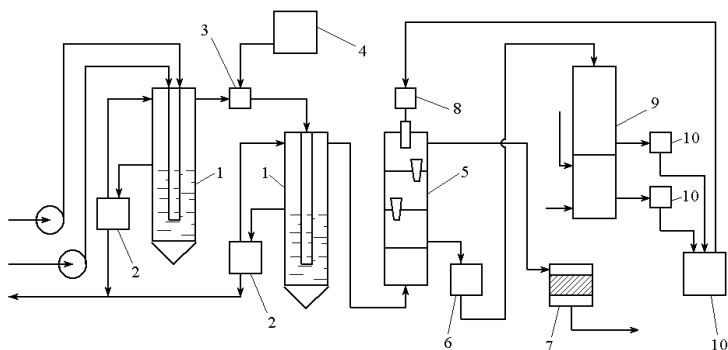


Рис.14.11. Схема очистки сточных вод анилино-красочного производства адсорбцией

1 - осветлители со слоем взвешенного осадка; 2 - осадкоуплотнители; 3 - смеситель; 4 - бак известкового молока; 5 - многоярусный противоточный адсорбер; 6 - углеуплотнитель; 7 - фильтр; 8 - дозатор активного угля; 9 - печь регенерации и активации угля в псевдооживленном слое; 10 - сборники регенерированного и активированного угля

Выбор того или иного способа регенерации зависит от конкретных условий и оказывает влияние на стоимость адсорбционной очистки. Часто указанные способы комбинируются друг с другом.

Чаще всего для десорбции активных углей применяют насыщенный или перегретый водяной пар с температурой 200-300 °С при избыточном давлении 0,3-0,6 МПа., так, например, регенерируются легколетучие органические вещества. Расход пара 2,5-3 кг на 1 кг отгоняемого вещества, для высококипящих в 5-10 раз больше. После десорбции пары конденсируются и вещество извлекается из конденсата, объем которого составляет 5-7,5 % от объема сточных вод.

При использовании воздуха его температура не превышает 120-140 °С, инертных или дымовых газов 300-500 °С. Их пропускают через насыщенный летучими соединениями активный уголь с последующим резким охлаждением газов в теплообменнике. Сконденсированный продукт направляют на утилизацию, а десорбирующий газ вновь используют для очистки активированного угля.

При термической регенерации прокаливанием отработанные активные угли нагревают при температуре 500-1000 °С без доступа воздуха в специальных печах. При термической регенерации перегретым водяным паром процесс ведут при температуре 700-800 °С в бескисло-

родной среде. Термическая регенерация связана с потерей 5-10 % адсорбента.

В качестве десорбентов могут быть использованы легкоперегоняющиеся с водяным паром органические растворители (жидкофазная десорбция экстракцией) - бензол, толуол, бутилацетат, дихлорэтан, метиловый спирт и др. Процесс десорбции осуществляют при нагревании или на холоде, по окончании десорбции растворитель отгоняют из сорбента острым водяным паром или другим теплоносителем.

Для десорбции слабых органических электролитов химической регенерацией их переводят в диссоциированную форму. При этом ионы переходят в раствор, заключенный в порах угля, откуда они вымываются горячей водой или раствором кислот (для удаления органических оснований) или раствором щелочей (для удаления кислот).

При биологической регенерации адсорбент загружают в рециркулируемую суспензию активного ила, которую непрерывно аэрируют. При этом происходит биохимическое окисление адсорбированных веществ. Биологическая регенерация позволяет продлить срок использования сорбента в десятки раз.

В том случае, когда адсорбированные вещества не представляют ценности, проводят деструктивную регенерацию химическими реагентами - хлором, озоном и др.

Целесообразность применения того или иного метода регенерации активного угля определяется технико-экономическими параметрами процесса.

14.4. ИОННЫЙ ОБМЕН

14.4.1. Физико-химические основы процесса

Ионный обмен применяют для глубокой очистки сточных вод от ионов цветных и тяжелых металлов, корректировки минерального состава очищенных сточных вод (умягчения, снижения общего содержания), удаления ряда органических (фенолов, кислот, ароматических и алифатических аминов, ПАВ и др.) и неорганических (цианидов, мышьяка, радиоактивных веществ) веществ.

Метод позволяет извлекать и утилизировать ценные вещества и очищать сточную воду до предельно допустимых концентраций с последующим ее использованием в технологических процессах или в системах оборотного водоснабжения.

Ионный обмен широко распространен при обессоливании в процессе водоподготовки. Сточные воды, подаваемые на установку, не

должны содержать свыше 3 г/л солей и 8 мг/л взвешенных веществ и ХПК.

Ионный обмен представляет собой процесс взаимодействия раствора с твердым веществом - ионитом, обладающим способностью обменивать ионы, содержащиеся в нем, на ионы, присутствующие в растворе. Иониты, обладающие кислотными свойствами (катиониты), способны поглощать из растворов электролитов положительные ионы, а щелочными свойствами (аниониты) - отрицательные ионы. Если иониты обменивают катионы и анионы, их называют амфотерными.

Поглотительная способность ионитов характеризуется обменной емкостью, которая определяется числом эквивалентов ионов, поглощаемых единицей массы или объема ионита. Различают полную, статическую и динамическую обменные емкости. Полная обменная емкость - это количество вещества, поглощенного до полного насыщения ионита; статическая (равновесная) емкость - количество вещества, поглощенное при равновесии в данных рабочих условиях; динамическая - емкость ионита до "проскока" ионов в фильтрат, определяемая в условиях фильтрации. Динамическая емкость меньше статической, последняя меньше полной.

Иониты подразделяются на минеральные и органические, искусственные (синтетические) и природные. К неорганическим природным ионитам относятся цеолиты, глинистые минералы, полевые шпаты и др., к неорганическим синтетическим - силикагели, пермутиты и др. Органические природные иониты получают химической обработкой угля, целлюлозы и лигнина. Однако ведущая роль принадлежит органическим искусственным ионитам - ионообменным смолам. Они представляют собой высокомолекулярные соединения, углеводородные радикалы которых образуют пространственную сетку (каркас) с фиксированными на ней ионообменными функциональными группами. Каркас называется матрицей, обменивающиеся ионы - противоионами. Каждый противоион соединен с противоположно заряженными ионами, называемыми фиксированными или анкерными. Матрицу в общем виде обозначают R, активную группу указывают полностью. Например, сульфокатиониты записывают как RSO_3H , где R - матрица, H - противоион, SO_3 - анкерный ион.

Различают следующие виды ионитов:

- 1) сильнокислотные катиониты, содержащие сульфогруппы SO_3H или фосфорнокислые группы $PO(OH)_2$;
- 2) сильноосновные аниониты, содержащие четвертичные аммониевые основания NR_3OH ;

3) слабокислотные катиониты, содержащие карбоксильные COOH и фенольные группы $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, диссоциирующие при $\text{pH} > 7$;

4) слабоосновные аниониты, содержащие первичные NH_2 и вторичные NH аминогруппы, диссоциирующие при $\text{pH} < 7$;

5) иониты смешанного типа (полифункциональные), проявляющие свойства смеси сильных и слабых кислот и оснований;

6) иониты с изменяющейся обменной емкостью в широком интервале pH (амфотерные), они ведут себя как смеси кислот и оснований различной силы.

Особую группу представляют окислительно-восстановительные полимеры (редокситы), способные к окислительно-восстановительным реакциям.

Катионы в качестве противоионов могут содержать ионы водорода или металлов, анионы могут находиться в гидроксильной или солевой форме, т.е. содержать ионы тех или иных кислот.

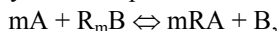
Наиболее известными в отечественной практике катионитами являются сульфогли марок CM и СК , катиониты КУ-1 , КУ-2 , КБ , КФ ; анионитами - АН-2ФН , АН-18-8 , АВ-17-8 и др.

Характерной особенностью ионитов является их обратимость, т.е. возможность проведения реакций в прямом и обратном направлениях, что лежит в основе их регенерации.

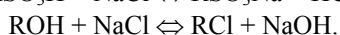
Процесс переноса вещества при ионном обмене может быть представлен в несколько стадий: диффузия ионов из раствора через пограничную пленку жидкости к поверхности ионита, диффузия ионов внутрь зерна ионита, химическая реакция обмена ионов; диффузия вытесненных противоионов из объема зерна к его поверхности, диффузия противоионов от поверхности ионита в раствор.

Скорость ионного обмена определяется самой медленной из этих стадий - диффузией в пленке жидкости и зерне ионита. Химическая реакция ионного обмена протекает быстро и не определяет суммарную скорость процесса.

Реакции ионного обмена проходят вследствие разности химических потенциалов обменивающихся ионов и в общем виде могут быть представлены следующим образом:



или соответственно для катионитов и анионитов:



Слабоосновные аниониты обменивают анионы сильных кислот и не способны к обмену анионов слабых минеральных кислот. Сильноосновные аниониты обменивают анионы слабых кислот только при от-

сутствии в воде сильных кислот и их солей. Учитывая более высокую их стоимость, их следует применять преимущественно для извлечения анионов слабых кислот.

Процесс регенерации ионитов состоит из трех стадий: взрыхления ионита, собственно регенерации и отмывки ионита от продуктов регенерации и избытка регенерирующего вещества. Объем промывных вод обычно составляет 75-100 % объема регенерационных растворов.

Регенерация катионита осуществляется промывкой его 7-10 % растворами сильных кислот - соляной, азотной, серной (Н-форма) или концентрированными растворами натриевых солей (Na-форма).

Регенерация слабоосновных анионитов осуществляется 4-6 % водными растворами NaOH, Na₂CO₃ или 5-10 % раствором NH₄OH. Регенерацию сильноосновных анионитов проводят 6-8 % раствором NaOH. После регенерации ионитов осуществляют их отмывку обессоленной водой.

Иониты в контакте с водой не растворяются, но поглощая некоторое количество воды, набухают, увеличивая свой объем в 1,5-3 раза. Набухаемость влияет на полноту и скорость обмена ионов, а также на селективность ионита. Установлены ряды ионов по энергии их вытеснения из сильно- и слабокислотных катионитов. Например, для сильнокислотного сульфокатионита КУ-2 получен следующий ряд: $H^+ < Na^+ < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+}$. Для слабокислотного катиона КБ-4: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+}$. Для большинства анионов характерен следующий ряд: $SO_3^{2-} < NO_3^- < Cl^-$.

Иониты выпускают в виде порошков, зерен, волокнистого материала, листов, плиток.

14.4.2. Установки ионного обмена

Процессы ионообменной очистки сточных вод, включающие стадии извлечения примесей и регенерации ионитов, осуществляются в аппаратах периодического (фильтрах) или непрерывного действия.

Фильтр периодического действия представляет собой закрытый цилиндрический резервуар с расположенным у дна щелевым дренажным устройством, служащим для равномерного отведения воды по всему сечению фильтра (рис.14.12.а).

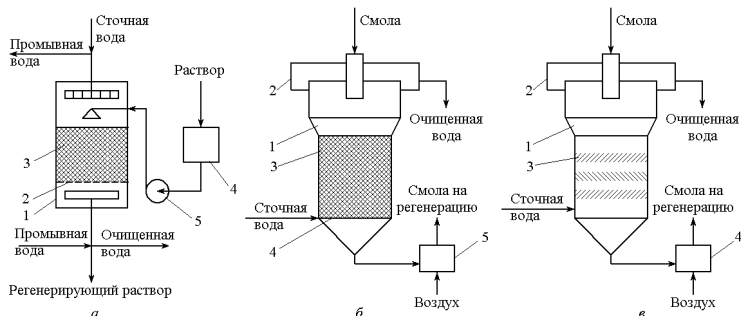


Рис. 14.12. Схемы ионообменных установок: а - периодического действия: 1 - корпус; 2 - решетка; 3 - слой ионита; 4 - бак с регенерирующим раствором; 5 - насос; б - с движущимся слоем ионита: 1 - корпус; 2 - разделительная зона; 3 - слой смолы; 4 - тарелка; 5 - эрлифт; в - с псевдооживленным слоем ионита: 1 - корпус; 2 - разделительная зона; 3 - тарелки; 4 - эрлифт

Высота слоя загрузки ионита 1,5-3,0 м. Сточная вода может подаваться сверху или снизу, а регенерирующий раствор сверху. Скорость фильтрования от 8 до 25 м/ч в зависимости от содержания ионов в очищаемой воде.

На продолжительность фильтроцикла большое влияние оказывает наличие взвешенных веществ, поэтому перед подачей воды на установку следует обеспечить их максимальное удаление.

При очистке сточных вод, загрязненных взвешенными веществами, применяют ионообменные колонны с псевдооживленным слоем ионита, в которых процесс осуществляется непрерывно. При этом уменьшаются затраты смолы, реагентов для регенерации, промывной воды, используемое оборудование более компактно (рис. 14.12.в).

К аппаратам непрерывного действия относятся также колонны с движущимся слоем ионита. Сточная вода в них подается снизу, смола - сверху (рис. 14.12.б).

На рис.14.13 приведена технологическая схема ионообменной очистки сточных вод производства хлоранилина на катионите КУ-2 в водородной форме.

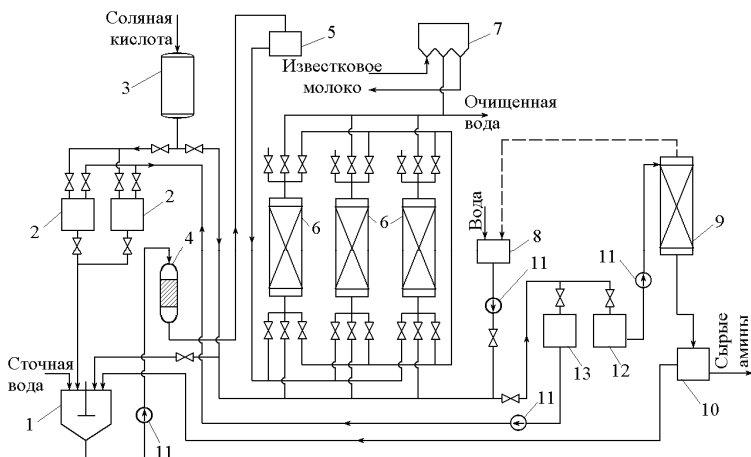


Рис.14.13. Схема ионообменной очистки сточных вод производства

хлоранилина

1 - резервуар сточной воды; 2 - мерники HCl; 3 - сборник HCl; 4 - фильтр; 5 - напорный бак; 6 - ионообменные колонны; 7 - дозатор известкового молока; 8 - мерник регенерационного раствора; 9 - ректификационная колонна; 10 - отстойник-разделитель; 11 - насосы; 12 - приемник регенерационного раствора; 13 - емкость отработанной HCl

Подкисленная сточная вода из резервуара I насосом II подается на фильтр 4, где из нее выделяются выпавшие при подкислении примеси. Фильтрат через напорный бак 5 поступает в блок последовательно расположенных ионообменных колонн 6. Обычно две колонны работают в режиме ионного обмена, а одна регенерируется. Из мерника 8 регенерационный аммиачно-метанольный раствор подается в регенерируемую колонну снизу вверх, через тот же мерник поступает подогретая до 35-40 °С вода для промывки отрегенированной колонны.

Отработанный регенерационный раствор выпускается в приемник 12, откуда подается в ректификационную колонну 9 для отгонки метанола и аммиака. Дистиллат представляет собой аммиачно-метанольный раствор, возвращаемый на регенерацию катионита, кубовый продукт направляется в отстойник-разделитель фаз 10; водный слой возвращается в резервуар сточной воды 1, а слой сырых аминов направляется на разгонку и утилизацию. После регенерации водно-метанольным раствором аммиака катионит для перевода в водородную форму промывают 8-10 % раствором соляной кислоты, поступающей из емкости 3.

Кислота, вытекающая из колонны, собирается в емкость 13 и оттуда подается в мерники 2 для регулирования pH сточной воды.

Очищенная сточная вода имеет слабокислую реакцию и должна перед сбросом нейтрализоваться известковым молоком, которое подается из дозатора 7.

14.5. ЭКСТРАКЦИЯ

14.5.1. Физико-химические основы процесса

Жидкостная экстракция применяется для очистки производственных сточных вод, содержащих фенолы, масла, органические кислоты, анилин, ионы металлов и др. при относительно высоком их содержании, что позволяет компенсировать затраты на извлечение. Для большинства продуктов применение экстракции целесообразно при концентрации их выше 3-4 г/л.

Наиболее широко методы экстракции используются для очистки сточных вод предприятий по термической переработке твердых топлив (каменного и бурых углей, сланцев, торфа), содержащих значительное количество фенолов. Эффективность извлечения фенолов из сточных вод достигает 92-98 %.

Экстракционный метод основан на распределении загрязняющего вещества между взаимонерастворимыми жидкостями соответственно его растворимости в них. Извлеченное вещество распределяется между водой и добавленным растворителем согласно закону равновесного распределения:

$$K_p = C_p / C_w,$$

где C_p и C_w - концентрации извлекаемого вещества соответственно в экстрагенте и в воде при установившемся равновесии.

Коэффициент распределения K_p характеризует динамическое равновесие при экстракции и зависит от природы компонентов системы, наличия примесей в воде и экстрагенте и температуры.

При достижении равновесия концентрация экстрагируемого вещества в экстрагенте значительно выше, чем в сточной воде. Сконцентрированное в экстрагенте вещество отделяется от растворителя и может быть утилизировано. Экстрагент после этого возвращается в технологический процесс очистки.

В ряде случаев процесс экстракции усложняется вследствие химической реакции, протекающей в объеме или на поверхности раздела фаз, в результате чего молекулы растворенного вещества реагируют с компонентами растворителя. Химическая реакция приводит к образо-

ванию новых химических соединений, влияет на скорость экстракции. Это, например, имеет место при экстрагировании кислых органических соединений - уксусной и бензойной кислот, фенола из водных растворов.

В качестве экстрагентов для извлечения примесей из воды используют различные органические растворители: простые и сложные эфиры (бутил- и изобутилацетаты, диизопропиловый и диэтиловый эфиры), спирты, четыреххлористый углерод, бензол, толуол, хлорбензол. Применяется экстракция смесью растворителей. В качестве экстрагентов экономически выгодно использовать различные технические продукты и отходы производства.

К экстрагенту для очистки сточных вод предъявляются следующие требования: высокий коэффициент распределения, селективность, он должен иметь наибольшую растворяющую способность по отношению к извлекаемому компоненту и низкую растворимость в воде, значительно отличаться по плотности от плотности воды, иметь большую разницу в температурах кипения с экстрагируемым веществом, не взаимодействовать с экстрагируемым веществом, быть безвредным, взрыво- и огнебезопасным, не вызывать коррозию материалов аппарата, иметь низкую стоимость.

14.5.2. Методы экстрагирования

Очистка сточных вод экстракцией состоит из нескольких стадий: смешение сточной воды с органическим экстрагентом, разделение образующихся жидких фаз, регенерация экстрагента из экстракта и рафината.

Методы экстрагирования по способу контакта экстрагента и сточной воды подразделяются на перекрестноточные (одно- и многократная обработка воды свежими порциями экстрагента), ступенчато-противоточные (перемешивание воды и экстрагента в ряде аппаратов, работающих по принципу противотока) и непрерывно-противоточные (перемешивание воды и экстрагента в одном аппарате по принципу противотока с последующим разделением). Практическое применение получили два последних метода.

При многоступенчатой перекрестноточной схеме процесс происходит в статических условиях, требует большого расхода экстрагента, поэтому неэкономичен и в практике водоочистки не применяется. При ступенчато-противоточной экстракции (рис.14.14.а) вода и экстрагент движутся навстречу друг другу, при этом достигается высокая эффек-

тивность очистки. Каждая ступень включает смеситель фаз и отстойник для их гравитационного разделения.

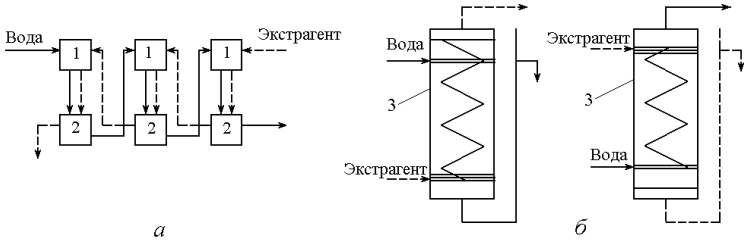


Рис.14.14. Схемы экстракции: а - ступенчато-противоточная; б - непрерывно-противоточная
 1 - смеситель; 2 - отстойник; 3 - колонна

Конечная концентрация экстрагируемого вещества в воде может быть определена из уравнения материального баланса:

$$C_n Q = C_k Q + C_3 W.$$

Отсюда, учитывая, что $K = C_3 / C_k$:

$$C_k = C_n / (1 + \epsilon K_p)^n,$$

где C_n и C_k соответственно начальная и конечная концентрация извлекаемого вещества в воде; n - число ступеней экстракции; $\epsilon = W/Q$ - удельный расход экстрагента, равный отношению объема экстрагента W к объему воды Q .

При непрерывно-противоточной экстракции (рис.14.14.б) вода и экстрагент движутся навстречу друг другу в одном аппарате, обеспечивающем диспергирование экстрагента в воде, при этом примеси сточной воды непрерывно переходят в экстрагент. Удельный расход экстрагента составит:

$$\epsilon = \frac{C_n - C_k}{K_p C_n}.$$

Применение противоточных экстракционных колонн непрерывного действия целесообразно при многоступенчатой экстракции.

14.5.3. Технологические схемы и аппаратура для процессов экстракции

Технологическая схема очистки производственных сточных вод экстракцией зависит от количества и состава сточных вод, свойств экстрагента, способов его регенерации и др. факторов и обычно включает:

1. Установки подготовки воды перед экстракцией (отстойники, флотаторы, фильтры для механической очистки, нейтрализаторы, охлаждающие устройства).

2. Собственно экстракционные установки, колонны для улавливания паров экстрагента, сборники экстрагента. Конструкции экстракционных колонн зависят от способа контакта сточной воды и экстрагента. Используются распылительные и инжекторные колонны. Часто применяются насадочные колонны, где в качестве насадки используются блочные конструкции из керамики, металла, пластических масс, а также засыпные элементы, выполненные из керамики, металла (кольца Рашига, кольца Палля, седла Берля и др.). Для повышения интенсивности и эффективности перемешивания применяют также тарельчатые колонны, колонны с пульсацией потоков или с движущимися сетчатыми тарелками. Выбор типа колонны определяется необходимым числом ступеней экстракции и допустимыми затратами энергии. Схемы некоторых типов экстракционных колонн приведены на рис.14.15.

Высокая скорость экстрагирования достигается в центробежных экстракторах, в которых для создания развитой межфазной поверхности жидкости дробятся на капли при движении через отверстия контактных элементов. Тяжелую жидкость вводят в центр ротора через полость, легкую - в периферическую часть его. Разделение жидкостей в центральной и периферической частях ротора ускоряется под влиянием центробежных сил.

3. Установки регенерации растворителя из очищенной воды. Растворенный в воде экстрагент обычно регенерируют путем отгонки, которая осуществляется в насадочной колонне. Сверху колонны подают подогретую воду, а снизу - острый пар. Растворители, имеющие высокое давление паров, могут быть регенерированы путем отдувки воздухом или другими газами. Это позволяет снизить расход тепла на подогрев воды, а также уменьшить потери растворителя, вызванные гидролизом при повышенной температуре.

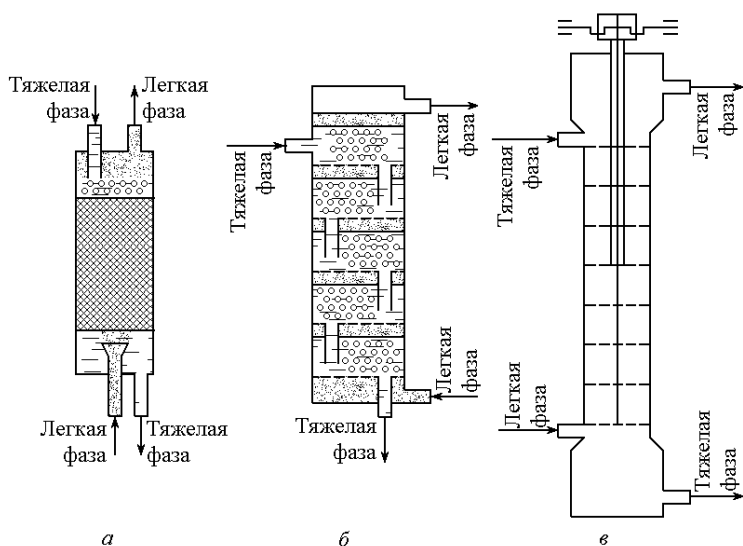


Рис.14.15. Схемы экстракционных колонн: а - насадочная; б - с перфорированными сетчатыми тарелками; в - с подвижными сетчатыми тарелками

Для легкогидролизующихся растворителей может быть целесообразным применение метода реэкстракции, когда растворитель из воды экстрагируется другим более дешевым растворителем, который затем может быть легко удален из воды методом перегонки.

4. Установки регенерации растворителя из экстракта. Они включают теплообменник-подогреватель, одно- или двухступенчатую регенерационную (ректификационную) колонну, охлаждающие устройства, сепараторы, сборники регенерированного экстрагента и экстрагированных веществ.

На рис.14.16 приведена схема установки экстракционного обесфеноливания сточных вод.

Предварительно очищенная от смол, масел и взвешенных веществ вода поступает через холодильник 1 в оросительную колонну 2, где поглощается экстрагент, отогнанный вместе с газами и парами в дистилляционной колонне 7. Из колонны 2 нагретая отходящими газами до 30-35 °С вода подается в верхнюю часть противоточного экстрактора 3, в который снизу поступает из сборника 10 фенолсульван (смесь уксуснокислых и сложных эфиров). Из нижней части экстрактора обесфено-

ленная вода подается через теплообменник 6 в верхнюю часть отгонной колонны 7, где нагревается выходящей из нее очищенной водой. В нижнюю часть этой колонны подается острый пар для отгонки фено- сольвана. Пары фено- сольвана и воды, выходящие из колонны 7, конденсируются в конденсаторе 5 и затем разделяются в сепараторе 4. Верхний фено- сольванный слой сепаратора направляется в сборник 10, нижний, представляющий собой насыщенный раствор фено- сольвана в воде, присоединяется к обесфено- ленной воде, подаваемой в колонну 7. Пары фено- сольвана и воды, выходящие из сепаратора 4, поглощаются в оросительной колонне 2.

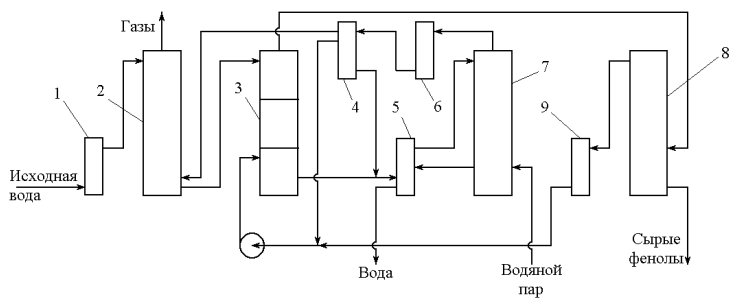


Рис.14.16. Схема экстракционного обесфеноливания сточных вод коксохимических производств фено- сольваном

1 - холодильник; 2 - оросительная колонна; 3 - экстрактор; 4 - сепаратор; 5 - конденсатор; 6 - теплообменник; 7 - отгонная колонна; 8 - дистилляционная колонна; 9 - конденсатор; 10 - сборник фено- сольвана

Выходящий из экстрактора 3 обогащенный фенолами фено- сольван регенерируется с применением вакуума в дистилляционной колонне 8. Пары фено- сольвана, выходящие из этой колонны, конденсируются в конденсаторе 9 и направляются в сборник фено- сольвана 10, куда добавляется свежий фено- сольван. Фенолы остаются в кубовом остатке и периодически удаляются.

14.6. МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ

14.6.1. Физико-химические основы процессов

К мембранным методам разделения, с помощью которых можно проводить очистку воды от различных видов загрязнений, относятся ультрафильтрация, обратный осмос, первапорация (диффузионное испарение через мембрану), электродиализ. В любом из этих процессов водный раствор приводится в соприкосновение с полупроницаемой мембраной с одной ее стороны. Вследствие особых свойств полупроницаемых мембран прошедшая через них смесь обогащается одним из компонентов, иногда она вообще не содержит примесей компонентов, задерживаемых мембраной.

Для очистки воды, прежде всего, могут быть использованы обратный осмос и ультрафильтрация.

Обратный осмос и ультрафильтрация заключаются в фильтровании растворов под давлением через полупроницаемые мембраны, пропускающие растворитель и полностью или частично задерживающие молекулы либо ионы растворенных веществ. При обратном осмосе отделяются частицы (гидратированные ионы, реже молекулы), размеры которых не превышают размеры молекул растворителя (молекулярная масса меньше 500). При ультрафильтрации размер отдельных частиц на порядок больше, как правило, это высокомолекулярные соединения с молекулярной массой более 500. Давление, необходимое для проведения обратного осмоса (1-10 МПа), значительно больше, чем для ультрафильтрации (0,1-0,7 МПа), это связано с тем, что осмотические давления высокомолекулярных соединений малы по сравнению с осмотическими давлениями солевых растворов.

Внешне обратный осмос и ультрафильтрация аналогичны фильтрованию, однако при фильтровании продукт откладывается в виде осадка на фильтре, а при обратном осмосе и ультрафильтрации образуются два раствора, один из которых обогащен растворенным веществом.

Движущей силой рассматриваемых процессов является разность рабочего (избыточного) давления P над исходным раствором и осмотического давления раствора Π_1 : $\Delta P = P - \Pi_1$. На практике мембраны не обладают идеальной проницаемостью, поэтому движущая сила определяется с учетом осмотического давления фильтрата Π_2 , прошедшего через мембрану:

$$P = P - (\Pi_1 - \Pi_2) = P - \Delta \Pi.$$

Наиболее перспективны обратный осмос и ультрафильтрация для обессоливания воды в системах водоподготовки ТЭЦ и других предприятий, при локальной обработке небольших количеств сточных вод

для концентрирования и выделения относительно ценных компонентов и очистки воды.

Достоинствами методов являются: отсутствие фазовых переходов при отделении примесей, что позволяет вести процесс при небольшом расходе энергии, возможность проведения процесса при комнатной температуре, простота конструкции аппаратуры, возможность выделения ценных продуктов, одновременная очистка воды от органических, неорганических и бактериальных загрязнений. Установка включает два основных элемента: устройство для создания давления жидкости (насос) и разделительную ячейку с закрепленными в ней полупроницаемыми мембранами, а в промышленных установках - многосекционный аппарат, обеспечивающий необходимую поверхность (рис.14.17).

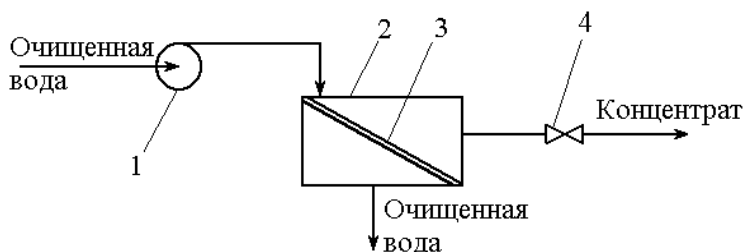


Рис.14.17. Схема установки обратного осмоса

1 - насос высокого давления; 2 - модуль обратного осмоса; 3 - мембрана; 4 - выпускной клапан

Недостатки методов: повышенное давление в системе, явление концентрационной поляризации (увеличение концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны вследствие преимущественного переноса растворителя через мембрану). Это приводит к уменьшению производительности, степени разделения и срока службы мембраны, а также вызывает необходимость специальных уплотнений аппаратуры. Полупроницаемые мембраны, используемые для проведения обратного осмоса и ультрафильтрации, изготавливают из различных полимерных материалов, пористого стекла, металлической фольги и др.

Наибольшее распространение получили мембраны на основе различных полимеров: полиамидов, полиуретанов, полиакрилонитрила, эфиров целлюлозы и др. Применение в практике нашли листовые, трубчатые и в виде полых волокон мембраны из ацетатцеллюлозы и ароматических полиамидов.

Эффективность процесса мембранного разделения зависит от свойств применяемых мембран. Они должны обладать высокой разделяющей способностью (селективностью), большой удельной производительностью (проницаемостью), устойчивостью к среде, неизменностью характеристик при эксплуатации, механической прочностью.

Селективность φ (%) определяют по формуле:

$$\varphi = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \cdot 100,$$

где C_0 и C - концентрации растворенного вещества в исходной сточной воде и фильтрате.

Величину φ называют также коэффициентом солезадержания мембраны или эффективностью разделения.

Проницаемость (удельная производительность) G при данном давлении определяется количеством фильтрата V , получаемого в единицу времени τ , с единицы рабочей поверхности мембраны F :

$$G = V/F\tau.$$

Селективную проницаемость мембран в процессе ультрафильтрации объясняет чисто ситовой механизм разделения - частицы примесей, имеющие больший размер, чем размеры пор мембраны, через мембрану не проходят, через нее профильтровывается только вода.

Для объяснения механизма задержания примесей мембраной в процессе обратного осмоса лучше всего подходит капиллярно-фильтрационная модель селективной проницаемости. Согласно ей ионы растворенных в воде веществ образуют гидратную оболочку, размеры которой вместе с гидратированным ионом, а также наличие в порах мембраны связанной воды определяют причину проходимости через мембрану растворенных веществ. Если диаметр пор мембраны с учетом толщины слоя связанной в мембране воды меньше размера гидратированного иона, то через такие поры будет проходить только вода, что и обуславливает селективность данных мембран. Чем выше гидратирующая способность ионов электролитов, тем больше и прочнее гидратная оболочка ионов, что затрудняет их переход через мембраны.

14.6.2. Влияние внешних факторов на процессы мембранного разделения

Основными факторами, влияющими на скорость и селективность процессов обратного осмоса и ультрафильтрации, являются рабочее давление, гидродинамические условия в аппарате, природа и концентрация разделяемого раствора, температура.

С повышением давления удельная производительность мембран увеличивается, так как растет движущая сила процесса. Однако при высоких давлениях происходит уплотнение материала мембран, что может вызвать снижение проницаемости. Высокое давление вызывает в полимерном материале мембраны значительные остаточные деформации, влияя на ее структуру особенно сильно в первые часы работы. В течение всего срока службы мембраны наблюдается замедленное, но непрерывное снижение проницаемости именно из-за указанного явления.

Концентрация растворенных веществ определяет не только характеристики процесса обратного осмоса и ультрафильтрации, но и саму возможность использования этих методов разделения. Увеличение концентрации растворенных веществ приводит к повышению осмотического давления раствора, что снижает эффективную движущую силу процесса, возрастанию вязкости раствора, росту концентрационной поляризации. Все это вызывает снижение проницаемости. С увеличением концентрации на поверхности и в порах мембраны уменьшается толщина слоя связанной воды, ослабевают силы взаимодействия между ионами и молекулами воды в растворах неорганических веществ, что приводит к снижению селективности.

Кроме того возможно смещение pH раствора в кислую или щелочную среду, что ускоряет гидролиз полимерных мембран, а также вызывает обезвоживание, растворение мембраны, выпадение на ней в осадок малорастворимых солей.

Обратный осмос рекомендуется использовать при концентрациях электролитов, не превышающих для одновалентных солей 5-10 %, для двухвалентных - 10-15 %, для многовалентных - 15-20 %. Для органических веществ указанные пределы несколько выше.

Влияние концентрационной поляризации связано с повышением концентрации растворенного вещества в приграничном слое мембраны. При этом снижается эффективное давление вследствие увеличения осмотического давления раствора, определяемого концентрацией именно в приграничном слое, что приводит как к снижению селективности, так и скорости процесса. Со стороны мембраны, обращенной к раствору, возникают условия, способствующие осаждению на мембране слаборастворимых солей (CaCO_3 , CaSO_4) или высокомолекулярных соединений, что приводит к закупориванию пор мембраны и уменьше-

нию ее эффективной площади. Сокращается срок службы полимерной мембраны, который в значительной мере зависит от концентрации растворенного вещества.

Для уменьшения влияния концентрационной поляризации предложено турбулизовать раствор у поверхности мембраны (механическое перемешивание или перекачивание раствора, использование “турбулизирующих вставок” и т.п.), что нередко приводит к резкому повышению расхода энергии на циркуляцию раствора.

Природа растворенного вещества оказывает определенное влияние на селективность и в меньшей степени на проницаемость мембран. Это влияние заключается в том, что неорганические вещества задерживаются мембранами лучше, чем органические с той же молекулярной массой; среди родственных соединений, например, гомологов, лучше задерживаются вещества с большей молекулярной массой; вещества, образующие связи с мембраной, например, водородную, задерживаются мембраной тем лучше, чем менее прочна эта связь; селективность задержания высокомолекулярных соединений ультрафильтрацией тем больше, чем больше молекулярная масса растворенного вещества.

С ростом температуры уменьшается вязкость и плотность раствора, что способствует росту проницаемости, однако при этом повышается осмотическое давление, которое уменьшает проницаемость. При повышении температуры начинается усадка и стягивание пор мембраны, что также приводит к уменьшению проницаемости. Однако, если работать при температурах, близких к комнатным, то практически температура на процесс мембранного разделения влияния не оказывает.

14.6.3. Аппаратура для обратного осмоса и ультрафильтрации, схемы установок

Конструкции аппаратов для проведения процессов обратного осмоса и ультрафильтрации должны обеспечивать большую поверхность мембран в единице объема, простоту сборки и монтажа, механическую прочность и герметичность. По способу укладки мембран аппараты подразделяются на четыре основных типа (рис.14.18.): 1) фильтр-пресс с плоскокамерными фильтрующими элементами, 2) с трубчатыми фильтрующими элементами, 3) с рулонными или спиральными фильтрующими элементами, 4) с мембранами в виде полых волокон. Указанные аппараты обычно собираются из отдельных элементов или мо-

дулей, конструкция которых полностью характеризует конструкцию аппарата в целом.

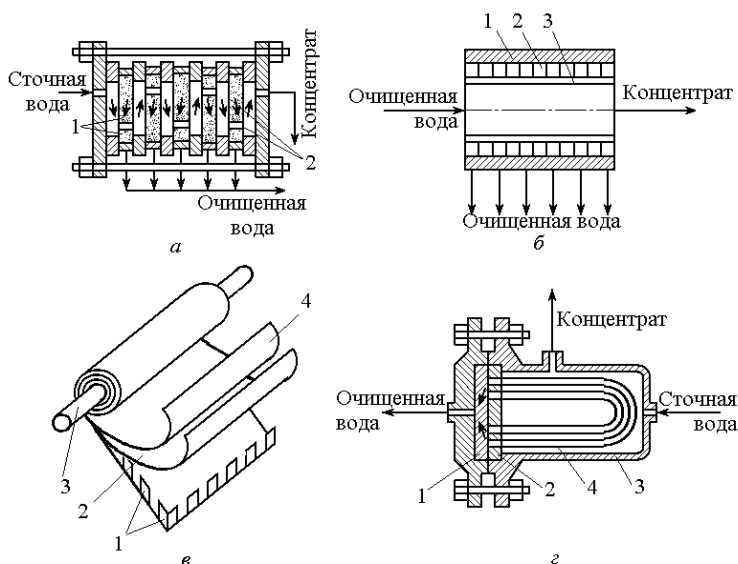


Рис.14.18. Аппараты для обратного осмоса и ультрафильтрации
 а - фильтр-пресс: 1 - пористые пластины; 2 - мембраны; б - трубчатый фильтрующий элемент: 1 - трубка; 2 - подложка; 3 - мембрана; в - рулонный фильтрующий элемент: 1 - дренажный слой; 2 - мембрана; 3 - трубка для отвода очищенной воды; 4 - сетка-сепаратор; г - элемент с полами волкнами: 1 - подложка; 2 - шайба с вмонтированными концами волокон; 3 - корпус; 4 - полые волокна

Аппараты с плоскокамерными фильтрующими элементами (рис.14.18.а) применяется в установках сравнительно небольшой производительности.

В этих аппаратах мембраны уложены с двух сторон плоских пористых дренажных пластин, которые расположены на расстоянии 0,5-5,0 мм друг от друга, образуя межмембранное пространство для потока разделяемого раствора. Пакет фильтрующих элементов зажимается двумя фланцами и стягивается болтами. Сточная вода последовательно проходит через все элементы, концентрируется и удаляется из аппарата. Прошедший через мембрану фильтрат уходит через дренажные слои в радиальном направлении.

Такие аппараты отличаются простотой изготовления, удобством монтажа и эксплуатации, возможностью быстрой замены мембран, но имеют невысокую удельную поверхность мембран ($60-300 \text{ м}^2/\text{м}^3$ объема аппарата).

Аппараты с трубчатыми фильтрующими элементами (рис.14.18.б) состоят из полупроницаемой мембраны и дренажного каркаса, выполненного в виде трубки диаметром 6-30 мм, где мембрана может находиться на ее внутренней или наружной поверхности, а также с обеих сторон. Основным достоинством таких аппаратов является малая концентрационная поляризация и незначительное загрязнение поверхности мембран ввиду высокой скорости потока (0,9-12 м/с). Кроме того они обладают малой материалоемкостью, незначительным гидравлическим сопротивлением, механической прочностью, простотой конструкции. Основным недостаток - малая удельная рабочая поверхность мембран ($200-300 \text{ м}^2/\text{м}^3$), более сложная их замена.

Аппараты с фильтрующими элементами рулонного типа отличаются большой плотностью упаковки мембран ($300-800 \text{ м}^2/\text{м}^3$). Каждый рулонный элемент (рис.14.18.в) представляет собой прикрепленный к водоотводящей трубке и накрученный на нее пакет, состоящий из двух мембран и расположенных между ними дренажного слоя и сетки-сепаратора. Трубка для отвода фильтрата имеет продольные прорези. Исходный раствор движется по межмембранным каналам рулонного фильтрующего элемента в продольном направлении. Проникающий через мембраны фильтрат по спирально расположенному дренажному слою поступает в фильтроотводящую трубку и отводится из аппарата.

Рулонные аппараты имеют малую металлоемкость, механизированную сборку. К недостаткам их относится сложность монтажа и смены мембран, необходимость замены всего пакета при повреждении мембраны, трудность обеспечения герметизации аппарата.

Аппараты с фильтрующими элементами в виде полых полупроницаемых волокон (рис.14.18.г) имеют очень высокую плотность укладки мембран в единице объема аппарата - до 20-30 тыс. $\text{м}^2/\text{м}^3$. Волокна с наружным диаметром 45-200 мкм, и стенками толщиной 10-50 мкм, способны выдержать необходимое рабочее давление. Фильтрат в этих элементах собирается с наружной поверхности волокон или отводится по капилляру полых волокон. Поэтому такие аппараты не требуют поддерживающих дренажных устройств, что значительно снижает капитальные затраты, упрощает их сборку и эксплуатацию. Они компактны и высокопроизводительны. Недостатки - трудность замены поврежденных волокон, большое сопротивление, необходимость тщательной предварительной очистки от механических примесей.

Аппараты с полыми волокнами выполняют чаще всего в виде кожухотрубчатого теплообменника с линейным (концы закрепляются в двух трубных решетках) или U-образным (с одной решеткой) расположением волокон. Раствор движется вдоль наружной или внутренней поверхности волокон. Концы волокон с помощью эпоксидной смолы и уплотнений закреплены в трубных решетках.

Мембранные установки состоят из большого числа элементарных модулей, которые соединяют либо по параллельной схеме (для увеличения производительности), либо последовательно (для повышения эффективности очистки).

Обратноосмотические и ультрафильтрационные установки представляют собой самостоятельно действующие системы, состоящие из мембранных аппаратов и оборудования, обеспечивающего их бесперебойную работу.

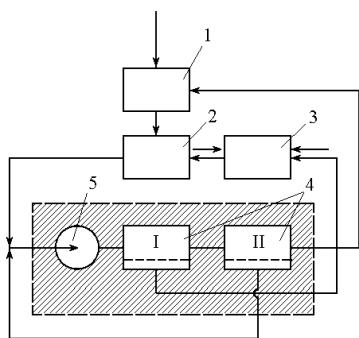


Рис.14.19. Схема мембранной установки для обработки промывных вод гальванических производств

1 - гальваническая ванна; 2 - промывная ванна I ступени; 3 - промывная ванна II ступени; 4 - обратноосмотическая установка; 5 - насос высокого давления

Установки с мембранными аппаратами можно классифицировать по нескольким признакам. Они могут быть непрерывного и периодического действия, проточные и циркуляционные, каждая из которых может быть одно- или многоступенчатой. Проточные установки работают только непрерывно, циркуляционные бывают непрерывными и периодическими. Технологическая схема установки определяется ее назначением и зависит от исходной концентрации растворов, производительности установки и условий ее эксплуатации. На рис.14.19

приведена схема очистки сточных вод гальванических производств на обратноосмотической мембранной установке.

Фильтрат после первой ступени мембранной установки возвращается на промывку деталей, выносимых из гальванической ванны, последовательно в промывные ванны II и I ступени. Более загрязненный фильтрат второй ступени мембранной установки смешивается с загрязненной водой, поступающей на установку. Концентрат, последовательно пройдя две ступени обратноосмотической установки, может

быть использован, после соответствующей корректировки, для подпитки гальванических ванн.

Производительность уже работающих мембранных установок достигает нескольких тысяч кубометров в сутки, запроектированы и строятся установки производительностью сотни тысяч кубометров в сутки. Экономическая эффективность мембранной обработки водных растворов зависит от капитальных вложений и эксплуатационных затрат, которые являются функцией производительности установки, типа мембранного аппарата вида и концентрации загрязнений и других факторов. Стоимость самих мембран обычно невелика и составляет 1-3 % от общей стоимости установки в зависимости от конструкции аппарата.

14.7. ПЕРЕГОНКА И РЕКТИФИКАЦИЯ

Перегонка и ректификация являются одними из наиболее распространенных методов выделения из сточных вод растворенных органических жидкостей. Установки перегонки и ректификации сточных вод, как правило, входят в состав технологических схем основных производств. Выделенные из сточной воды примеси используются на этих же производствах.

Для очистки сточных вод применяют простую перегонку, перегонку с водяным паром или инертными носителями, азеотропную перегонку и ректификацию в присутствии перегретого водяного пара. Специфичность процесса очистки сточных вод этими методами обуславливается относительно малыми концентрациями примесей и необходимостью практически полного выделения их из сточных вод.

14.7.1. Перегонка

Простую перегонку проводят в установке периодического или непрерывного действия путем постепенного испарения сточной воды, находящейся в перегонном кубе. Образующиеся пары конденсируются в конденсаторе-холодильнике, и дистиллат поступает в сборник. Применяют ее для очистки сточных вод от примесей, температура кипения которых значительно ниже температуры кипения воды (ацетон, метиловый спирт и т.п.). Для более полного разделения смесей и получения концентрированного дистиллата перегонку проводят с дефлегмацией. Над перегонным кубом устанавливают трубчатый или змеевиковый дефлегматор, в котором пары более высококипящей воды частично

конденсируются, и она в виде флегмы сливается в куб, а пары, обогащенные низкокипящим компонентом, направляются в холодильник-конденсатор.

В тех случаях, когда органические вещества в смеси с водой образуют нераздельно кипящую (азеотропную) смесь, для отгонки указанных веществ из сточной воды может быть использована азеотропная отгонка. Чаще всего азеотропы характеризуются минимальной температурой кипения, поэтому их отгонка проходит при температуре, ниже температуры кипения воды при данном давлении. Многие азеотропные смеси при конденсации расслаиваются, при этом сырой органический компонент может быть легко отделен от водного насыщенного раствора. В этих случаях азеотропная отгонка загрязняющего компонента из сточной воды наиболее экономична. На рис. 14.20 представлена схема отгонки азеотропов из сточной воды.

Отгонка азеотропной смеси осуществляется в отгонной насадочной колонне 4, в нижнюю часть которой подается острый водяной пар. В отстойнике-сепараторе 2 конденсат органического вещества отделяется от конденсата пара. Последний смешивается с исходной водой и вновь направляется на отгонку. Азеотропная отгонка может быть рекомендована для выделения из воды целого ряда органических веществ, образующих с водой азеотропы - бензола, толуола, эфиров уксусной кислоты, четыреххлористого углерода, хлороформа и др.

Для очистки сточных вод довольно часто применяют перегонку в присутствии водяного пара или другого инертного носителя. Отличие ее от простой перегонки заключается во введении острого пара непосредственно в сточную воду, что упрощает конструкции перегонных аппаратов, снижает расход тепла на перегонку. Для отгонки из воды примесей могут быть использованы инертные носители, например, газы: воздух, азот, диоксид углерода, углеводородные газы и др.

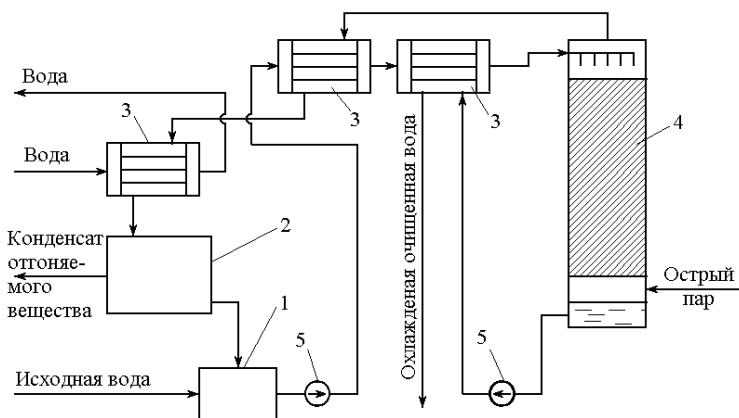


Рис.14.20. Схема установки для азеотропной отгонки летучих органических веществ из сточной воды
 1 - емкость; 2 - отстойник-сепаратор; 3 - теплообменники; 4 - отгонная колонна; 5 - насос

14.7.2. Ректификация и эвапорация

Для очистки сточных вод от многих органических соединений можно использовать простую и азеотропную ректификацию. Простую ректификацию проводят в ректификационных колоннах тарельчатого или насадочного типа. Сточная вода в жидкой фазе подается на верхнюю тарелку (или насадку) такой колонны, с которой отводятся пары, являющиеся конечным продуктом (органические примеси воды - бензол, хлорбензол, бутилацетат и др.). Сточная вода с нижней тарелки колонны поступает в парциальный кипятыльник, в котором за счет подачи тепла подвергается частичному выкипанию, образуя поток паров, возвращающихся в колонну в качестве парового орошения. Остальная часть очищенной воды отводится в качестве конечного продукта.

При азеотропной ректификации применяется разделяющий компонент, который образует с одним из компонентов сточной воды азеотроп (желательно гетерогенный) с минимальной температурой кипения. В результате отгоняется более летучая азеотропная смесь, а в кубовом остатке содержится практически чистый второй компонент (вода). Разделяющий азеотропный агент подается в колонну азеотропной ректификации сверху, откуда и удаляется азеотропная смесь, направ-

ляемая на расслаивание в сепаратор, из которого азеотропный агент вновь подается в колонну ректификации. Извлеченный компонент после расслаивания в сепараторе поступает в отгонную колонну для очистки от растворенного в нем азеотропного агента.

Пароциркуляционный метод (эвапорация или отгонка с водяным паром) заключается в ректификации сточных вод в отгонной (отпарной) колонне с использованием циркулирующего водяного пара и последующей отмывке абсорбцией (регенерации) циркулирующего пара с помощью щелочи или других реагентов.

Пароциркуляционный метод применяется в основном для отгонки из сточных вод органических веществ, являющихся слабыми электролитами, при таких значениях pH, когда они находятся в молекулярном состоянии. Таким путем можно удалить крезолы, нафтолы, карбоновые кислоты. Но основное применение метод нашел в коксохимической промышленности для извлечения фенолов, степень обесфеноливания при этом составляет 85-92 %.

В основе эвапорационного метода очистки лежит закономерность распределения малых концентраций веществ между жидкой и паровой фазами, согласно коэффициенту распределения K:

$$K = C_{\text{п}}/C_{\text{в}},$$

где $C_{\text{п}}$, $C_{\text{в}}$ - концентрации примеси соответственно в паре и воде.

Эвапорация может проводиться как в периодических, так и непрерывно действующих дистилляционных колоннах. Такая колонна делится на две части - эвапорационную, где происходит очистка сточных вод, и поглотительную, где идет регенерация пара. При движении через колонну, заполненную насадкой, навстречу острому пару сточная жидкость нагревается до 100 °С; находящиеся в ней летучие примеси частично переходят в паровую фазу и таким образом удаляются из раствора. Далее пар проходит через какой-либо нагретый также до температуры ~ 100 °С поглотитель, в котором из пара удаляются захваченные им примеси (регенерация пара), освобожденный из них водяной пар снова направляется на очистку сточных вод. Процесс проходит только в кинетических условиях.

Схема пароциркуляционной установки для обесфеноливания сточных вод приведена на рис.14.21.

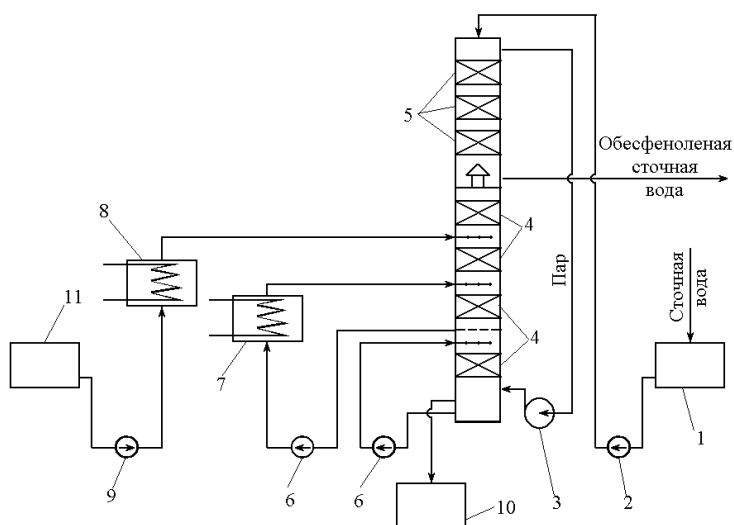


Рис. 14.21. Схема обесфеноливания сточных вод коксохимического производства пароциркуляционным методом

1 - сборник; 2 - насос для подачи сточной воды; 3 - вентилятор для рециркуляции пара; 4 - поглотительная часть колонны; 5 - эвапорационная часть колонны; 6 - насосы для циркуляции растворов фенолятов натрия; 7 - подогреватель раствора фенолята натрия; 8 - подогреватель щелочного раствора до 102-103 °С; 9 - насос для подачи щелочи; 10 - сборник фенолятов; 11 - сборник щелочи

Сточная вода подается в верхнюю часть обесфеноливающей колонны с деревянной хордовой насадкой. Верхняя и нижняя части этой колонны разделены глухой тарелкой, оборудованной патрубком для прохода пара, циркулирующего с помощью вентилятора. Обесфенолированная вода отводится с глухой тарелки, а циркулирующий пар вентилятором подается в нижнюю поглотительную часть колонны с металлической спиральной насадкой. Верхний ярус насадки поглотительной части колонны периодически орошается 8-10 % раствором едкого натра, нижний ярус - циркулирующим раствором фенолята натрия. Обесфеноленный пар проходит слой насадки и вновь поступает в эвапорационную часть колонны через патрубок. Циркуляция раствора фенолятов натрия позволяет повысить их концентрацию на 20-25 %. Часть раствора фенолятов натрия собирается в сборник, откуда направляется на склад. Применяемая трехступенчатая схема орошения с

двумя ступенями рециркуляции и периодическим орошением верхней ступени свежим раствором щелочи позволяет повысить степень извлечения фенолов из циркулирующего пара.

14.8. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

14.8.1. Физико-химические основы процесса

Кристаллизация используется для выделения из водных растворов твердой фазы в виде кристаллов.

Массовую кристаллизацию обычно проводят понижая растворимость кристаллизующего вещества за счет изменения температуры раствора или удаления части растворителя.

В производственных условиях процесс кристаллизации состоит из следующих операций: собственно кристаллизации, отделения кристаллов от маточных растворов, перекристаллизации (в случае необходимости), промывки и сушки кристаллов.

Раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой при данной температуре, называют насыщенным. В таких растворах между кристаллами и раствором возникает подвижное равновесие, при котором количество растворяющихся из кристаллов частиц и вновь кристаллизующихся одинаково в единицу времени.

При некоторых условиях концентрация растворенного вещества может быть больше его растворимости. Такие растворы, называемые пересыщенными, нестабильны и легко переходят в состояние насыщения, при этом из них выпадает часть твердой фазы.

При сильном пересыщении, а также переохладении растворов в них самопроизвольно образуются зародыши или центры кристаллизации. Сокращение периода начала кристаллизации можно добиться путем внесения в пересыщенный раствор кристалликов растворенного вещества - "затравки".

На образование центров кристаллизации влияет степень их пересыщения, а также температура, наличие растворимых и нерастворимых примесей, перемешивание раствора, готовая кристаллическая поверхность и др.

Процесс кристаллизации из растворов включает две стадии: образование кристаллических зародышей и их дальнейший рост. Общим условием, необходимым для выделения кристаллов из растворов, является наличие пересыщения или переохладения.

После возникновения в условиях пересыщенного раствора устойчивых зародышей на их поверхности начинает отлагаться растворен-

ное вещество. Величина линейной скорости роста кристалла (или увеличение его массы со временем) является основной характеристикой этой второй стадии процесса кристаллизации.

На рост, как и на образование кристаллов, влияют различные факторы: пересыщение раствора, его перемешивание, рост температуры, нерастворимые примеси. Более крупные кристаллы получаются при медленном их росте и небольших степенях пересыщения раствора. При этом необходимо оптимальное перемешивание.

14.8.2. Способы кристаллизации и применяемая аппаратура

Известны следующие способы кристаллизации: с удалением части растворителя, с охлаждением или нагреванием раствора, комбинированные способы.

Частичное удаление растворителя производят его испарением, или вымораживанием. Испарение получило большее распространение. Его осуществляют в выпарных аппаратах, подводя тепло извне, через стенку. После достижения нужной степени пересыщения в тех же аппаратах осуществляют и кристаллизацию. Способ называют изотермическим. Отделение от маточного раствора и промывку кристаллов производят вне аппарата - на фильтрах или центрифугах.

Кристаллизация с изменением температуры (изогидрическая) осуществляется при постоянном содержании в растворе растворителя. Пересыщение растворов чаще всего достигается их охлаждением в аппаратах периодического или непрерывного действия, одиночных или многокорпусных, располагаемых ступенчато (каскадом). Охлаждающий агент чаще всего вода, но можно использовать воздух или рассолы.

К комбинированным способам относятся: вакуум-кристаллизация, кристаллизация с испарением части растворителя в токе носителя и дробная кристаллизация.

При вакуум-кристаллизации испарение растворителя происходит за счет отдачи раствором своего физического тепла, которое расходуется на испарение части растворителя. Пары откачиваются вакуум-насосом. Температура поступающего горячего насыщенного раствора снижается до температуры кипения раствора, соответствующей давлению в аппарате. Процесс протекает адиабатически. Пересыщение раствора достигается в основном его охлаждением, так как концентрация при этом изменяется незначительно. Растворитель может испаряться не только за счет физического тепла раствора, но и за счет выделяющейся теплоты кристаллизации. Испарение с одновременным охлаждением

раствора и кристаллизацией происходит во всем объеме раствора. Это значительно уменьшает отложение кристаллов на стенках аппаратов.

Кристаллизация с испарением части растворителя в токе носителя (воздуха) происходит за счет перехода растворителя в движущийся непосредственно над раствором воздух. Одновременно раствор охлаждается.

Дробная или фракционная кристаллизация применяется при наличии в растворе одновременно нескольких подлежащих извлечению веществ. При этом создают условия для последовательного осаждения различных веществ путем изменения температуры и концентрации раствора.

Процесс кристаллизации в промышленных условиях проводят в кристаллизаторах, которые по принципу действия подразделяются на аппараты: с удалением части растворителя, с охлаждением раствора, вакуум-кристаллизаторы, с псевдооживленным слоем.

Для удаления части растворителя обычно используют выпарные аппараты-кристаллизаторы с принудительной циркуляцией раствора и выносной нагревательной камерой. Для снижения расхода тепла процесс осуществляют в многокорпусных установках.

Простейшие кристаллизаторы периодического действия с охлаждением раствора представляют собой цилиндрические вертикальные аппараты с охлаждающими змеевиками (или рубашками) и механическими мешалками для перемешивания раствора. Такие аппараты нередко располагают каскадом, соединяя последовательно для увеличения времени пребывания раствора в установке.

Одним из наиболее распространенных механических кристаллизаторов является барабанный вращающийся кристаллизатор с водяным или воздушным охлаждением, представляющий собой вращающийся барабан, установленный под небольшим углом к горизонту.

Башенный кристаллизатор выполняют в виде градирни - деревянной открытой башни-шахты, имеющей воздушное охлаждение. Горячий раствор разбрызгивается внутри башни специальными распылителями.

Кристаллизаторы со взвешенным слоем предназначены для получения крупнокристаллического и однородного по размеру продукта. Кристаллизация в псевдооживленном слое проводится или с удалением части воды испарением или охлаждением раствора до его пересыщения.

Большую группу аппаратов составляют вакуум-кристаллизаторы, в которых раствор охлаждается вследствие адиабатического испарения части растворителя. На испарение жидкости расходуется физическое

тепло раствора, который при этом охлаждается до температуры, соответствующей его температуре кипения при данном остаточном давлении. Вакуум-кристаллизаторы отличаются большой производительностью, просты по конструкции, выгодны с энергетической точки зрения, не имеют громоздкого привода, могут изготавливаться из любых, в том числе обладающих малой теплопроводностью, материалов. В качестве вакуум-насосов для кристаллизационных установок обычно применяют эжекторные пароструйные насосы или так называемые пароежекторные блоки, последнюю ступень которых иногда подключают к водokolцевому насосу для обеспечения экономии пара и более устойчивой работы.

Существуют самые различные конструкции вакуум-кристаллизаторов периодического и непрерывного действия. Наибольшее распространение получили многокорпусные вакуум-кристаллизаторы, позволяющие наиболее экономично использовать тепло. Чтобы сделать установку более компактной, часто в одном корпусе размещают 3-4 ступени. При этом кристаллизатор обычно выполняют в виде горизонтально расположенного цилиндра (рис.14.22). В каждой камере поддерживается свой постепенно повышающийся вакуум.

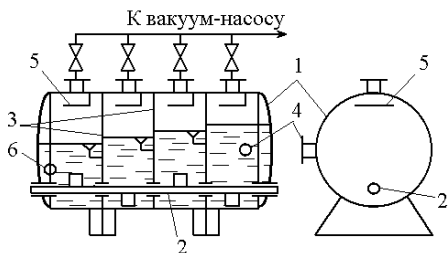


Рис. 14.22. Горизонтальный многоступенчатый вакуум-кристаллизатор
 1 - цилиндрический корпус; 2 - лопастная мешалка; 3 - перегородки; 4 - штуцер для выхода суспензии; 5 - оросительное устройство; 6 - штуцер для подвода раствора

ГЛАВА 15. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

15.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ

При погружении в воду электродов и подводе к ним достаточного напряжения начинается процесс переноса электрического тока движущимися к электродам ионами в электролите, которым является вода, и электронами во внешней цепи. Под действием электрического поля положительно заряженные ионы мигрируют к катоду, а отрицательно заряженные ионы - к аноду. На электродах происходит переход элек-

тронов. Катод отдает электроны в раствор, и в приэлектродном пространстве происходят процессы восстановления. В прианодном пространстве протекают процессы переноса электронов от реагирующих частиц к электроду - окисление.

Иногда электроды отделяют один от другого полупроницаемой перегородкой (диафрагмой или ионообменной мембраной) на анодное и катодное пространство. Тогда вода либо последовательно проходит через каждую из образовавшихся камер, либо циркулирует в одной из них.

Устройства, в которых проводят те или иные процессы электрохимического воздействия на водные растворы, имеют общее название - электролизеры. В зависимости от природы процессов, протекающих в таких аппаратах и обеспечивающих извлечение или обезвреживание загрязняющих компонентов, они подразделяются на анодное окисление и катодное восстановление, электрокоагуляцию, электрофлотацию, электродиализ. Все эти процессы протекают на электродах при пропуске через сточную воду постоянного электрического тока.

В случае применения растворимых металлических электродов электродный процесс сопровождается совокупностью электрохимических явлений и реакций, скорость которых, согласно законам электрохимической кинетики, определяется общим значением потенциала на границе металл – раствор, составом раствора и условиями диффузии компонентов или продуктов реакции в растворе.

Электрохимические методы позволяют извлекать из воды ценные продукты при относительно простой автоматизированной технологической схеме очистки, без использования химических реагентов. Недостатки - большой расход электроэнергии и металла, загрязнение поверхности электродов, что требует их очистки.

В процессе электрохимической очистки токсичные вещества могут превращаться в нетоксичные или малотоксичные соединения, переходить в газообразное состояние, выпадать в осадок, флотироваться в виде пены, осаждаться на катодах (металлические осадки).

Методом электродиализа можно удалять из сточных вод соли, кислоты и щелочи с одновременной их регенерацией. Электрохимические методы очистки сточных вод различных производств (от цианидов, роданидов, нитросоединений, аминов, спиртов, альдегидов, сульфидов, меркаптанов, красителей и др.) основаны на анодном окислении указанных веществ. Катодное извлечение металлической меди применяют на предприятиях цветной металлургии, металлообработки, химической промышленности.

Электрокоагуляция и электрофлотация используются для обработки сточных вод, содержащих эмульгированные частицы масел, жиров и нефтепродуктов, хроматы, фосфаты.

Электролиз проводят в проточных или контактных условиях. Проточные электролизеры могут быть непрерывного или периодического действия, с многократной циркуляцией сточных вод или без нее.

При электролизе сточных вод на катоде выделяется газообразный водород и разряжаются растворенные в воде ионы металлов. На аноде из веществ, не подвергающихся электролитическому растворению, выделяются кислород и галогены, окисляются некоторые присутствующие в сточных водах ионы и молекулы с образованием других ионов и молекул.

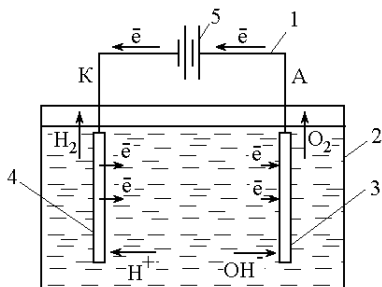


Рис. 15.1. Схема электролизера
1 - внешняя цепь; 2 - емкость; 3 - анод;
4 - катод; 5 - источник питания

Аноды из железа, алюминия и некоторых других металлов под действием постоянного электрического тока растворяются с образованием нерастворимых в воде оксигидратов или основных солей соответствующих металлов, способных к коагуляции.

Эффект очистки электрохимическими методами зависит от исходных свойств сточной воды (рН, температуры, общего содержания солей), а также от применяемых мате-

риалов для электродов и расстояния между ними, плотности тока, расхода электроэнергии, наличия диафрагм и их материала, а также интенсивности массообмена (перемешивания) в процессе электролиза.

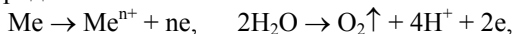
Применение электрохимических методов целесообразно при относительно высокой электропроводности сточных вод, обусловленной наличием в них неорганических кислот, щелочей или солей (при минимальной концентрации солей, равной 0,5 г/л).

Общая принципиальная схема электролизера представлена на рис.15.1.

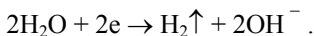
15.2. ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИЯ И ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИЯ

Метод очистки сточных вод в электролизере с растворимыми электродами называется электрокоагуляцией. Для изготовления анодов используют железо (сталь), алюминий, магний, часто и катоды выполняют из такого же материала, что позволяет повысить ресурс работы аппарата, периодически изменяя полярность электродов (реверс тока). В качестве анодов предложено использовать вертикально расположенные перфорированные кассеты из полимерного материала (полипропилена), загруженные отходами металла, например, металлической стружкой, которую добавляют в кассеты по мере ее расходования. Такой анод называют насыпным.

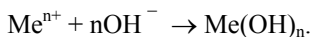
Процессы, протекающие в электрокоагуляторах на электродах и в объеме раствора, определяются природой материала электродов, pH раствора и примесей, содержащихся в воде. При наложении электрического поля металлический анод растворяется, на нем выделяются пузырьки кислорода:



на катоде происходит преимущественно разряд молекул воды и выделение водорода:



Выделяющиеся на электродах пузырьки газа флотируют примеси и одновременно с электрокоагуляцией идет процесс электрофлотации. Перешедшие в воду катионы металла, железа или алюминия, встречаясь с гидроксильными группами, образуют гидроксиды металлов в виде хлопьев, наступает интенсивная коагуляция:



Одновременное образование хлопьев коагулянтов и пузырьков газа определяет совместное протекание процессов коагуляции и флотации, поэтому такие установки называются электрокоагуляционно-флотационными. При небольших объемах сточных вод (10-15 м³/ч) установки могут быть однокамерными, при больших - двухкамерными или многокамерными.

На процессы электрокоагуляции и электрофлотации оказывает также влияние расстояние между электродами, скорость движения 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 уменьшается расход энергии на анодное растворение металла. Степень использования металла электродов составляет 50-90 % и зависит от конструкции коагуляторов, материала анода и состава очищаемой воды.

Теоретический расход электроэнергии и плотность тока зависят от материала электродов. Расстояние между электродами: для стальных 5-10 мм, алюминиевых - 12-15 мм; электродная плотность тока 150-250 А/м² для стальных и 80-120 А/м² для алюминиевых электродов; скорость движения воды между электродами от 0,03 до 0,5 м/с.

Электрокоагулятор представляет собой корпус прямоугольной или цилиндрической формы, в который помещают электродную систему - ряд электродов. Обрабатываемая вода протекает между электродами, которые обычно располагаются вертикально, бывают плоскими и цилиндрическими. С внешней стороны к корпусу на изоляторах крепят две токоподводящие медные шины, которые соединяют с электродами.

Как правило, электрокоагулятор служит только для образования гидроксидов металлов и агрегации частиц; процесс разделения фаз происходит в отстойниках, гидроциклонах и др. Однако есть аппараты, в которых эти процессы совмещены и протекают в одной камере. Электрофлотаторы разделяют по направлению движения воды и флотирующихся газов на прямо- и противоточные, по расположению электродов - на горизонтальные и вертикальные.

Метод электрокоагуляции может быть применен для обработки сточных вод, содержащих эмульгированные частицы масел, жиров и нефтепродуктов (с алюминиевыми электродами), хроматы (со стальными электродами), тяжелые металлы, фосфаты, некоторые полимеры и др. Реакция среды при этом должна быть нейтральной или слабокислотной.

Начальная концентрация маслосодержащих сточных вод (отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей) при очистке электрокоагуляцией не более 10 г/л; шестивалентного хрома и ионов цветных металлов до 100 мг/л, при концентрации каждого из ионов металлов до 30 мг/л. Концентрация взвешенных веществ до 50 мг/л. Эффективность очистки от масел 54-68 %, от жиров 92-99 %. На рис.15.2 приведена технологическая схема установки очистки сточных вод электрокоагуляцией.

Обрабатываемая вода проходит сначала предварительную грубую

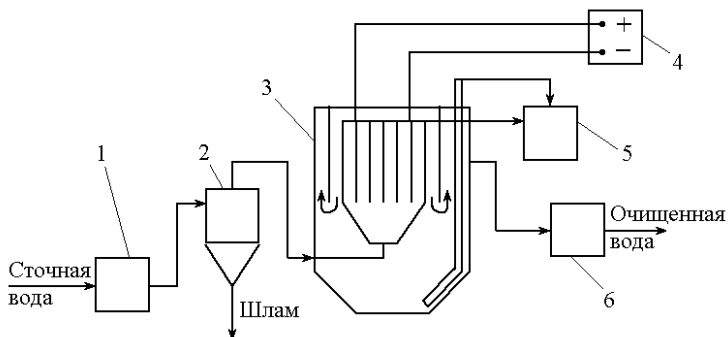


Рис.15.2. Электрокоагуляционная установка для очистки сточных вод от нефтепродуктов
1 - фильтр; 2 - гидроциклон; 3 - электрокоагулятор-отстойник; 4 - источник тока; 5 - сборник; 6 - фильтр

очистку в механическом фильтре и гидроциклоне. Процесс электрокоагуляции происходит в электрокоагуляторе-отстойнике со встроенной в него электродной системой. Часть скоагулированных примесей флотируется, другая осаждается в нижней части аппарата. Флотируемые продукты из верхней части аппарата и осадок из нижней - отводятся в сборник, откуда направляются на дальнейшую переработку. Осветленная вода используется в оборотной системе водоснабжения.

15.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ

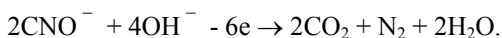
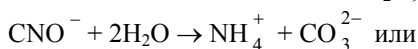
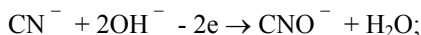
Анодное окисление и катодное восстановление составляют основу процесса электролиза, происходящего в электролизере. Электрохимическую обработку целесообразно применять при очистке концентрированных органических загрязнений и небольших расходах сточных вод. При этом из воды могут быть удалены цианиды, роданиды, амины, спирты, альдегиды, нитросоединения, сульфиды, меркаптаны, ионы тяжелых металлов Pb^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , As^{3+} и др. В процессах электрохимического окисления вещества, находящиеся в сточной воде, полностью распадаются с образованием CO_2 , NH_3 (или N_2) и во-

ды или образуют простые и нетоксичные вещества, которые можно удалить другими методами. При электрохимическом восстановлении на катоде могут быть рекуперированы металлы.

В качестве анодов используют различные электролитически нерастворимые материалы: графит, магнетит, диоксиды свинца, марганца и рутения, которые наносятся на титановую основу. В качестве катодов обычно применяют легированную сталь, сплавы вольфрама с железом или никелем, цинк, свинец. На аноде ионы отдают электроны, протекает реакция электрохимического окисления, на катоде происходит присоединение электронов, идет реакция восстановления. Кроме основных процессов электроокисления и восстановления, одновременно могут протекать электрофлотация, электрофорез, электрокоагуляция.

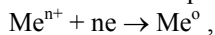
Чтобы предотвратить смешение продуктов электролиза, особенно газов, которые могут образовывать взрывоопасные смеси (водорода и кислорода), применяют керамические, полиэтиленовые, асбестовые и стеклянные диафрагмы, разделяющие катодное и анодное пространство.

Процесс анодного окисления осуществляется в электролитических ваннах, разделенных на несколько отсеков, в которых обрабатываемые воды перемешиваются сжатым воздухом. При электролизе щелочных вод, содержащих цианиды (не менее 100 мг/л), на аноде происходит окисление цианид-ионов с образованием цианат-ионов и дальнейшим их электрохимическим окислением до конечных продуктов:

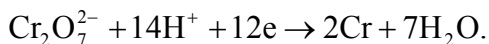


В целях повышения электропроводности сточных вод, снижения расхода электроэнергии и интенсификации процесса окисления в сточные воды добавляют минеральные соли, чаще всего NaCl (до 30 г/л).

Катодное восстановление металлов происходит по схеме:



при этом металлы осаждаются на катоде и могут быть рекуперированы. Например, реакция восстановления хрома протекает следующим образом:



Частицы металла отрываются от катода под действием сил тяжести и оседают в нижнюю часть аппарата.

На процесс электролиза влияет анодная плотность тока (100-150 А/м²), межэлектродное пространство (3 см для анодного окисления), скорость движения воды, рН, конструкция электродов.

Различают плоские и объемные электроды. Последние имеют преимущество при проведении процессов извлечения металлов из сильно разбавленных по ионам металла растворов. Объемные электроды бывают пластинчатыми, объемно-пористыми и псевдооживленными. В электродах первых двух типов раствор проходит через каналы электродов из блока пластин или камеры, заполненной электропроводным материалом. Электроды третьего типа представляют собой подвижные слои электропроводного дисперсного материала (графита, металла), контактирующие с расположенными в объеме слоя токосборниками.

Эффект очистки рассмотренными методами составляет 80-100 %. Локальные установки по электрохимическому окислению и восстановлению применяются на предприятиях машиностроительной, приборостроительной, химической, нефтехимической целлюлозно-бумажной и других отраслей промышленности.

15.4. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ

Процесс очистки сточных вод электродиализом основан на разделении ионизированных веществ под действием электродвижущей силы, создаваемой в растворе по обе стороны мембран. Этот процесс широко применяется для опреснения высокоминерализованных сточных вод. В последнее время его начали использовать для очистки производственных сточных вод.

Электродиализ осуществляется в многокамерных электродиализаторах под действием постоянного электрического тока, направленного перпендикулярно плоскости мембран. В простейшем случае электродиализатор состоит из двух-трех камер, отделенных одна от другой диафрагмами. Одна мембрана - анионитовая, отделяет камеру, где помещают анод, другая катионитовая, камеру с катодом (рис.15.3).

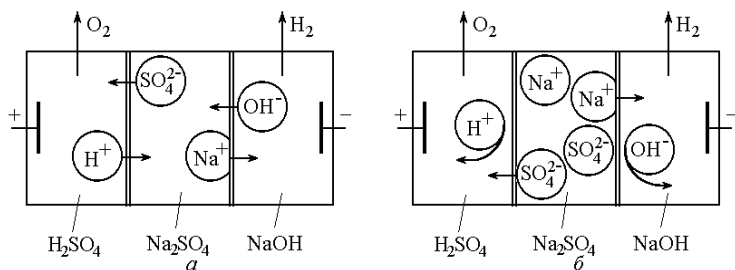


Рис. 15.3. Схемы электродиализаторов с пористыми диафрагмами (а) и ионитовыми мембранами (б)

Под воздействием постоянного тока катионы, двигаясь к катоду, проникают через катионитовые мембраны, но задерживаются анионитовыми, а анионы, двигаясь в направлении анода, проходят через анионитовые мембраны, но задерживаются катионитовыми. При этом на аноде выделяется кислород и образуется кислота, 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. В случае использования инертных мембран за счет диффузии в среднюю камеру поступают ионы H^+ и OH^- , образуя воду и замедляя процесс переноса ионов соли к соответствующим электродам.

Мембраны для электродиализа изготовляют в виде гибких листов прямоугольной формы или рулонов из термопластичного полимерного связующего и порошка ионообменных смол. Применяют гомогенные и гетерогенные мембраны. Гомогенные состоят только из одной смолы и имеют малую механическую прочность; гетерогенные представляют собой порошок ионита, смешанный со связующим веществом - каучуком, полистиролом и др.

При использовании электрохимически активных (ионообменных) диафрагм повышается эффективность процесса и снижается расход электроэнергии. Ионообменные мембраны проницаемы только для ионов, имеющих заряд того же знака, что и у подвижных ионов. Катоды и аноды изготовляют из стойких к окислению материалов: платины, магнетита, графита, платинированного титана.

Обычно электродиализаторы для очистки воды состоят из 100-200 камер с чередующимися катионо- и анионопроницаемыми мембранами. Расстояние между мембранами составляет 1-2 мм. Расход

энергии $7 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ при снижении солесодержания с 250 до 5 мг/л. Основной недостаток процесса - концентрационная поляризация, приводящая к осаждению солей на поверхности мембраны и снижающая показатели очистки.

Технологические схемы электродиализаторных установок (ЭДУ) состоят из следующих узлов: 1) аппаратов предварительной подготовки воды для очистки от взвешенных и коллоидных частиц; 2) собственно электродиализной установки; 3) кислотного хозяйства и системы сжатого воздуха; 4) фильтров, загруженных активированным углем, бактерицидных установок.

Электродиализные опреснительные установки разделяются на прямоточные и циркуляционные. В одно- и многоступенчатых прямоточных установках заданное опреснение воды происходит в процессе ее протекания через ячейки ванны. В циркуляционных – опресняемая вода пропускается через ячейки ванны до тех пор, пока содержание в ней солей не снизится до заданного, они бывают порционного и непрерывного действия. Выбор установки осуществляется на основе технико-экономических расчетов.

ГЛАВА 16. ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Термические методы применяются для обезвреживания как минерализованных сточных вод, так и стоков, содержащих растворенные и нерастворенные органические вещества.

Для обезвреживания минерализованных стоков применяют методы, позволяющие выделить из них соли с получением воды, пригодной для оборотного водоснабжения. Процесс удаления минеральных веществ из воды может быть проведен в две стадии: концентрирование и выделение сухих веществ. Для этого используют установки термического концентрирования растворов: испарительные (выпарные и адиабатические), вымораживающие (вакуумные и с холодильным агентом), кристаллогидратные (холодильные и теплоиспользующие). Выделение сухого продукта может происходить, например, в распылительной сушилке. Нередко вторую стадию заменяют захоронением концентрированных растворов.

К термоокислительным методам обезвреживания сточных вод, содержащих органические примеси, относятся парофазное окисление (огневой метод), жидкофазное окисление, парофазное каталитическое окисление. Сущность этих методов состоит в окислении примесей ки-

слородом воздуха при повышенной температуре до нетоксичных соединений. По теплотворной способности сточные воды подразделяются на способные гореть самостоятельно и воды, для термоокислительного обезвреживания которых необходимо добавлять топливо. Последние имеют энтальпию ниже 8400 кДж/кг.

Установки термического обезвреживания сточных вод должны обеспечивать снижение концентрации вредных веществ в очищенной воде до значений, меньших ПДК, иметь незначительную чувствительность к составу стоков, обеспечивать надежность и экономичность в работе, иметь высокую производительность.

Выбор метода зависит от объема сточных вод, их состава, теплотворной способности, коррозионной активности, экономичности процесса, требований, предъявляемых к очищенным водам. Термические методы энергоемки и их, как правило, применяют для обезвреживания небольших количеств концентрированных сточных вод.

16.1. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Для концентрирования растворов в промышленности используют **термическое концентрирование в выпарных установках**: одно- и многоступенчатых с выпарными аппаратами различных конструкций, с естественной и принудительной циркуляцией. Обычно используют 4-5-корпусные установки с расходом тепла по пару 600 кДж на 1 кг влаги.

Для предотвращения отложений солей производится рециркуляция шлама. Применяются аппараты с вынесенной поверхностью нагрева и принудительной циркуляцией при скорости сточной воды 2-3 м/с, при этом значительно уменьшается отложение солей на поверхности нагрева. Распространены аппараты в вынесенной зоне испарения, что уменьшает пенообразование. В них раствор подогревается в трубах, а испарение происходит вне поверхности нагрева. Применяют также пленочные и роторные выпарные аппараты.

Для нагрева воды могут быть использованы газообразные, жидкие и твердые теплоносители. На практике наибольшее распространение получили контактные аппараты: с погружными горелками, барботажные, тарельчатые, насадочные, полочные, форсуночные. В аппаратах с погружными горелками упариваемая сточная вода нагревается при непосредственном контакте (барботаже) с дымовыми газами, полученными при сжигании газообразного или жидкого топлива в горелках, частично или полностью погруженных в жидкость. Стоимость вы-

паривания в таких аппаратах примерно в два раза ниже, чем в обычных выпарных аппаратах.

Высокий экономический эффект достигается при упаривании сточных вод в скрубберах, герметичных полых цилиндрах с коническим днищем. Сточная вода подается под давлением 0,5-0,6 МПа в распыливающие форсунки, расположенные в верхней части скруббера. Снизу поступают дымовые газы, имеющие температуру 900-1000 °С. Для уменьшения высоты скруббера и обеспечения его устойчивой работы устанавливают вытяжные вентиляторы.

В выпарных установках с гидрофобным теплоносителем нагревание и испарение сточных вод происходит вследствие контакта их с жидким гидрофобным теплоносителем. В них возможно упаривать сточные воды до высоких концентраций, избежать отложения солей на теплообменных поверхностях, уменьшить коррозию оборудования. В качестве теплоносителей можно использовать парафины различных типов, минеральные масла, силиконы и др. Гидрофобный теплоноситель должен быть практически нерастворим в воде, не образовывать эмульсий, не сорбировать растворенные в воде соли, хорошо отделяться от воды, быть термически устойчивым и иметь высокую теплоемкость.

Для опреснения минерализованных вод применяются адиабатные испарительные установки, называемые еще установками мгновенного испарения (УМИ). В них раствор концентрируется вследствие испарения перегретой жидкости, которая предварительно нагревается до температуры кипения в отдельно вынесенных подогревателях, откуда она поступает в камеру испарения с более высоким вакуумом. Испарение в камере происходит не только с поверхности воды, но и с поверхности капель, разбрызгиваемых специальными устройствами. Эти установки имеют высокий термодинамический к.п.д. и низкую интенсивность солеобразования, могут быть одноступенчатыми и многоступенчатыми, в последних снижается расход греющего пара. Схема многоступенчатой адиабатической испарительной установки приведена на рис.16.1.

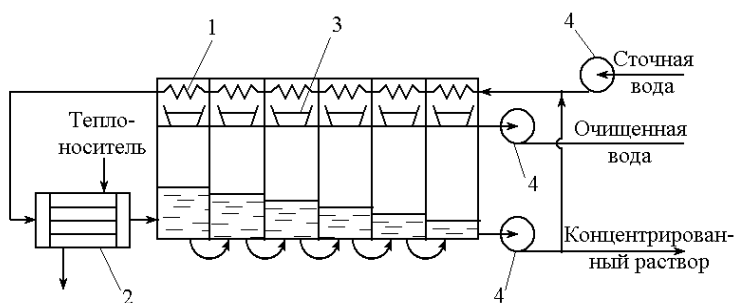


Рис.16.1. Схема многоступенчатой адиабатной испарительной установки

1 - ступень испарения; 2 - подогреватель; 3 - поддон-сборник; 4 - насосы

Сточная вода насосом перекачивается через ступень испарения, где предварительно нагревается образующимися при испарении парами, и подается в подогреватель, из которого направляется в камеру испарения. Жидкость испаряется при переходе из одной камеры в другую, из последней раствор насосом частично подается на рециркуляцию. Дистиллат, стекающий в поддон, насосом направляется потребителю. Такие установки нашли широкое применение для опреснения морской воды.

Многоступенчатые установки с вертикально-трубчатыми испарителями-конденсаторами также, как и адиабатные испарительные установки, относятся к дистилляционным опреснителям. Основная функция их состоит в испарении воды с последующей конденсацией пара, которая приводит к получению чистой воды. Такие установки получили наибольшее распространение при высоком солесодержании.

В установках вымораживания концентрирование минерализованных вод основано на том, что концентрация солей в кристаллах льда значительно меньше, чем в растворе и процесс вымораживания заключается в том, что при температуре ниже температуры замерзания чистая вода образует кристаллы пресного льда, а рассол с растворенными в нем солями размещается в ячейках между этими кристаллами. Температура замерзания рассола всегда ниже температуры замерзания чистой воды и зависит от концентрации растворенных солей. Вымораживание может происходить под вакуумом либо при помощи специального холодильного агента - контактное вымораживание. Схема кон-

центрирования растворов вымораживанием под вакуумом представлена на рис.16.2.

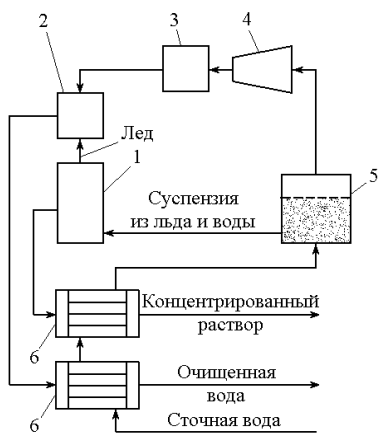


Рис.16.2. Схема установки концентрирования растворов вымораживанием под вакуумом
 1 - промывная колонна; 2 - конденсатор-плаватель; 3 - вспомогательная холодильная установка; 4 - компрессор; 5 - кристаллизатор; 6 - теплообменники

Кристаллогидратный процесс состоит в концентрировании воды с гидратообразующим агентом (аммиак, пропан, хлор, фреоны, CO_2 и др.) и образовании кристаллогидратов. При переходе молекулы воды в кристаллогидраты концентрация растворенных веществ в воде повышается. При плавлении кристаллов образуется вода, из которой выделяются пары гидратообразующего агента. Процесс может происходить при температуре ниже и выше температуры окружающей среды, в первом случае необходимо применение холодильных установок, во втором - нет.

Достоинством вымораживающих и кристаллогидратных установок является

низкий расход энергии и возможность обезвреживания вод различного состава. Недостатки: дорогостоящие теплоносители, сложные технологические схемы, невысокая степень концентрирования растворов из-за трудности разделения кристаллов льда и вязкой суспензии и др. Поэтому указанные методы не нашли широкого применения в промышленности.

16.2. ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ЖИДКИХ ОТХОДОВ

При использовании термоокислительных методов все органические вещества, загрязняющие сточные воды, полностью окисляются

кислородом воздуха при высоких температурах до нетоксичных соединений.

Метод **термоокислительного жидкофазного обезвреживания** сточных вод (мокрого сжигания) состоит в окислении кислородом воздуха органических примесей сточных вод при температуре 100-350 °С и давлении, обеспечивающем нахождение воды в жидкой фазе (2-28 МПа). При высоких давлениях растворимость в воде кислорода значительно возрастает, что способствует ускорению процесса окисления органических веществ.

В зависимости от температуры и времени контакта окисление органических примесей происходит полностью или частично (до карбоновых и дикарбоновых кислот или других промежуточных продуктов). Вещества, летучие при условиях процесса, окисляются в основном в парогазовой фазе, а нелетучие - в жидкой. С увеличением концентрации органических примесей в воде экономичность процесса возрастает. Скорость реакций окисления растет с увеличением температуры.

Конечные продукты жидкофазного окисления имеют высокую температуру и давление и, следовательно, обладают большой энергией, которую можно использовать для выработки электроэнергии и пара. Среди достоинств метода - возможность очистки большого количества сточных вод без предварительного концентрирования, отсутствие в продуктах окисления вредных веществ, универсальность и др. Недостатки: неполное окисление некоторых веществ, высокая стоимость оборудования, образование накипи на теплопередающих поверхностях, коррозия. Метод начинает использоваться в целлюлозно-бумажной, фармацевтической, нефтеперерабатывающей и др. отраслях промышленности.

Метод **парофазного каталитического окисления** заключается в каталитическом окислении кислородом воздуха при повышенной температуре в парогазовой фазе летучих органических веществ сточных вод. Сточная вода сначала подается в выпарной аппарат. Образующиеся при этом пары воды и органических веществ, а также воздух и газы направляются в контактный аппарат, загруженный катализатором. Процесс окисления протекает весьма интенсивно в паровой фазе при температурах 300-500 °С в присутствии меднохромового, цинкохромового, медномарганцевого или другого катализатора. Применение этого метода целесообразно при выводе воды из технологического процесса в виде пара (из ректификационных колонн, выпарных аппаратов и др.). Экономическая эффективность повышается в случае использования тепла, выделяющегося при окислении органических веществ. Очищен-

ная вода (конденсат), как правило, может быть использована в системах оборотного водоснабжения. Установки парофазного каталитического окисления имеют большую производительность и высокую степень обезвреживания (до 99,8 %). Однако в них возможно отравление катализатора соединениями серы, фосфора, фтора.

Самым эффективным и универсальным из термических методов обезвреживания сточных вод является **огневой (парофазное окисление)**. Сущность его заключается в распылении сточных вод в топочные газы, нагретые до температуры 900-1000 °С. Вода при этом полностью испаряется, а органические примеси сгорают. Минеральные примеси при этом образуют твердые или расплавленные частицы, которые выносятся из рабочей камеры печи или уносятся дымовыми газами.

Применение огневого метода целесообразно при обезвреживании небольшого количества сточных вод, содержащих высокотоксичные органические примеси, извлечение и обезвреживание которых другими методами невозможно или экономически нецелесообразно; при наличии горючих производственных отходов, которые могут быть использованы вместо топлива (кубовые остатки, сбрасываемые газы и т.п.); при извлечении растворенных ценных минеральных примесей. Метод отличается высоким расходом топлива и перегревом водяного пара.

При сжигании сточных вод различного состава могут образовываться оксиды щелочных и щелочноземельных металлов (CaO, MgO; BaO, K₂O, Na₂O и др.); органические соединения, содержащие серу, фосфор, галогены; газы SO₂, SO₃, P₂O₅, HCl, Cl₂ и др. Эти вещества вызывают коррозию аппаратуры. Из сточных вод, содержащих нитросоединения, могут выделяться оксиды азота N_xO_y. В газовой фазе эти вещества вступают в сложные взаимодействия с образованием новых соединений, в том числе токсичных, что необходимо учитывать при удалении газов в атмосферу.

Для сжигания применяют печи самых различных конструкций: камерные, шахтные, циклонные, барабанные, с псевдоожиженным слоем. Камерные, барабанные и шахтные печи более громоздки и менее производительны, требуют больших капитальных затрат. Используют их для сжигания сульфидных шелоков, сточных вод анилино-красочной промышленности, производств фенолоформальдегидных смол, капролактами, пластмасс и др.

Наиболее эффективными и универсальными для огневого обезвреживания сточных вод являются циклонные печи. В них благодаря вихревому характеру газового потока создается интенсивный тепло- и массообмен между каплями сточной воды и газообразными продуктами. Такие печи работают при больших удельных нагрузках, они могут

быть горизонтальными и вертикальными. Воздух тангенциально вводится в печь и совершает вращательное движение, перемещаясь вдоль оси цилиндра по спирали. Сточная вода подается форсункой, распыливается и сгорает. Недостаток - большой унос солей с газовым потоком.

В псевдооживленных печах газ поступает под газораспределительную решетку, а вода навстречу ему. Твердые частицы в процессе сжигания находятся во взвешенном состоянии. Однако конструктивные недостатки, несовершенство контроля и автоматики и высокая стоимость процесса не позволили найти им широкое распространение.

Разработан ряд технологических схем по огневому обезвреживанию сточных вод. Есть установки как с утилизацией тепла, так и без нее, с очисткой отходящих газов и без очистки. На рис.16.3 приведена схема с котлом-утилизатором тепла и сухой газоочисткой.

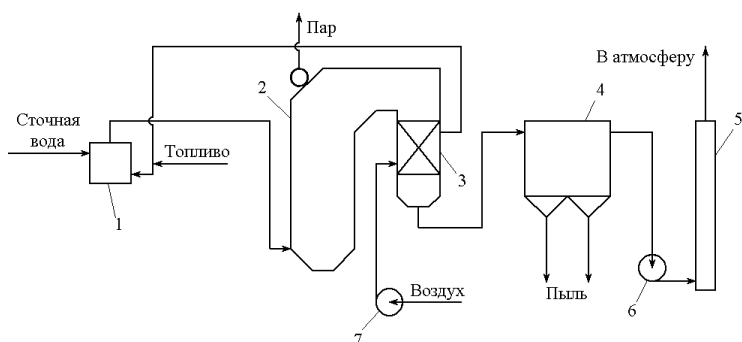


Рис.16.3. Схема установки огневого обезвреживания сточных вод
 1 - печь; 2 - котел-утилизатор; 3 - воздухоподогреватель; 4 - аппарат сухой очистки газов; 5 - труба; 6 - дымосос; 7 - воздуходувка

ГЛАВА 17. БИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

17.1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА БИОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ

Биологическое окисление - широко применяемый на практике метод очистки сточных вод, позволяющий удалить из них многие органические и некоторые неорганические (сероводород, сульфиды, аммиак, нитриты и др.) вещества. Биохимическая очистка сточных вод основана на способности микроорганизмов использовать растворенные и

коллоидные органические загрязнения в качестве источника питания в процессах своей жизнедеятельности. Биологическим путем обрабатываются, подвергаясь частичной или полной деструкции, многие виды органических загрязнений городских и производственных сточных вод.

Контактируя с органическими веществами, микроорганизмы частично разрушают их, превращая в воду, диоксид углерода, нитрит- и сульфат-ионы и др. Другая часть вещества идет на образование биомассы.

Широкое использование биохимического метода обусловлено его достоинствами: возможностью удалять из сточных вод разнообразные органические и некоторые неорганические соединения, находящиеся в воде в растворенном, коллоидном и нерастворенном состоянии, в том числе токсичные; простотой аппаратного оформления, относительно невысокими эксплуатационными затратами, глубиной очистки. К недостаткам следует отнести высокие капитальные затраты, необходимость строгого соблюдения режима очистки, токсичное действие на микроорганизмы ряда органических и неорганических соединений, необходимость разбавления сточных вод в случае высокой концентрации примесей.

Для определения возможности подачи промышленных сточных вод на биохимические очистные сооружения устанавливают максимальные концентрации токсичных веществ, которые не влияют на процессы биохимического окисления ($МК_6$) и на работу очистных сооружений ($МК_{60c}$). При отсутствии таких данных возможность биохимического окисления устанавливается по биохимическому показателю $БПК_n/ХПК$. Для бытовых сточных вод это отношение составляет примерно 0,86, а для производственных изменяется в очень широких пределах: от 0 до 0,9. Сточные воды с низким отношением $БПК_n/ХПК$, как правило, содержат токсичные примеси, предварительное извлечение которых может повысить это отношение, т.е. обеспечить возможность биохимического окисления. Поэтому сточные воды не должны содержать ядовитых веществ и примесей солей тяжелых металлов. Биохимическую очистку считают полной, если $БПК_n$ очищенной воды составляет менее 20 мг/л и неполной, если $БПК_n > 20$ мг/л. Такое определение условно, так как даже при полной биохимической очистке происходит лишь частичное освобождение воды от суммы находящихся в ней примесей.

Биологическое окисление осуществляется сообществом микроорганизмов (биоценозом), включающим множество различных бактерий, простейших, а также водорослей, грибов и т.д., связанных между собой в единый комплекс сложными взаимоотношениями (метабиоза,

симбиоза и антоганизма). Главенствующая роль в этом сообществе принадлежит бактериям, число которых варьируется от 10^6 до 10^{14} клеток на 1 г сухой биомассы. В процессе биохимического окисления при аэробных условиях сообщество микроорганизмов носит название активного ила или биопленки. Активный ил состоит из живых микроорганизмов и твердого субстрата и по внешнему виду напоминает хлопья коагулянта с цветом от белесо-коричневого до темно-коричневого. Скопления бактерий в активном иле окружены слизистым слоем (капсулами) и называются зооглеями. Они способствуют улучшению структуры ила, его осаждению и уплотнению.

Активный ил представляет собой амфотерный коллоид, имеющий в интервале значений $pH=4-9$ отрицательный заряд, и обладающий большой адсорбционной способностью за счет развитой суммарной поверхности бактериальных клеток. Адсорбционная способность активного ила с течением времени понижается из-за насыщения загрязняющими сточной воды. Процесс восстановления идет за счет жизнедеятельности микроорганизмов, заселяющих активный ил, и называется регенерацией.

Несмотря на существенные различия очищаемых сточных вод, элементарный химический состав активных илов достаточно близок, хотя и неидентичен. Это сходство есть результат общности его основы - бактериальных клеток. В состав клеток входят Н, N, S, C, O, P, зола, белок, а также различные микроэлементы - В, V, Fe, Co, Mn, Mo, Cu и др. Н, N, С и О образуют группу органических веществ, эти элементы входят в бактериальные клетки в виде воды, белков, жиров и углеводов; 80-85 % веса микробов составляет вода.

Сухое вещество активного ила представляет собой комплекс минеральных (10-30 %) и органических (70-90 %) веществ. Основную массу органических соединений составляют белки. В состав зольных частей клеток входят микроэлементы - Ca, K, Mg, S, Mn, Cu, Na, Fe, Zn и др. Кроме того для построения бактериальной клетки необходимы биогенные элементы - фосфор, азот, калий.

Качество ила определяется скоростью его осаждения и степенью очистки воды. Состояние ила характеризует иловый индекс, представляющий собой отношение объема осаждаемой части активного ила к массе высушенного осадка (в граммах) после отстаивания в течение 30 минут. Чем больше иловый индекс, тем хуже оседает ил.

Известны аэробные и анаэробные методы биохимической очистки. Аэробные методы основаны на использовании аэробных групп микроорганизмов, для жизнедеятельности которых необходим постоянный приток кислорода и температура 20-40 °С. При изменении тем-

пературного и кислородного режимов состав и число микроорганизмов меняется, они культивируются в активном иле или биопленке. Анаэробные методы протекают без доступа кислорода, их используют главным образом для обработки осадков.

Всю совокупность сооружений биологической очистки можно разделить на три группы по признаку расположения в них активной биомассы: 1) активная биомасса закреплена на неподвижном материале, а сточная вода тонким слоем скользит по материалу загрузки; 2) активная биомасса находится в воде в свободном (взвешенном) состоянии; 3) сочетание обоих вариантов расположения биомассы.

Первую группу сооружений составляют биофильтры; вторую - аэротенки, циркуляционные окислительные каналы, окислители; третью - погружные биофильтры, биотенки, аэротенки с наполнителями. Все эти сооружения работают в искусственных условиях.

Биологическая очистка может также осуществляться в естественных условиях на сооружениях почвенной очистки и в биологических прудах.

17.2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПАДА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Механизм изъятия веществ из сточных вод и их потребление микроорганизмами весьма сложен. В целом этот процесс может быть условно разделен на три стадии: 1) массопередача вещества из жидкости к поверхности клетки, за счет молекулярной и конвективной диффузии; 2) диффузия вещества через полупроницаемую мембрану поверхности клетки, возникающая вследствие разности концентраций вещества в клетке и вне ее; 3) процесс превращения вещества (метаболизм), протекающий внутри клетки, с выделением энергии и синтезом нового клеточного вещества.

Скорость протекания первой стадии определяется законами диффузии и гидродинамическими условиями в сооружении биохимической очистки. Турбулентность потока вызывает распад хлопьев активного ила на мельчайшие колонии микробов и приводит к быстрому обновлению поверхности раздела между микроорганизмами и средой.

Процесс переноса вещества через полупроницаемые мембраны клеток может быть осуществлен двумя путями: растворением диффундирующего вещества в материале мембраны, благодаря чему оно проходит внутрь клетки или присоединением проникающего вещества к специфическому белку-переносчику, растворением образующегося

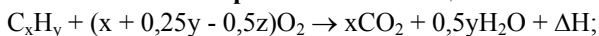
комплекса и диффузией его внутрь клетки, где комплекс распадается и белок-переносчик высвобождается для совершения нового цикла.

Основную роль в очистке сточных вод играют процессы превращения вещества внутри клеток микроорганизмов, в результате чего происходит окисление вещества с выделением энергии (катаболические превращения) и синтез новых белковых веществ, который протекает с затратой энергии (анаболические превращения).

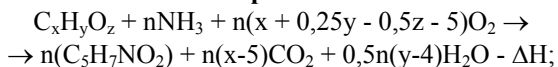
Скорость химических превращений и их последовательность определяют ферменты, выполняющие роль катализаторов и представляющие собой сложные белковые соединения с молекулярной массой до сотен тысяч и миллионов. Их активность зависит от температуры, pH и присутствия в сточной воде различных веществ.

Суммарные реакции биохимического окисления в аэробных условиях можно представить в следующем виде:

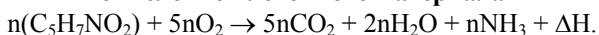
окисление органического вещества



синтез бактериальных клеток



окисление клеточного материала



Химические превращения являются источником необходимой для микроорганизмов энергии. Живые организмы способны использовать только связанную химическую энергию. Универсальным переносчиком энергии в клетке является аденозинтрифосфорная кислота (АТФ).

Микроорганизмы способны окислять многие органические вещества, но для этого требуется различное время адаптации. Легко окисляются многие спирты, гликоли, бензойная кислота, ацетон, глицерин, сложные эфиры и др. Плохо окисляются нитросоединения, некоторые ПАВ и хлорпроизводные органические соединения.

В процессе аэробного окисления потребляется кислород, растворенный в сточной воде. Для насыщения сточной воды кислородом проводят процесс аэрации, разбивая воздушный поток на пузырьки, которые, по возможности, равномерно распределяются в сточной воде. Из пузырьков воздуха кислород абсорбируется водой, а затем переносится к микроорганизмам. Этот процесс происходит в два этапа. На первом идет перенос кислорода из воздушных пузырьков в основную массу жидкости, на втором - перенос абсорбированного кислорода из основной массы жидкости к клеткам микроорганизмов, в основном под действием турбулентных пульсаций.

Наиболее надежный способ увеличения подачи кислорода в сточную воду - повышение интенсивности дробления газового потока, т.е. уменьшение размеров газовых пузырьков. Скорость потребления кислорода зависит от многих взаимосвязанных факторов: величины биомассы, скорости роста и физиологической активности микроорганизмов, вида и концентрации питательных веществ, накопления токсичных продуктов обмена, количества и природы биогенных элементов, содержания кислорода в воде.

17.3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС БИОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ

Эффективность биологической очистки зависит от целого ряда факторов, одни из которых поддаются изменению и регулированию в широких диапазонах, регулирование же других, таких, как например, состав поступающих на очистку сточных вод, практически исключено. К основным факторам, определяющим пропускную способность системы и степень очистки сточной воды, относятся: наличие кислорода в воде, равномерность поступления сточной воды и концентрация в ней примесей, температура, pH среды, перемешивание, присутствие токсичных примесей и биогенных элементов, концентрация биомассы и др.

Наиболее благоприятные условия очистки заключаются в следующем.

Концентрация в очищаемых сточных водах биохимически окисляемых веществ не должна превышать допустимую величину MK_6 или MK_{60c} , которая устанавливается обычно опытным путем. Сточные воды с более высокой концентрацией необходимо подвергать разбавлению. ПДК веществ при поступлении на сооружения биологической очистки приведены в справочной литературе.

Снабжение сооружений биохимической очистки кислородом воздуха должно быть непрерывным и в таком количестве, чтобы в очищенной сточной воде, выходящей из вторичного отстойника, его было не менее 2 мг/л. Скорость растворения кислорода в воде не должна быть ниже скорости его потребления микроорганизмами. В начальный период окисления скорость потребления кислорода может в десятки раз превышать ее в конце процесса, она зависит от характера загрязнения воды и пропорциональна количеству биомассы.

Оптимальной температурой для аэробных процессов, происходящих в очистных сооружениях, считается 20-30 °С, хотя температурный

оптимум бактерий различных групп варьируется в широких пределах, от -8°C до $+85^{\circ}\text{C}$. Повышение температуры за пределы физиологической нормы микроорганизмов приводит к их гибели, а понижение лишь снижает активность микроорганизмов. С повышением температуры уменьшается растворимость кислорода в воде, поэтому в теплое время года надо проводить более интенсивную аэрацию, а в зимнее - поддерживать более высокую концентрацию микроорганизмов в циркулирующем иле и увеличивать продолжительность аэрации.

Оптимальной реакцией среды для значительной части бактерий является нейтральная или близкая к ней, хотя есть виды, хорошо развивающиеся в кислой (грибы, дрожжи) или слабощелочной среде (актиномицеты).

Для нормального процесса синтеза клеточного вещества, а следовательно, и для эффективного процесса очистки сточных вод должна быть достаточная концентрация всех элементов питания - органического углерода (БПК), азота, фосфора.

Кроме основных элементов клетки (С, О, N, H) для ее построения необходимы в незначительных количествах и другие компоненты - микроэлементы (Mn, Cu, Zn, Mo, Mg, Co и др.). Содержание указанных элементов в природных водах, из которых образуются сточные, обычно достаточно для биохимического окисления. Недостаток азота тормозит окисление органических загрязнений и приводит к образованию труднооседающего ила. Недостаток фосфора инициирует развитие нитчатых бактерий, что является основной причиной вспухания активного ила, плохого оседания и выноса его из очистных сооружений, замедления роста ила и снижения интенсивности окисления. Биогенные элементы лучше всего усваиваются в форме соединений, в которой они находятся в микробных клетках: азот - в форме NH_4^+ , а фосфор - в виде солей в фосфорных кислотах. При нехватке азота, фосфора, калия в сточную воду вносят различные азотные, калийные и фосфорные удобрения. Эти элементы содержатся в бытовых сточных водах, поэтому при их совместной очистке с промышленными стоками добавлять биогенные элементы не надо.

Многие химические вещества могут оказывать на микроорганизмы токсичное воздействие, нарушающее их жизнедеятельность. Такие вещества, попадая в бактериальную клетку, взаимодействуют с ее компонентами и нарушают их функции, среди них: Sv, Ag, Cu, Co, Hg, Pb и др.

Количество взвешенных частиц не должно быть более 100 мг/л для биологических фильтров и 150 мг/л для аэротенков.

Интенсивность и эффективность очистки сточных вод зависят не только от условий обитания микроорганизмов, но и от их количества, т.е. дозы активного ила, которая поддерживается в аэротенках обычно равной 2-4 г/л. Повышение концентрации микроорганизмов в сточной воде позволяет ускорить процесс биологической очистки, но при этом одновременно необходимо увеличивать количество растворенного в воде кислорода, что ограничено состоянием насыщения, и улучшать условия массообмена. При биологической очистке необходимо применять “молодой” активный ил с возрастом 2-3 суток. Он не вспухает, более вынослив к колебаниям температуры, рН среды, мелкие хлопья его лучше осаждаются. Важным условием улучшения биологической очистки и уменьшения объема очистных сооружений является регенерация активного ила, заключающаяся в его аэрации при отсутствии питательного субстрата.

Для создания наиболее благоприятных условий массопередачи питательных веществ и кислорода к поверхности микробных клеток необходимо перемешивание сточной воды и активного ила. При этом турбулизация жидкости приводит к разрушению хлопьев активного ила, обновлению их поверхности, лучшему снабжению клеток питательными веществами и кислородом, создает более благоприятные условия обитания микроорганизмов.

17.4. АЭРОБНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

17.4.1. Очистка в естественных условиях

В естественных условиях очистка происходит на полях орошения, полях фильтрации и биологических прудах. Их отличают сравнительно низкие строительные и эксплуатационные затраты, буферная способность при залповых сбросах сточных вод, колебаниях рН, температуры, достаточную степень изъятия из воды биогенных элементов. К недостаткам относится сезонность работы, низкая скорость окисления загрязнений.

Поля орошения и поля фильтрации относятся к почвенным методам очистки и в зависимости от производительности разделяются на малые средние и крупные.

Почва - это сложный комплекс органических и неорганических веществ, заселенный большим числом различных микроорганизмов. Число бактерий в 1 г почвы достигает сотен миллионов. В почве отсутствуют благоприятные условия для развития патогенной микрофлоры, вследствие чего она представляет собой надежный и мощный фактор обезвреживания сточных вод. В результате почвенной очистки одно-

временно решаются две задачи - минерализация органических веществ и обеззараживание.

Очистка на полях орошения и фильтрации используются преимущественно для очистки бытовых и городских (смешанных) сточных вод.

Поля орошения являются сельскохозяйственными угодьями, специально предназначенными для очистки сточных вод и одновременного выращивания растений. На **полях фильтрации** очистка производится без участия растений. Они применяются в основном в качестве резервных участков для принятия сточных вод, когда невозможна подача воды на поля орошения.

Очистка сточных вод на полях орошения основана на воздействии почвенной микрофлоры, кислорода воздуха, солнца и жизнедеятельности растений. В очистке сточных вод в той или иной степени участвует активный слой грунта толщиной 1,5-2 м. Минерализация органического вещества происходит в основном в верхнем полуметровом слое почвы. При этом повышается плодородие почвы, что связано с обогащением почвы нитратами, фосфором и калием. Однако общий солевой состав стоков не должен превышать 4-6 г/л для предотвращения засоления почвы. На полях орошения применяют различные виды распределения очищаемой воды: сплошной залив, залив по бороздам и полосам, дождевание, подпочвенное орошение.

Сточные воды подаются на поля орошения периодически с интервалом 5 дней. В зимний период для местностей с холодной зимой на них производится намораживание сточных вод. Для сбора сточной воды, используемой на полях орошения, служат пруды-накопители вместимостью, равной шестимесячному накоплению в них воды.

При использовании почвенных методов очистки необходимо учитывать тип грунта (тяжелые грунты - глины, суглинки, плотные известняки - исключаются), рельеф местности, уровень залегания грунтовых вод и другие почвенно-климатические условия.

Биологические пруды - искусственно созданные или естественные водоемы, в которых очистка сточных вод идет под воздействием природных процессов самоочищения. Они могут применяться как для самостоятельной очистки, так и для глубокой доочистки сточных вод, прошедших биологическую очистку. Представляют собой неглубокие водоемы (0,5-1 м), хорошо прогреваемые солнцем и заселенные водными организмами.

В процессах, протекающих в биопрудах, наблюдается полный природный цикл разрушения органических загрязнений. Воздействие на работу прудов различных факторов может создавать в них как

аэробные, так и аэробно-анаэробные условия. Пруды, постоянно работающие в аэробных условиях, называются аэрируемыми, а пруды с переменными условиями - факультативными.

Аэробные условия в прудах могут поддерживаться либо за счет естественного поступления кислорода из атмосферы и фотосинтеза, либо за счет принудительной подачи воздуха в воду. Поэтому различают пруды с естественной и искусственной аэрацией. Время пребывания воды в прудах с естественной аэрацией составляет от 7 до 60 суток. Вместе со сточными водами из вторичных отстойников выносятся активный ил, который является посевным материалом. Эффективность очистки в прудах определяется временем года, в холодный период она резко снижается.

Пруды с искусственной аэрацией имеют значительно меньший объем и требуемая степень очистки в них обычно достигается за 1-3 суток. Аэрирующие устройства могут быть механического и пневматического типа. Существуют разные варианты устройства прудов: серийные или каскадные и непроточные. Как правило, устраивают от двух до пяти последовательно работающих секций, из которых последняя предназначена для отделения ила.

В биологических прудах необходимо присутствие водных растений, которые оказывают благоприятное влияние на процесс очистки. Иногда в последних ступенях серийных прудов разводят рыбу, что позволяет избежать образования ряски.

В непроточные пруды сточная вода подается после отстаивания и разбавления. Продолжительность пребывания воды в них составляет 20-30 суток. Качество очистки в непроточных прудах выше, чем в серийных.

В зимнее время пруды обычно опорожняются и могут быть использованы как накопители. Один раз в два-три года рекомендуется производить перепашку дна и посадку растительности.

Биологические пруды обладают небольшой стоимостью строительства и невысокими эксплуатационными расходами, в то же время они отличаются низкой окислительной способностью, сезонностью работы, большой занимаемой площадью, неуправляемостью, наличием застойных зон, трудностью чистки.

17.4.2. Очистка в биофильтрах

Биофильтры - искусственные сооружения биологической очистки - представляют собой круглые или прямоугольные в плане сооружения из кирпича или железобетона, загруженные фильтрующим ма-

териалом, на поверхности которого развивается биопленка. Сточная вода фильтруется через слой загрузки, покрытой пленкой из микроорганизмов, за счет жизнедеятельности которых осуществляется очистка. Отработанная (омертвевшая) биопленка смывается протекающей сточной водой и выносятся из биофильтра.

По типу загрузочного материала биофильтры делятся на две категории: с объемной (зернистой) и плоской загрузкой. В качестве зернистой загрузки используют щебень, гравий, гальку, шлак, керамзит, керамические и пластмассовые кольца, кубы, шары, цилиндры и т.п. Плоская загрузка - это металлические, тканевые и пластмассовые сетки, решетки, блоки, гофрированные листы, пленки и т.п., нередко свернутые в рулоны.

Биофильтры с объемной загрузкой подразделяются на капельные, высоконагружаемые, башенные. Капельные биофильтры наиболее просты по конструкции, загружаются материалом мелких фракций высотой 1-2 м и имеют производительность до 1000 м³/сут, на них достигается высокая степень очистки. В высоконагружаемых фильтрах (рис.17.1) применяется больший размер кусков загрузки, а ее высота составляет 2-4 м. Высота загрузки в башенных фильтрах достигает 8-16 м. Два последних вида фильтров применяются при расходах сточных вод до 50 тыс.м³/сут как для полной, так и неполной биологической очистки.

Биологические фильтры с плоской загрузкой обладают значительно более высокой окислительной способностью, чем фильтры с объемной загрузкой. Окислительная способность - это скорость растворения кислорода в процессе аэрации полностью обескислороженной воды при атмосферном давлении и температуре 20 °С (г О₂/ч); к ней близко понятие окислительной мощности - скорости ре-

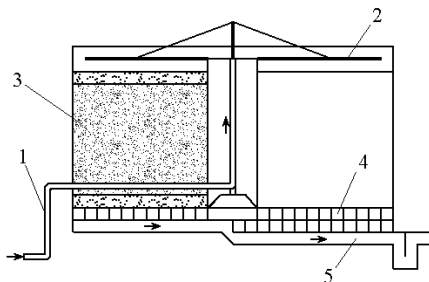


Рис.17.1. Высоконагружаемый биофильтр
1 - подача воды; 2 - реактивный ороситель; 3 - слой загрузки; 4 - дренаж; 5 - отводящий лоток

акций окисления загрязнений (г О₂/(м³ч)).

Промежуточное положение между аэротенками и биофильтрами занимают погрузные биофильтры и биотенки-биофильтры.

Погружные (дисковые) биофильтры представляют собой резервуар, в котором имеется вращающийся вал с насаженными на него дисками, попеременно контактирующими со сточной водой и воздухом. Размер дисков 0,5-3 м, расстояние между ними 10-20 мм, они могут быть металлическими, пластмассовыми и асбестоцементными, число дисков на валу от 20 до 200.

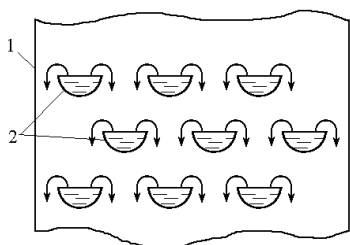


Рис.17.2. Биотенк-биофильтр
1 - корпус; 2 - элементы загрузки

Эти элементы орошаются сверху водой, которая наполняя их стекает через края вниз. На наружных поверхностях элементов образуется биопленка, внутри - биомасса, напоминающая активный ил.

Конструкция обеспечивает высокую производительность и эффективность очистки.

По принципу поступления воздуха в толщу аэрируемой загрузки биофильтры могут быть с естественной и принудительной аэрацией.

В пусковой период биологических фильтров на кусках загрузки выращивается биологическая пленка. Основным агентом этой пленки является микробное население. Микроорганизмы биопленки используют органические примеси сточных вод как источники питания и дыхания, при этом масса биопленки увеличивается. По мере увеличения толщины пленки происходит ее отмирание и смыв протекающей сточной водой. Очищенная в биофильтре вода вместе с частицами отмершей биопленки поступает во вторичный отстойник. Рециркуляцию биологически активного материала обычно не предусматривают, что обусловлено высокой удерживающей способностью сооружения массы биопленки.

При поступлении сточных вод с БПК_п ≥ 300 мг/л во избежание частого заиливания поверхности биофильтра предусматривается рециркуляция - возврат части очищенной воды для разбавления исходной сточной воды. Рециркуляция очищенной воды увеличивает содержание растворенного кислорода в смеси, поддерживается более равномерная гидравлическая нагрузка, выравнивается концентрация биопленки по высоте сооружения. Однако при этом возрастает потребность в объе-

мах отстойников, увеличивается расход энергии на перекачивание воды.

Распределение сточных вод по поверхности биофильтра производится стационарными разбрызгивающими оросителями (спринклерами) или вращающимися реактивными оросителями с циклической подачей воды в течение 5-10 минут.

Применение биофильтров ограничивается возможностью их заиливания, снижением окислительной мощности в процессе эксплуатации, появлением неприятных запахов, трудностью равномерного наращивания пленки.

17.4.3. Очистка в аэротенках

Аэробная биологическая очистка больших объемов сточных вод осуществляется в аэротенках - железобетонных аэрируемых сооружениях со свободно плавающим в объеме обрабатываемой воды активными илом, бионаселение которого использует загрязнения сточных вод для своей жизнедеятельности.

Аэротенки можно классифицировать по следующим признакам: 1) по структуре потока - аэротенки-вытеснители, аэротенки-смесители и аэротенки с рассредоточенным впуском сточной жидкости (промежуточного типа) (рис.17.3); 2) по способу регенерации активного ила - аэротенки с отдельно стоящими или совмещенными регенераторами ила; 3) по нагрузке на активный ил - высоконагружаемые (для неполной очистки), обычные и низконагружаемые (с продленной аэрацией); 4) по числу ступеней - одно-, двух- и многоступенчатые; 5) по режиму ввода сточных вод - проточные, полупроточные, с переменным рабочим уровнем, контактные; 6) по типу аэрации - с пневматической, механической, комбинированной гидродинамической или пневмомеханической; 7) по конструктивным признакам - прямоугольные, круглые, комбинированные, шахтные, фильтротенки, флототенки и др.

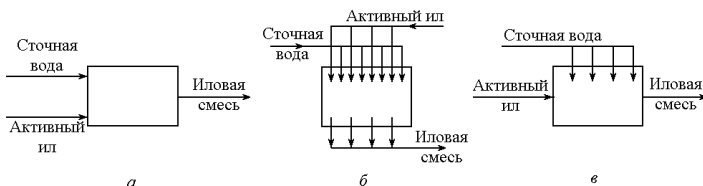


Рис. 17.3. Схемы аэротенков: а - аэротенк-вытеснитель; б - аэротенк-смеситель; в - аэротенк с рассредоточенной подачей воды

Аэротенки используются в чрезвычайно широком диапазоне расходов сточных вод от нескольких сот до миллионов кубометров в сутки.

В **аэротенках-смесителях** нагрузка на ил и скорость окисления загрязнений практически неизменны по длине сооружения. Они наиболее пригодны для очистки концентрированных (БПК_п до 1000 мг/л) производственных сточных вод при значительных колебаниях их расхода и концентрации загрязнений. В **аэротенках-вытеснителях** нагрузка загрязнений на ил и скорость их окисления изменяются от наибольших значений в начале сооружения до наименьших в его конце. Такие сооружения применяются в том случае, если обеспечивается достаточно легкая адаптация активного ила. В **аэротенках с рассредоточенной подачей воды** по его длине единичные нагрузки на ил уменьшаются и становятся равномерными. Такие сооружения используются для очистки смесей промышленных и городских сточных вод.

Работа аэротенка неразрывно связана с нормальной работой вторичного отстойника, из которого возвратный активный ил непрерывно перекачивается в аэротенк. Вместо вторичного отстойника для отделения ила от воды может быть использован флотатор.

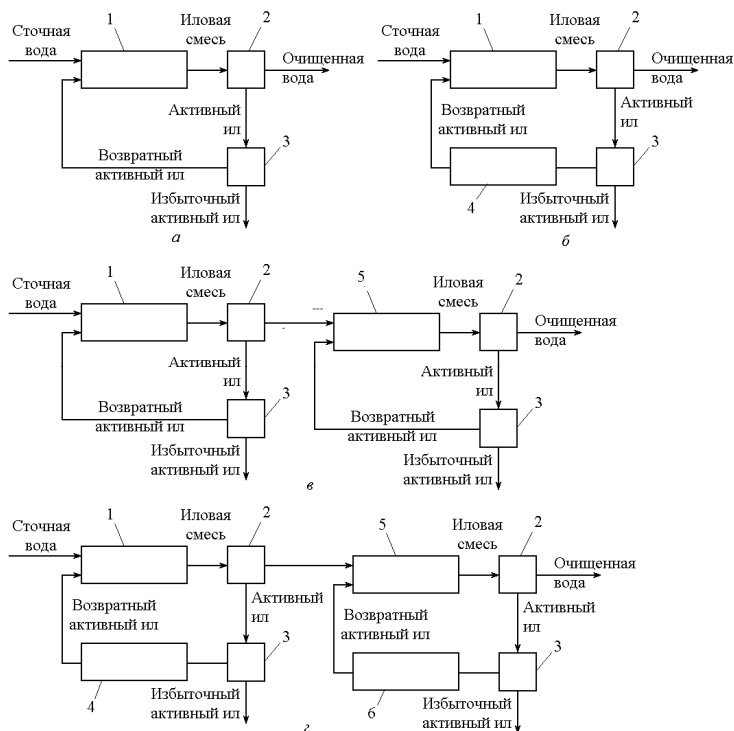


Рис.17.4. Основные технологические схемы очистки сточных вод в аэротенках: а - одноступенчатый аэротенк без регенерации; б - то же с регенерацией; в - двухступенчатый аэротенк без регенерации; г - то же с регенерацией

1 - аэротенки; 2 - вторичные отстойники; 3 - иловые насосные станции; 4 - регенераторы I ступени; 5 - аэротенки II ступени; 6 - регенератор II ступени

Основные технологические схемы очистки воды в аэротенках приведены на рис.17.4.

В одноступенчатой схеме без регенератора нельзя интенсифицировать процесс очистки стоков. При наличии регенератора в нем заканчиваются процессы окисления и ил приобретает первоначальные

свойства. Одноступенчатые схемы без регенерации ила применяют при $\text{БПК}_{\text{п}} \leq 150$ мг/л, с регенерацией - $\text{БПК}_{\text{п}} > 150$ мг/л. Двухступенчатая схема используется при высокой исходной концентрации органических загрязнений в воде, а также при наличии в воде веществ, скорость окисления которых резко различается. На первой ступени очистки $\text{БПК}_{\text{п}}$ сточных вод снижается на 50-70 %.

Для обеспечения нормального хода процесса биологического окисления в аэротенк необходимо непрерывно подавать воздух.

Система аэрации представляет собой комплекс сооружений и специального оборудования, обеспечивающего снабжение жидкости кислородом, поддержание ила во взвешенном состоянии и постоянное перемешивание сточной воды с илом. Для большинства типов аэротенков система аэрации обеспечивает одновременное выполнение этих функций. По способу диспергирования воздуха в воде на практике применяются следующие системы аэрации: пневматическая, механическая, пневмомеханическая и струйная. В нашей стране большее распространение получила пневматическая система аэрации.

При **механической аэрации** перемешивание осуществляется механическими устройствами (мешалками, турбинками, щетками и т.п.), которые обеспечивают дробление струй воздуха, вовлеченного непосредственно из атмосферы вращающимися частями аэратора (ротором). Наиболее широко в практике водоочистки распространены аэраторы поверхностного типа.

Пневматическую аэрацию, при которой воздух нагнетается в аэротенках под давлением (по магистральным и распределительным трубопроводам), подразделяют на три типа в зависимости от размера пузырьков воздуха: на мелкопузырьчатую (1-4 мм), среднепузырьчатую (5-10 мм), крупнопузырьчатую (более 10 мм). В качестве распределительного устройства для воздуха (диспергатора) в мелкопузырьчатой системе аэрации применяются диффузоры, изготовленные из пористых керамики, пластмассы, ткани в виде фильтросных пластин, трубок, куполов. Для получения среднепузырьчатой аэрации применяют перфорированные трубы, щелевые и другие устройства. Крупнопузырьчатая аэрация создается открытыми трубами, соплами и т.п. Наибольшее распространение получили фильтросные пластины и перфорированные трубы. Фильтросы размещают на дне аэротенка с одной или двух сторон и заделывают в железобетонные каналы или в металлические обоймы. Средний размер пор в фильтросах составляет 100 мкм. Пористые трубы удобнее для монтажа, их легче сменить. Фильтросы чувствительны к загрязнениям, требуют тщательной заделки,

оказывают большое сопротивление прохождению воздуха, однако хорошо перемешивают воду и насыщают ее кислородом.

Пневмомеханические аэраторы применяются в тех случаях, когда требуется интенсивное перемешивание и высокая окислительная мощность. В этих аэраторах сжатый воздух подается через аэрационное кольцо с большими отверстиями и разбивается на мелкие пузырьки находящейся над этим кольцом мешалкой. Это способствует увеличению степени использования кислорода и уменьшению энергозатрат.

Струйная (эжекторная) система аэрации основана на смешении и обмене энергией двух имеющих разное давление потоков, один из которых рабочий, с образованием смешанного потока с промежуточным давлением. При подаче с повышенной скоростью рабочей жидкости через сопло в камеру смешения обеспечивается разрежение, что вызывает подсос (эжекцию) атмосферного воздуха через специальный патрубкок. Компактная струя жидкости, соударяясь с воздушным потоком, диспергирует воздух, водовоздушная смесь плавно снижает свою скорость, а жидкость насыщается кислородом.

Современный аэротенк - это гибкое в технологическом отношении сооружение, представляющее собой железобетонный резервуар коридорного типа, оборудованный аэрационной системой. Рабочую глубину аэротенков принимают от 3 до 6 м, отношение ширины коридора к рабочей глубине от 1:1 до 2:1. Для аэротенков и регенераторов количество секций должно быть не менее двух; при производительности до 50 тыс.м³/сут назначается 4-6 секций, при большей производительности 8-10 секций, все они рабочие. Каждая секция состоит из 2-4 коридоров.

Типовой четырехкоридорный аэротенк с пневматической системой аэрации представлен на рис.17.5.

Аэротенки-вытеснители - длинные коридорные сооружения, в которых вода и активный ил подаются в начало сооружения, а иловая смесь отводится в конце его. При этом практически не происходит перемешивание поступающей воды с ранее поступившей. Такие аэротенки состоят из нескольких коридоров и могут быть со встроенным регенератором и без него. Длина таких аэротенков достигает 50-150 м и объем от 1,5 до 30 тыс.м³. В большой степени режиму вытеснения соответствуют конструкции **аэротенков ячеистого типа**. Они представляют собой прямоугольные в плане сооружения, разделенные на ряд отсеков поперечными перегородками. Смесь из первого отсека поступает во второй (снизу), из второго в третий переливается через перегородку (сверху) и т.д. В каждой ячейке устанавливается режим полного смешения, а сумма ряда последовательно расположенных смесителей

составляет практически идеальный вытеснитель. При этом предотвращается возвратное движение воды, отсутствует продольное перемешивание.

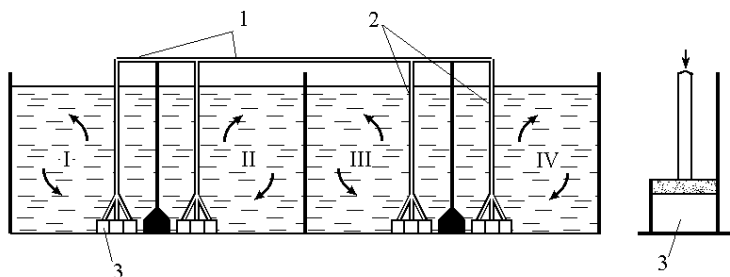


Рис.17.5. Типовой четырехкоридорный аэротенк
1 - воздуховоды; 2 - стояки; 3 - фильтросные каналы

Сточная вода и ил в **аэротенках-смесителях** подводится и отводится равномерно вдоль длинных сторон сооружения. Считается, что поступающая смесь очень быстро (в расчетах мгновенно) смешивается с содержимым всего аэротенка. Это позволяет равномерно распределять органические загрязнения и растворенный кислород и обеспечивать работу сооружения при постоянных условиях и высоких нагрузках. Ширина коридора аэротенка-смесителя составляет 3-9 м, число коридоров 2-4, длина до 150 м.

По сравнению с аэротенками-вытеснителями в аэротенках-смесителях высокая остаточная концентрация примесей в очищенной воде. Поэтому их целесообразно применять для очистки концентрированных сточных вод на первой ступени, а аэротенки-вытеснители - на второй ступени.

Аэротенки – смесители могут быть заблокированы со вторичными отстойниками и выполнены отдельно от них. **Аэротенки-отстойники** (аэроакселаторы) компактны, позволяют увеличить рециркуляцию иловой смеси без применения специальных насосных станций, улучшить кислородный режим отстойника и повысить дозу ила до 3-5 г/л, соответственно увеличив окислительную мощность.

Аэротенки промежуточного типа совмещают элементы аэротенков-вытеснителей и аэротенков-смесителей. К ним относятся аэротенки с рассредоточенной подачей воды и сосредоточенной подачей активного ила, а также каскад аэротенков-смесителей. В них создаются условия для более высокой средней концентрации активного ила, чем в

аэротенках-вытеснителях, и обеспечивается более высокое качество очистки, чем в аэротенках-смесителях. Выполняются они в виде двух- или четырехкоридорных сооружений. Капитальные затраты на строительство таких аэротенков снижаются не менее чем на 15 % по сравнению с рассмотренными выше, при этом сохраняется высокое качество очистки.

Окситенки предназначены для биохимической очистки сточных вод, где вместо воздуха применяется технический кислород. Благодаря этому создаются условия для повышения дозы активного ила (до 6-10 г/л), снижаются энергозатраты на аэрацию, увеличивается окислительная мощность (в 5-10 раз выше, чем у аэротенков), эффективность использования кислорода составляет 90-95 %.

Типовые схемы биохимической очистки включают, как правило, целый ряд установок по усреднению стоков, их механической очистки, собственно сооружения биологической очистки, устройства для приготовления и дозирования реагентов, доочистки сточных вод и обработки осадков. Схемы могут быть одноступенчатыми и многоступенчатыми.

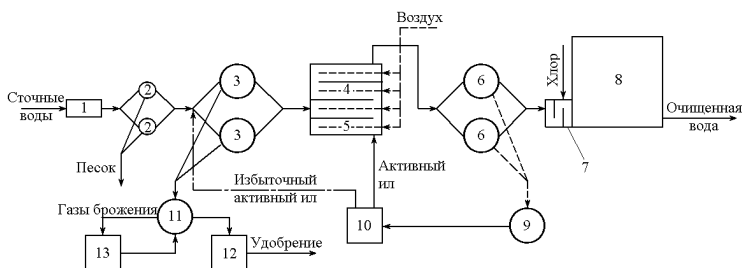


Рис.17.6. Схема совместной очистки производственных и бытовых сточных вод

1 - решетки; 2 - песколовки; 3 - первичные отстойники; 4 - аэротенк; 5 - регенератор; 6 - вторичные отстойники; 7 - смеситель; 8 - контактный резервуар; 9 - илоуплотнители; 10 - насосная станция; 11 - метантенки; 12 - площадки для обезвоживания сброженного осадка; 13 - котельная

На рис.17.6 приведена схема биохимической очистки бытовых и производственных сточных вод.

По приведенной схеме осуществляется совместная очистка промышленных и бытовых сточных вод. При такой очистке процесс протекает более устойчиво и полно, т.к. бытовые стоки содержат биогенные элементы, а также разбавляют производственные сточные воды. Сточные воды, предварительно очищенные на сооружениях механической очистки, направляются на биологическую очистку в аэротенках с

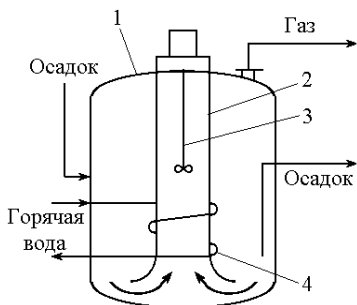
регенераторами. Выделенный во вторичных отстойниках активный ил делится на два потока: циркулирующий с помощью насосной станции перекачивается в регенератор, а затем в аэротенк, избыточный поступает на осветление в первичные отстойники. Очищенная вода хлорируется и направляется в водоем или возвращается в производство. Выделенный осадок обрабатывается в метантенках и обезвоживается на иловых площадках. Выделяющийся при сбраживании газ идет на сжигание в котельную.

17.5. АНАЭРОБНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

Для обезвреживания осадков сточных вод и предварительной очистки концентрированных сточных вод может использоваться процесс анаэробного сбраживания. В зависимости от конечного вида продукта различают следующие виды брожения: спиртовое, пропионово-кислое, молочнокислое, метановое и др. Конечными продуктами брожения являются спирты, кислоты, ацетон, газы брожения (CO_2 , H_2 , CH_4).

Для очистки сточных вод используют метановое брожение. Процесс этот сложен и состоит из многих стадий, в метановом брожении различают две фазы. В первой фазе брожения (кислой) расщепляются сложные органические вещества с образованием органических кислот, а также спиртов, аммиака, ацетона, H_2S , CO_2 , H_2 и др., в результате чего сточные воды подкисляются до $\text{pH}=5-6$. Затем под действием метановых бактерий (щелочная фаза) кислоты разрушаются с образованием CH_4 и CO_2 . Считается, что скорости превращения в обеих фазах одинаковы. В среднем степень распада органических соединений составляет 40 %.

Процессы метанового брожения осуществляют в метантенках - герметически закрытых резервуарах, оборудованных приспособлениями для ввода обрабатываемого и отвода сброженного осадка. Схема метантенка приведена на рис.17.7.



Процессы сбраживания ведут в мезофильных ($30-35\text{ }^\circ\text{C}$) и термофильных ($50-55\text{ }^\circ\text{C}$) условиях. В термофильных условиях разрушение ор-

Рис.17.7. Метантенк
1 - корпус; 2 - труба; 3 - мешалка;
4 - змеевик.

ганических соединений происходит более интенсивно. Метантенк представляет собой железобетонный резервуар с коническим дном, снабженный устройством для улавливания и отвода газа, а также оборудованный подогревателем и мешалкой. Применяются метантенки диаметром до 20 м и полезным объемом до 4000 м³.

Процесс брожения сточных вод ведут в две ступени. При этом часть осадка из второго метантенка возвращается в первый, где обеспечивается хорошее перемешивание. При сбраживании выделяются газы со средним содержанием CH₄ - 63-65 %, CO₂ - 32-34 %. Теплотворная способность газа 23 МДж/кг, он сжигается в топках паровых котлов. Полученный при этом пар используется для нагрева осадков в метантенках или для других целей.

17.6. ОБРАБОТКА ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

В процессе биохимической очистки в первичных и вторичных отстойниках образуются осадки, которые подлежат обработке и утилизации. В общем случае обработка осадков производственных сточных вод состоит из следующих стадий: уплотнение или сгущение, стабилизация, кондиционирование, обезвоживание, обезвреживание, ликвидация, обеззараживание, утилизация. Типовые процессы, применяемые для обработки осадков сточных вод, приведены на рис.17.8.

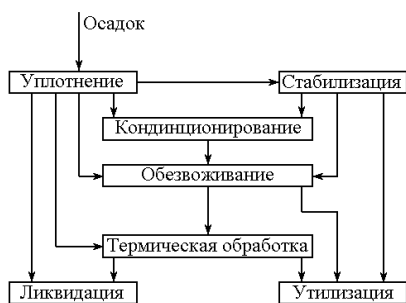


Рис.17.8. Схема процессов обработки осадков сточных вод

Осадки можно подразделить на три группы: в основном минерального состава, в основном органического состава и смешанные.

Как правило, осадки сточных вод представляют собой труднофильтруемые суспензии. Во вторичных отстойниках в осадке находится в основном избыточный активный ил, объем которого в 1,5-2 раза больше, чем объем осадка из первичного отстойника.

Переработка осадка начинается со стадии **уплотнения** (сгущения), которая связана с удалением свободной влаги и является необхо-

димой стадией всех технологических схем обработки осадков. При уплотнении в среднем удаляется 60 % свободной влаги и масса осадка сокращается в 2,5 раза. Для уплотнения осадка используют гравитационный, флотационный, центробежный и вибрационный методы, а также фильтрование или комбинации перечисленных методов.

Гравитационное уплотнение применяют для избыточного активного ила и сброженных осадков, оно отличается простотой и экономичностью. В качестве илоуплотнителей используют вертикальные или радиальные отстойники. Продолжительность уплотнения зависит от свойств осадка и составляет от 4 до 24 ч. Уплотненные осадки имеют влажность 85-97 %. Для интенсификации процесса используют коагулирование с хлорным железом, перемешивание стержневыми мешалками, совместное уплотнение различных видов осадков, нагревание до 80-90 °С.

Флотационный метод уплотнения осадков основан на прилипании частиц активного ила к пузырькам воздуха и всплывании вместе с ними на поверхность. Продолжительность процесса меньше, чем при гравитационном уплотнении, возможно регулировать процесс, изменяя подачу воздуха. Наибольшее распространение для уплотнения получила напорная флотация. Остальные методы уплотнения осадков применяются значительно реже.

Стабилизация осадков проводится для разрушения биологически разрушаемой части органического вещества на диоксид углерода, метан и воду. Процесс ведут в аэробных или анаэробных условиях. В анаэробных условиях сбраживание проводится в септиках, двухъярусных отстойниках, осветлителях-перегнивателях и метантенках. Септики и отстойники применяются только при небольших производительностях. Наиболее широкое распространение получили метантенки. Аэробная стабилизация заключается в продолжительном аэрировании ила в аэрационных сооружениях типа аэротенков-стабилизаторов. Этот процесс проще анаэробного сбраживания, отличается простотой, устойчивостью, взрывобезопасностью, малыми капитальными затратами. Недостаток - высокие энергетические затраты. В результате аэробной стабилизации происходит распад (окисление) основной части биоразлагаемых органических веществ до CO_2 , H_2O и NH_3 . Оставшиеся органические вещества теряют склонность к загниванию, т.е. стабилизируются.

Кондиционирование осадков заключается в изменении структуры и формы связи воды, благодаря чему осадок лучше обезвоживается, т.е. это процесс подготовки осадков к механическому обезвоживанию. Кондиционирование проводят реагентными и безреагентными метода-

ми. При реагентной обработке осадков происходит коагуляция - процесс агрегации тонкодисперсных и коллоидных частиц. При этом образуются крупные хлопья, изменяется форма связи влаги с осадком и улучшаются его водоотдающие свойства. В качестве коагулянтов используют соли железа и алюминия, а также известь. Вместе с коагулянтами применяют и флокулянты.

К безреагентным методам относится тепловая обработка, замораживание с последующим оттаиванием, электрокоагуляция и радиационное облучение. Более широко применяется тепловая обработка, проводимая в герметическом резервуаре типа автоклава. Процесс ведут при температуре 150-200 °С в течение 0,5-2 ч. Осадок после тепловой обработки быстро уплотняется, приобретает хорошие водоотдающие свойства, хорошо обезвоживается на вакуум-фильтрах.

Обезвоживание осадков осуществляется на иловых площадках и механическим способом. Иловые площадки представляют собой участки земли, окруженные земляными валами. Они занимают большие территории, процесс обезвоживания продолжителен, но они просты, имеют малые эксплуатационные затраты.

Механическое обезвоживание осадков производится на вакуум-фильтрах, фильтр-прессах, центрифугах, виброфильтрах. Чаще всего применяют фильтры различных конструкций и центрифуги. Из фильтров наибольшее распространение нашли вакуум-фильтры, на них можно обрабатывать практически любые виды осадков. Достоинством центрифугирования является простота, экономичность и управляемость процессом.

Термическая обработка осадков заключается в их сушке. В качестве сушильного агента применяют топочные газы, перегретый пар или горячий воздух, наиболее часто - дымовые газы при температуре 500-800 °С. Используют сушилки различных конструкций: барабанные, многоподовые, ленточные, с кипящим слоем, распылительные и др.

Технологическая схема переработки осадков состоит из комбинации различных методов переработки. Выбор технологической схемы является сложной инженерно-экономической и экологической задачей.

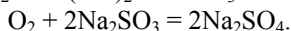
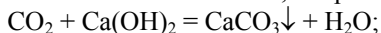
ГЛАВА 18. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ РАЗЛИЧНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

18.1. УДАЛЕНИЕ ИЗ ВОДЫ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ

Сточные воды многих производств загрязнены летучими неорганическими и органическими примесями, такими как сероводород H_2S , сероуглерод CS_2 , диоксид серы SO_2 , аммиак NH_3 , диоксид углерода CO_2 , метан CH_4 и др. Содержание их в сточных водах составляет обычно 0,1-1,0 г/л, многие из них являются ценными химическими продуктами. Эти газы относятся к агрессивным, они обуславливают либо усиливают коррозию металлов. Комплекс мероприятий, связанных с удалением из воды растворенных в ней газов, называется дегазацией воды. Существуют физические и химические методы дегазации.

К физическим относятся: аэрация, десорбция в токе инертного газа, нагревание воды, понижение давления (вакуумные дегазаторы).

Химические методы основаны на реакциях, в результате которых растворенные газы связываются химически, например:



Процесс десорбции - выделение растворенного газа из раствора - обусловлен более высоким парциальным давлением газа над сточной водой, чем в окружающей среде. Равновесное парциальное давление удаляемого газа P_A по закону Генри пропорционально содержанию растворенного газа в растворах X_A :

$$P_A = \varphi X_A,$$

где φ - коэффициент пропорциональности (коэффициент Генри).

Количество вещества M , перешедшего из жидкой фазы в газовую, определяется из основного уравнения массопередачи:

$$M = K_y F \Delta C_{cp},$$

где K_y - коэффициент массопередачи; F - поверхность контакта фаз; ΔC_{cp} - средняя движущая сила десорбции.

При пропускании инертного газа через сточную воду летучий компонент диффундирует в газовую фазу. Этот процесс на практике осуществляют путем естественной дегазации через открытую водную поверхность или искусственной дегазации в специальных дегазаторах.

Естественная десорбция происходит обычно в открытых отстойниках или прудах при длительном пребывании в них сточных вод. Эффективность такой десорбции не превышает 50-60 %, она зависит от температуры и влажности воздуха, скорости ветра, площади зеркала воды, глубины. Метод не нашел широкого применения из-за загрязнения воздуха, потери ценных веществ.

Десорбция летучих веществ в искусственных условиях проводится в токе инертного газа, выпариванием раствора или десорбцией под вакуумом. Часто эти методы комбинируют.

Десорбцию в токе инертного газа (азот, диоксид углерода, топочные дымовые газы и др.) широко применяют для удаления летучих примесей из сточных вод химических производств. Чаще всего десорбцию проводят в токе воздуха (аэрация), подаваемого вентиляторами, и осуществляют в колоннах (десорберах) насадочного, распылительного, барботажного типа. Наиболее интенсивно процесс протекает на тарельчатых колоннах в пенном режиме, а на насадочных - в режиме эмульгирования. Степень десорбции сточных вод зависит от конструкции десорбера и условий проведения процесса и колеблется от 80-85 % до 90-99 %. Более эффективны насадочные и тарельчатые аппараты. Степень удаления летучих веществ из сточных вод увеличивается с ростом температуры газожидкостной смеси и поверхности контакта фаз.

При десорбции нагреванием раствора в нижнюю часть десорбера (кипятильник) подается “глухой” пар. В кипятильнике вода частично испаряется, пары движутся снизу вверх навстречу жидкости. Таким образом, процесс протекает так же, как при десорбции острым паром, с тем отличием, что пар получают из самой десорбируемой сточной воды, а не вводят извне. Достоинством метода является получение летучих компонентов в концентрированном виде.

Для удаления растворенных газов из сточных вод может быть использована установка мгновенного вскипания. Установка состоит из подогревателя сточной воды и испарительной камеры. В закрытом подогревателе сточные воды нагреваются до 120 °С, а затем через редукционный клапан подаются в испарительную камеру, в которой происходит их мгновенное вскипание и дегазация. Образующаяся парогазовая смесь выводится из камеры. Десорбируемое из воды вещество можно регенерировать, направив его на адсорбцию.

Но не всегда летучие компоненты, извлекаемые из сточных вод отдувкой, могут быть утилизированы. Этому может препятствовать малое количество извлекаемого продукта, наличие трудно отделяемых примесей, отсутствие надежного метода извлечения из газовой фазы. В этих случаях целесообразно отправить отработанный газ после скруббера на установку для каталитического окисления. Хороший эффект достигается при пропускании смеси отработанного газа с воздухом при температуре 280-350 °С через слой катализатора (пирролизит, оксид хрома и др.). Большинство органических соединений в этом случае окисляется до CO_2 и H_2O .

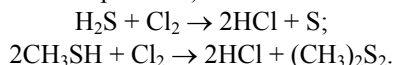
Для очистки воды от дурнопахнущих веществ, в том числе и некоторых газов (меркаптаны, амины, аммиак, сероводород, альдегиды, углеводороды) используют различные способы их дезодорации: аэра-

цию, хлорирование, ректификацию, дистилляцию, обработку дымовыми газами, окисление кислородом воздуха под давлением, озонирование, экстракцию, адсорбцию, микробиологическое окисление. При выборе метода учитывают его эффективность и экономическую целесообразность.

Наиболее эффективным считается метод аэрации, т.е. продувание воздуха через сточную воду. Для этого используют обычно колонные аппараты различных конструкций. Применяют насадочные колонны и колонны с разными типами тарелок - колпачковыми, сетчатыми, каскадными. Сточная вода растекается по насадке или тарелке в виде пленки и контактирует при этом с воздухом.

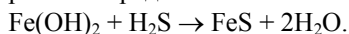
Эффект очистки достигает 85-90 % при расходе воздуха 12-15 м³/м³ сточной воды, при этом происходит также окисление загрязнений. Однако не все загрязнения удаляются методом аэрации.

Промышленное применение имеет хлорирование дурнопахнущих веществ сточных вод. Хлором окисляются серосодержащие соединения (сероводород, метилмеркаптан):



Очистку сточных вод от сероводорода можно проводить окислением кислородом воздуха при атмосферном давлении в присутствии катализатора (железная стружка, графитовые материалы и др.) в аэрационном бассейне, куда подают сжатый воздух. Большая часть сероводорода при этом окисляется до элементарной среды, а другая часть отдается воздухом и поступает на очистку в адсорбер с активированным углем.

Высокая степень очистки может быть достигнута жидкофазным окислением сернистых веществ кислородом воздуха под давлением в щелочной среде. Окисление сероводорода идет до тиосульфата и сульфата натрия. Сероводород из воды можно удалить гидроксидом железа в щелочной или нейтральной среде:



После отстаивания можно провести регенерацию образующихся сульфидов железа до гидроксидов и вновь использовать их для очистки воды от сероводорода.

Более эффективно удаление запахов из воды происходит при озонировании (или хлорировании) с дальнейшим пропусканием воды через слой активированного угля. Степень дезодорации при этом изменяется от 80 до 100 % и зависит от вида примесей и их концентрации. Доза озона при этом снижается по сравнению с просто озонированием.

18.2. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПАВ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) или детергенты находят широкое применение в промышленности и в быту в качестве моющих средств. Попадая со сточными водами в водоемы, они вызывают вспенивание, ухудшают органолептические свойства воды, нарушают процессы обмена кислорода, токсически действуя на фауну.

Моющие средства имеют вид порошков, жидкостей или паст и не создают нерастворяющихся осадков в жесткой воде. На две трети детергенты состоят из ПАВ, которые в подавляющем большинстве случаев представляют собой органические высокомолекулярные соединения. Молекулы их полярны и состоят из гидрофильной и гидрофобной частей. Гидрофобная часть молекулы всегда неполярна, обычно эта часть молекулы является алкильной или алкиларильной углеводородной группой. Гидрофильная часть молекулы полярна и представляет собой карбоксильную ($-\text{COOH}$), сульфатную ($-\text{SO}_4$), сульфонатную (RSO_3H) группы, а также группы ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) или содержащие азот, фосфор и др.

В зависимости от природы и структуры гидрофильной части молекул ПАВ делятся на классы: анионоактивные, катионоактивные, амфотерные (амфолитные) и неионогенные. Принадлежность ПАВ к одному из перечисленных классов определяется зарядом ионизированной части молекул.

Детергенты широко применяются в текстильной промышленности при обработке хлопчатобумажных и шерстяных тканей, в производстве искусственного волокна. Их используют при обработке мехов, в процессе обезжиривания металлов перед нанесением покрытий (эмалей), для изготовления искусственного каучука, красок и т.д.

ПАВ используются также в коксохимическом производстве, в технологических процессах нефтяной промышленности, на предприятиях черной и цветной металлургии, при обогащении и флотации цветных и железных руд.

В присутствии солей молекулы детергентов способны образовывать мицеллы, от этого зависит их моющий эффект. Механические загрязнения, масла и другие примеси, имеющиеся в растворе, вовлекаются внутрь мицеллы, что и определяет моющий эффект ПАВ. Практически все растворы ПАВ обладают способностью в определенных условиях создавать пену. Практика работы существующих очистных сооружений свидетельствует о неблагоприятном влиянии ПАВ, особенно

синтетических, на качество очистки сточных вод. Большинство ПАВ практически не окисляются биохимическим путем, снижают окисляемость биологических очистных сооружений, тормозят развитие активного ила, замедляют процессы нитрификации. Пенообразование отрицательно сказывается и на других процессах очистки сточных вод: выпаривании, ионном обмене, электродиализе, коагуляции и др. При осаждении эффект очистки уменьшается на 7-10 %.

Попадая в водоемы, ПАВ нарушает их санитарный режим: истощается запас растворенного в воде кислорода, повышается концентрация нефтепродуктов за счет эмульгирования последних в поверхностных пленках мицелл. ПАВ оказывает токсическое действие на животных и обитателей водоемов. В основу ПДК для детергентов положен не токсический эффект, а пенообразующая способность, изменяющая санитарный режим водоема. Величины ПДК колеблются в очень широком диапазоне от тысячных долей мг/л до нескольких мг/л в зависимости от вида ПАВ и категории водопользования.

Удаление ПАВ из сточных вод можно производить различными методами: механическими, физико-химическими, химическими, тепловыми, электрохимическими и биохимическими.

Механические методы предусматривают ликвидацию пены, образовавшейся из ПАВ и пузырьков воздуха, с помощью брызгальных устройств (душирование), лопасных колес, вращающихся перпендикулярно к течению потока и как бы вмещающих, вдавливающих пену в жидкость; специальных масел, покрывающих поверхность воды и препятствующих образованию пены. Но механические методы, подавляя или ликвидируя образовавшуюся пену, не удаляют ПАВ из воды.

Для извлечения ПАВ из воды наиболее подходящими являются физико-химические методы. Среди них сорбция активированными углями, различными неорганическими осадками (гидроксидами алюминия и железа), ионообменными смолами; пенное фракционирование (флотация воздухом или другими газами). Для извлечения ПАВ из воды изучались обратный осмос и экстракция; термические методы - упаривание, вымораживание, мокрое сжигание. Полного разрушения ПАВ можно добиться озонированием и радиационно-химическим окислением. Выбору метода очистки должно предшествовать определение природы ПАВ и их состояние в водной фазе (ионное, молекулярное, мицеллярное), возможность взаимодействия с компонентами сточных вод.

Сточные воды с ПАВ нельзя очистить каким-нибудь одним способом (за исключением выпаривания или полного окисления подходя-

щим окислителем); обычно используется комбинированная обработка группой методов, чередующихся в определенном порядке.

Наиболее эффективными способами очистки от ПАВ являются физико-химические. Для них значительно меньше капитальные затраты по сравнению с биохимическими методами, и к тому же последние пригодны для очистки далеко не всех видов ПАВ, некоторые из них практически не подвергаются биохимическому окислению. Из физико-химических методов наиболее известны различные виды флотации. Для очистки сточных вод металлургических производств, содержащих ПАВ, используется механическая флотация с добавлением в качестве флотационных реагентов серной кислоты, отработанных травильных растворов, известкового молока. Степень очистки составляет 98,4-99,0 %. Весьма эффективен метод коагуляции с применением в качестве коагулянта солей цинка. Совместное применение коагуляции и сорбции на активном угле обеспечивает почти полное изъятие ПАВ из воды.

Сточные воды производств легкой промышленности рекомендуют очищать электрохимическим методом - флотации-коагуляции. По сравнению с существующими методами химического коагулирования он имеет ряд преимуществ: более высокая степень очистки, отсутствие реагентов, меньший объем и площадь сооружений (в 2-3 раза по сравнению с реагентным), возможность полной автоматизации, меньший объем и влажность шлами.

Для катионо- и анионоактивных ПАВ можно использовать ионный обмен с предварительной очисткой коагуляцией и фильтрованием. Рекомендуемая технологическая схема глубокой очистки от ПАВ включает коагулирование сернокислым алюминием, отстаивание, фильтрование на песчаных фильтрах, сорбцию на угольных фильтрах.

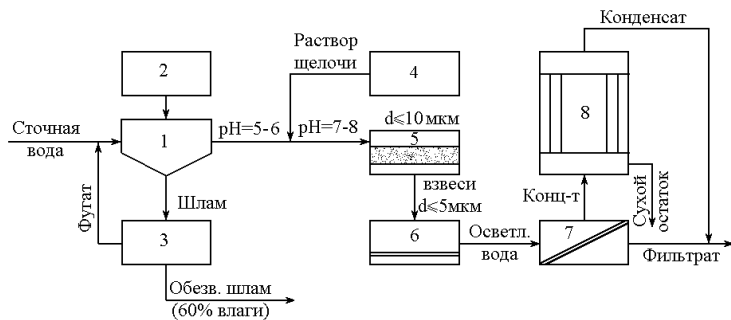


Рис.18.1. Станция комплексной очистки сточных вод предприятий легкой и химической промышленности от ПАВ и красителей
 1 - отстойник; 2 - реагентная установка для приготовления растворов коагулянта и флокулянта, 3 - центрифуга; 4 - узел приготовления щелочного раствора; 5 - зернистые фильтры; 6 - микрофильтры; 7 - обратно-осмотическая установка; 8 - выпарной аппарат

Уменьшение загрязненности водоемов ПАВ может быть достигнуто также за счет производства таких моющих средств, которые легко поддаются биохимическому окислению (биологически мягкие ПАВ). Для биохимической очистки от ПАВ применяют аэротенки промежуточного типа с механической аэрацией и высокой рабочей дозой активного ила.

Весьма перспективно использование мембранных методов (обратного осмоса) в сочетании с механическими (отстаивание, центрифугирование, фильтрование), физико-химическими (коагуляция и флокуляция) и выпариванием. Схема станции очистки, сочетающая вышеперечисленные методы, разработанная АО “Полимерсинтез”, приведена на рис.18.1.

18.3. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ

Минеральные или нефтяные масла представляют собой жидкие смеси высококипящих углеводородов (300-600 °С), главным образом, алкилнафтоновых и алкилароматических, получаемых переработкой нефти. По способу производства делятся на дистиллатные, остаточные и компаудированные, получаемые соответственно дистилляцией нефти, удалением нежелательных компонентов из гудронов и смешением дистиллатных и остаточных. По областям применения эти же масла подразделяются на смазочные, электроизоляционные и консервационные. Для придания необходимых свойств в нефтяные масла часто входят присадки. На основе нефтяных масел получают пластичные и технологические смазки, специальные жидкости, например, смазочно-охлаждающие, гидравлические.

Минеральные масла попадают в сточные воды предприятий машиностроительной промышленности в механосборочном производстве при механической обработке деталей с применением смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), а также при обезжиривании и мойке поверхностей деталей и узлов в окрасочном, гальваническом и механосборочном производствах, где используются моющие и обезжиривающие растворы. СОЖ, охлаждая и смазывая оборудование, находятся в технологическом замкнутом цикле. Постепенно СОЖ загрязняются взвешенными веществами, минеральными солями и приобретают неприятный запах вследствие развития в них сульфатредуцирующих анаэробных бактерий. СОЖ заменяют свежими по истечении срока их службы, который изменяется от 3-7 до 30 дней и более.

Маслосодержащие сточные воды машиностроительных предприятий можно разделить на две группы: 1) отработанные моющие и обезжиривающие растворы, содержащие до 7 г/л эмульгированных масел; 2) отработанные СОЖ с концентрацией эмульгированных масел 10-16 г/л. Оба этих потока сточных вод представляют собой эмульсию типа масло-вода, но отличаются по химическому составу, степени дисперсности примесей. Наиболее тонко диспергированы частицы масла в сточных водах, содержащих СОЖ, в то время, как моющие и обезжиривающие растворы содержат более крупные частицы. При перекачивании сточных вод насосами происходит дополнительное диспергирование частиц масла и образование более тонкой и более устойчивой эмульсии. Поэтому целесообразно оба потока подвергать очистке отдельно, так как отработанные СОЖ требуют более сложной очистки, а очистка моечных растворов должна обеспечивать удаление из них только масла без изменения ионного состава воды, что позволяет вернуть их в процесс мойки и обезжиривания. В последнем случае могут быть использованы широко применяемые для очистки маслосодержащих сточных вод реагентные методы.

Для очистки моющих и обезжиривающих растворов применяют трехступенчатую очистку. На I ступени сточные воды проходят отстойник-нефтеловушку, где очищаются от неэмульгированных масел и взвешенных веществ; на II - электрокоагулятор-электрофлотатор, в котором происходит разрушение эмульсий и выделение масел. Концентрация масел снижается до 50 мг/л, взвешенных веществ до 20 мг/л. На III ступени очистки сточные воды проходят фильтры, после чего содержание масел не превышает 20 мг/л и вода может быть возвращена в производство. В качестве фильтрующего материала можно использовать древесную стружку, которая по мере загрязнения сжигается.

Однако такая очистка имеет и свои недостатки. Образуется большое количество плохо обезвоживаемого осадка и возникает проблема его утилизации, исключается возможность регенерации масел. Поэтому продолжается поиск более простых и эффективных сооружений. Разработан маслоотделитель, обеспечивающий постепенное постадийное удаление частиц различной степени дисперсности. Моющие и обезжиривающие растворы с содержанием масла до 20 мг/л после корректировки состава возвращаются на повторное использование, а отделенные масла частично регенерируют, а частично подвергают термической утилизации. Для разрушения отработанных СОЖ обычно применяют реагентные методы, что значительно увеличивает минерализацию осветленной воды.

При проектировании замкнутых систем водоснабжения необходима как разработка эффективных методов стабилизационной обработки эмульсий, увеличивающих срок их годности, так и разработка способов регенерации или переработки отработанных СОЖ. Для разрушения отработанных СОЖ наиболее целесообразно применение метода электрокоагуляции или комбинированного реагентноэлектрокоагуляционного метода, обеспечивающего возможность повторного использования осветленной воды. Деструктивную очистку отработанных СОЖ следует рассматривать как временную меру, применяемую до разработки рациональных способов их регенерации или переработки.

Отработавшие смазочно-охлаждающие жидкости подвергаются локальной очистке с помощью реагентно-флотационного, реагентно-сепарационного, электрокоагуляционного и гиперфилтратационного (обратный осмос) методов.

Реагентно-флотационный метод используется с добавлением в количестве 1-3 г/л сернокислого алюминия. Отработавшие эмульсии после предварительного отстаивания, удаления осадка и свободных масел подают во флотационные камеры флотатора, где происходит разрушение и выделение эмульгированных масел в пену, которую удаляют. Содержание масел в стоках после такой очистки обычно составляет до 100 мг/л. Снижение их концентрации до 20-25 мг/л может быть достигнуто многократной напорной флотацией.

В процессе реагентно-сепарационного метода (центрифугирования) разрушение эмульсии происходит в результате центробежного разделения частиц с различной плотностью. Перед сепарацией в эмульсию следует добавлять серную кислоту. Концентрация масел в очищенном стоке составляет 25-50 мг/л.

Электрокоагуляционный метод применим для разрушения как отработанных эмульсий, содержащих эмульсолы, так и более стойких эмульсий. Такую очистку целесообразно производить в электролизерах с применением алюминиевых электродов по следующей схеме: предварительное отстаивание и усреднение стока - удаление осадка и свободных масел - подкисление до $\text{pH}=5-6$ - обработка в электролизере с удалением пены - отстаивание - фильтрование. При очистке по такой схеме остаточное содержание масел в стоке составляет 15-20 мг/л.

При очистке обратным осмосом эмульсия предварительно подвергается отстаиванию и фильтрованию; остаточное содержание масел в очищенной воде 15-20 мг/л, а в полученных концентратах - 150-500 г/л. Этим методом можно разрушать стойкие эмульсии.

Предложен ультрафилтратационно-флокуляционный способ рекуперации СОЖ. Используются динамические мембраны, образуемые на

пористых керамических подложках. Для разделения образующегося в процессе ультрафильтрации отработанных СОЖ масляного концентрата целесообразно применение метода флокуляции с использованием флокулянта ВПК-402. Технологическая схема (рис.18.2) включает двухступенчатую ультрафильтрационную установку, обработку флокулянтном и отделение образующегося масляного концентрата центрифугированием (сепарацией). Таким образом создается безотходная технология разделения отработанных СОЖ.

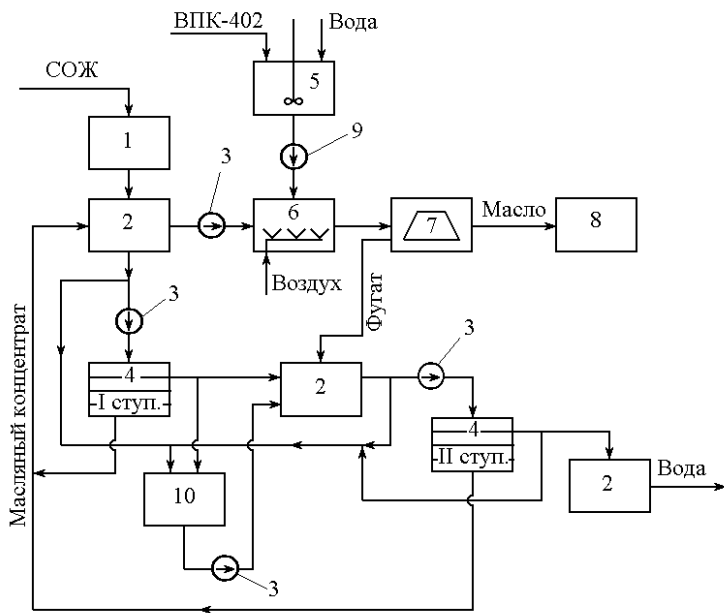


Рис.18.2. Технологическая схема разделения отработанных СОЖ

1 - сетчатый фильтр; 2 - емкости; 3 - насосы; 4 - трубчатые ультрафильтры; 5 - бак рабочего раствора; 6 - контактный чан; 7 - сепаратор; 8 - маслосборник; 9 - дозатор; 10 - бак промывных вод

Доочистку сточных вод от СОЖ нередко осуществляют фильтрацией через пенополистирольную загрузку на напорных сверхскоростных фильтрах.

18.4. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Нефть является сырьем для получения моторных топлив и масел, а также для синтеза большого числа продуктов - полимерных материалов, пластических масс, синтетических спиртов, химических волокон и др. В зависимости от качества исходной нефти, глубины ее переработки, применяемых катализаторов, а также номенклатуры получаемых товарных продуктов нефтеперерабатывающие заводы делятся на топливные, топливно-масляные и топливно-нефтехимические. Основные технологические процессы переработки нефти независимо от профиля завода включают: подготовку нефти, ее обезвоживание и обессоливание, атмосферную и вакуумную перегонку; деструктивную переработку (крекинг, гидрогенизацию, изомеризацию); очистку светлых продуктов, получение и очистку масел и др. Во всех этих процессах образуются сточные воды различного состава. Кроме нефтепродуктов и взвешенных веществ в стоках содержатся фенолы, хлориды, ПАВ, сульфиды, бензол, толуол и др. Кроме того, сточные воды возникают на отдельных установках нефтехимических производств, на насосных станциях, в резервуарных парках, на нефтеналивных установках, их пополняют ливневые стоки с территории и стоки от мытья производственных площадок. ПДК нефтепродуктов для рыбохозяйственных водоемов 0,05 мг/л.

Нефтепродукты могут находиться в воде в различных состояниях - легкоотделимом (нерастворимом), трудноотделимом (коллоидном) и растворенном виде. В большинстве случаев содержится нефть всех трех состояний и применить один вид очистки для них не представляется возможным.

В основу схемы водоотведения нефтеперерабатывающего завода без сброса сточных вод в водоем заложены следующие принципиальные решения: локальная очистка наиболее загрязненных сточных вод (сульфидсодержащие технологические конденсаты, сернистощелочные с тетраэтилсвинцом, стоки от гидрорезки кокса и др.); группировка сточных вод по системам водоотведения (первой и второй) с учетом специфики загрязнений; раздельная очистка сточных вод по системам водоотведения и их повторное использование.

В первую систему водоотведения поступают производственно-дождевые загрязненные нефтепродуктами воды, содержащие не более 2 г/л минеральных солей, около 3 г/л нефтепродуктов и 100-300 мг/л взвешенных веществ, которые после механической, одноступенчатой

биологической очистки и доочистки на фильтрах возвращаются для подпитки систем оборотного водоснабжения.

Во вторую систему отводятся эмульсионно-минерализованные сточные воды, содержащие около 5 г/л нефтепродуктов и 0,3-0,5 г/л взвешенных веществ, которые проходят механическую и физико-химическую очистку, после чего направляются на установку термического обезвреживания соледержащих сточных вод. Конденсат возвращается в производство, а полученная соль подлежит утилизации.

На нефтеперерабатывающих заводах общепринятая схема включает три стадии очистки: 1) механическая очистка от жидких и твердых грубодисперсных примесей; 2) физико-химическая очистка от коллоидных частиц, обезвреживание сернисто-щелочных вод и стоков электрообессоливающих установок (ЭЛОУ); 3) биологическая очистка от растворенных примесей. Кроме того производится доочистка биологически очищенных сточных вод. На некоторых заводах для очистки от растворенных примесей используют сорбционный метод.

Количество воды в системах оборотного водоснабжения нефтеперерабатывающих заводов превышает количество сточных вод в 10-20 раз. В оборотных водах допускается содержание 25-30 мг/л нефтепродуктов, 25 мг/л взвешенных веществ.

Очистные сооружения от нефтепродуктов громоздки, занимают большие земельные площади и требуют значительных капиталовложений.

Из сооружений механической очистки прежде всего применяются песколовки. В них улавливаются минеральные примеси размером 0,15-0,2 мм и выделяется около 25 % нефтепродуктов, содержащихся в сточных водах. Для сбора нефти в песколовках смонтированы трубы-качалки.

Очистка воды в нефтеловушках продолжается около 2 ч, после них вода содержит от 50 до 200 мг/л нефтепродуктов. Для доочистки сточных вод после нефтеловушек применяют пруды дополнительного отстоя или радиальные отстойники, оборудованные устройствами для сбора нефтепродуктов.

Рекомендуется применять тонкослойные полочные нефтеловушки. Пластины изготовляют из стали или пластмассы, собирают из них отдельные блоки, смонтировав пластины под углом 45°, на расстоянии 100 мм. Пластины могут быть плоскими или гофрированными. Применение таких нефтеловушек позволяет снизить содержание нефтепродуктов в сточной воде до 15-25 мг/л.

Доведение количества нефтепродуктов в сточных водах до 20-30 мг/л обеспечивается в песчаных фильтрах. Высота слоя загрузки 1-

1,2 м, фильтрование производится со скоростью от 5 до 15 м/ч снизу вверх. Для механической очистки перспективно применение гидроциклонов.

Однако дальнейшее снижение содержания нефтепродуктов возможно с помощью физико-химических и биологических методов. Одним из них является коагуляция. В качестве коагулянтов применяют в основном соли алюминия и железа, для поддержания определенного значения рН используют известковое молоко. Для повышения эффективности очистки добавляют флокулянты: активную кремневую кислоту или полиакриламид. В качестве коагулянтов предложено также использовать отходы производства диоксида титана.

Применяются установки реагентной флотации с использованием в качестве коагулянтов и флокулянтов $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, ПАА. Вместо минеральных коагулянтов предложено использовать катионные органические полиэлектролиты. Флотация напорная, с эжектированием воздуха во всасывающую трубу насоса.

Эффективное выделение нефтепродуктов может обеспечить метод электрофлотационной очистки. При наложении электрического поля нефтепродукты перемещаются к аноду. Выделяющиеся в процессе электролиза пузырьки газа флотируют частицы нефтепродуктов на поверхность жидкости. Электроды изготовляют растворимыми из алюминия и железа, процесс интенсифицируется при использовании коагулянтов. На очистку 1 м^3 воды расходуется 0,15 кВт·ч электроэнергии, остаточное содержание нефтепродуктов 2-10 мг/л.

Для очистки сточных вод от нефтепродуктов может быть с успехом применен метод окисления озоном. Продолжительность окисления 10 мин, содержание нефтепродуктов при этом снижается с 30 до 2 мг/л.

За рубежом имеется тенденция к замене громоздких биологических очистных сооружений адсорбционными установками. Сточные воды перед подачей на адсорбцию должны содержать не более 20 мг/л нефтепродуктов и не более 60 мг/л механических примесей. В Японии предложено для этой цели использовать сорбент, получаемый из нефтяного пека. Затраты на строительство таких сооружений на 20 % ниже, чем биологических.

Наиболее трудную техническую проблему приходится решать при очистке нефтесодержащих сточных вод с большим солесодержанием. Перед повторным использованием их подвергают термическому обессоливанию упариванием под вакуумом и давлением. Метод дорог, для его применения требуется изготовление аппаратуры из металлов высоких марок. Исследования, проведенные в Японии и США, показали, что более оптимальным для этих целей является процесс обратного

18.5. УДАЛЕНИЕ ИЗ ВОДЫ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА И ФОСФОРА

18.5.1. Очистка от азотсодержащих веществ

Соединения азота находятся в сточных водах предприятий азотной, химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей, резиновой и др. отраслей промышленности. Содержание азота в сточных водах может колебаться в значительных пределах. Он может находиться в воде в виде нитритов, нитратов, солей аммония, азотсодержащих органических соединений.

Для очистки сточных вод от азота могут быть использованы физико-химические (отдувка аммиака, ионный обмен, адсорбция активным углем с предварительным хлорированием, электролиз, деминерализация - обратный осмос, электродиализ, дистилляция, экстракция), химические (озонирование, восстановление) и биологические (нитрификация и денитрификация) методы. Отдувка аммиака, ионный обмен, нитри- и денитрификация применяются в практике локальной очистки и доочистки сточных вод, остальные методы используются в широком диапазоне концентраций азота.

Для правильного выбора метода очистки необходимо знать форму соединений азота (аммонийный, общий, нитратный, нитритный) и их количество.

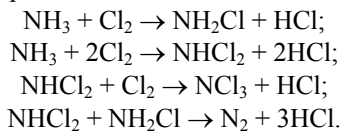
Азот в виде аммиака и солей аммония присутствует в сточных водах производства аммиака, карбамида, аммиачной селитры. ПДК_в на соединения аммония колеблется от 5 мг/л для хлорнокислого аммония до 0,1 мг/л для роданистого аммония. Имеются сведения о влиянии NH₃ на рыб при концентрации его в водоеме 0,006-0,008 мг/л.

Аммиак можно извлечь из воды отдувкой воздухом при pH=10-11,5. Эффективность удаления NH₃ зависит от температуры воды; растворимость его увеличивается при понижении температуры, поэтому зимой удаляется 30-50 % NH₃, летом до 98 %. Для отдувки воду подщелачивают, например, известью и подают ее на сооружения типа градирен, которые могут быть заполнены насадкой. Воздух с аммиаком пропускается через раствор серной кислоты с целью получения 10 % раствора сульфата аммония или поглощают водой для получения аммиачной воды, используемой в качестве удобрений. При этом аммиак не загрязняет атмосферы.

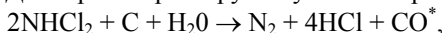
Эффективен для удаления аммиака метод ионного обмена. Для этого могут быть использованы: вофатит, цеолит, из отечественных катионитов КУ-2. При содержании аммиака в исходной воде 0,2-1,0 г/л

катионит КУ-2 полностью очищает воду. Регенерацию катионита обеспечивает 10 % раствор серной кислоты.

Для удаления аммиака используют процесс адсорбции-хлорирования. Сначала сточную воду с аммиаком хлорируют, при этом в зависимости от условий образуется моно- или дихлорамин, треххлористый или молекулярный азот:



Так как все соединения хлора с аммиаком токсичны, необходимо провести сорбцию хлора и хлораминнов активным углем, фильтруя воду через слой угля. Дихлорамин реагирует с углем с образованием азота:



где CO^* - поверхностные оксиды на угле.

Для удаления аммонийного азота целесообразно применять природный ионообменный материал - клиноптилолит, относящийся к классу цеолитов. Перед подачей воды на клиноптилолитовые фильтры из нее удаляют взвешенные вещества. Эффект очистки 90-97 %. Для регенерации используют 5-10 % раствор хлористого натрия, после чего загрузку отмывают водой. Выделяющийся из раствора аммиак (при регенерации раствора отдувкой аммиака в щелочной среде) поглощают серной кислотой; образующийся при этом сульфат аммония может быть использован в качестве удобрения. Для удаления азотсодержащих органических соединений применяют различные виды перегонки, экстракцию, адсорбцию. Азеотропную дистилляцию используют для выделения анилина из анилиновой воды при содержании его в воде около 4 масс.%. Более 95 % анилина отделяется в виде гетероазеотропной смеси, органический анилиновый слой подвергают затем вакуум-ректификации с получением безводного анилина.

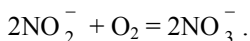
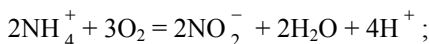
Один из широко применяющихся методов очистки азотсодержащих органических соединений - экстракция. При правильном выборе экстрагентов с высоким коэффициентом распределения можно извлечь до 99-99,5 % целевых продуктов. Бутилацетатом удаляют из сточных вод капролактан, бензолом-нитробензол; нитробензол, в свою очередь, применяют для экстракции анилина.

В значительных масштабах для извлечения органических азотсодержащих веществ из сточных вод используют адсорбцию на активированном угле. Адсорбент подвергают термической деструктивной регенерации при температуре 800-1000 °С. Такая очистка эффективна практически для всех азотсодержащих органических соединений.

18.5.2. Нитрификация и денитрификация

Для удаления из воды азота, находящегося в сточных водах в виде свободного аммиака, солей аммония и нитритов можно использовать восстановление нитратов до молекулярного азота биологическим способом (денитрификация). Предварительно необходимо окислить аммонийный азот в нитриты и нитраты (нитрификация).

Нитрификация - процесс окисления кислородом воздуха аммонийного азота до нитритов и нитратов, осуществляемый нитрифицирующими микроорганизмами. На первой стадии процесса нитрификации аммоний окисляется до нитритов, на второй стадии нитриты окисляются до нитратов:



Оптимальная величина pH нитрификации 6-9.

Денитрификация - процесс восстановления нитритов и нитратов до свободного азота, который выделяется в атмосферу. Процесс может быть реализован при наличии в воде определенного количества органического субстрата, окисляемого сапрофитными микроорганизмами до CO_2 и H_2O за счет кислорода азотсодержащих соединений. При денитрификации обеспечивается очистка сточных вод одновременно от биологически окисляемых органических соединений и от соединений азота (NO_2^- и NO_3^-) оптимальная pH среды 7-7,5. Общая схема денитрификации: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$.

В качестве органического субстрата могут быть использованы любые биологически окисляемые органические соединения (углеводы, спирты, органические кислоты, продукты распада белков и т.д.). Необходимое соотношение величины БПК в сточных водах к нитратному азоту примерно равно 4:1. Процесс денитрификации может быть осуществлен и без органического субстрата путем автотрофной денитрификации восстановленных форм соединений серы. Автотрофная денитрификация обусловлена присутствием специфических бактерий, которые могут окислять различные соединения, содержащие восстановленные формы серы (S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S , SO_3^{2-} , $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) и одновременно восстанавливают нитраты до газообразного азота. Для образования клеточного вещества в этом случае используется неорганический углерод.

Для процессов нитрификации и денитрификации могут применяться традиционные сооружения биохимической очистки - аэротенки и биофильтры. В зависимости от вида сооружений различают одно-, двух- и трехстадийные схемы. При одностадийной схеме устраивают аэротенки продленной аэрации, одна секция в которых выделяется для восстановления азота нитратов до газообразного азота. При двухстадийной схеме возможно использовать аэротенк с продленной аэрацией или контактный стабилизатор, в обоих случаях с изолированным денитрификатором.

При трехстадийной схеме обработка разделяется на три ступени: аэрация, нитрификация и денитрификация с использованием системы трех иловых культур. Для каждой стадии процесса - аэрации, нитрификации и денитрификации имеется свой аэротенк, отстойник, система возврата активного ила.

Процессы нитри- и денитрификации могут проходить и в естественных условиях в биологических прудах. Они работают наиболее эффективно в южных районах в летнее время.

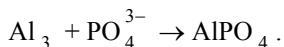
18.5.3. Очистка от фосфорных соединений

Соединения фосфора попадают в сточные воды при производстве суперфосфата, экстракционной фосфорной кислоты, термической фосфорной кислоты, фосфора и др. Основным источником фосфора в производственных сточных водах являются синтетические ПАВ. В сточных водах фосфор встречается в виде ортофосфатов, полифосфатов и фторсодержащих органических соединений. ПДК_в для соединений фосфора колеблется в очень широких пределах, для фосфорорганических соединений (инсектицидов) она составляет от 0,001-0,4 мг/л.

Часто в сточных водах химических производств одновременно присутствуют соединения азота и фосфора. Являясь биогенными элементами, в случае превышения предельно допустимых концентраций, они могут вызвать эвтрофикацию (бурное развитие водорослей) водоемов или биологическое обрастание в системах оборотного водоснабжения.

Стоимость очистки от соединений азота значительно выше, чем от соединений фосфора. Поэтому при сбросе воды в водоем целесообразно удалять из нее соединения фосфора, вследствие чего нарушается естественный баланс между углеродом, азотом и фосфором, что предотвращает эвтрофикацию. При концентрации фосфора в воде водоема менее 0,001 мг/л эвтрофикация не наблюдается.

Для извлечения из воды фосфора могут быть использованы механические, физико-химические, химические и биологические методы, а также их комбинации. Методом механической очистки можно удалить фосфор, находящийся в воде в виде суспендированных частиц. Фосфорсодержащие частицы шлама отделяются от сточной воды в отстойниках различных конструкций, а также гидроциклонах. Наибольшее распространение получил реагентный метод очистки от ортофосфатов путем выделения их в виде нерастворимых солей кальция, железа, алюминия, например:



На практике требуются дозы реагентов, превышающие стехиометрические.

В зависимости от требуемой степени очистки сточных вод от ортофосфатов на разных ступенях могут быть приняты различные дозы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Для осаждения фосфора можно также использовать соли двух- и трехвалентного железа, необходимая доза которых превышает стехиометрическую в 1,3-1,5 раза. В качестве реагентов можно применять отработанные травильные растворы, при этом необходимо добавлять известь или едкий натр для создания оптимального значения pH среды.

Для разных по составу сточных вод необходимо проводить пробную коагуляцию для уточнения дозы реагента, который выполняет две функции - химическое осаждение фосфора и удаление коллоидов всех видов из воды в результате коагуляции. Процесс очистки улучшает добавление флокулянтов, например, ПАА, его доза составляет 0,5-1,0 мг/л.

Реагенты можно вводить перед первичными отстойниками, в аэротенки (наиболее целесообразно) или на стадии третичной очистки. Эффект удаления фосфора в первичных отстойниках без коагулянтов и флокулянтов составляет 8-10 %, при их добавлении он повышается до 70-80 %. Вследствие того, что в сточной воде не весь фосфор находится в виде ортофосфатов (легко осаждающейся форме), при введении реагентов на стадии механической очистки в воде остаются растворенные фосфорсодержащие органические соединения. Для удаления таких соединений на стадии биологической очистки также вводят реагенты.

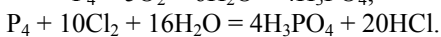
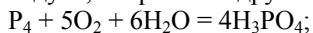
Химико-биологический процесс очистки воды с введением реагентов на ступени биологической очистки перед аэротенками, в циркулирующий активный ил, непосредственно в аэротенки или в поток иловой смеси перед вторичными отстойниками носит название симультанного осаждения. Удаление фосфора происходит в результате образования нерастворимых его соединений и микробальной ассими-

ляции с последующим сосаждением нерастворимых соединений с активным илом и удалением их вместе с избыточным илом. При этом облегчается последующее механическое обезвоживание избыточного активного ила, стабилизируется работа вторичного отстойника.

Использование фильтров доочистки в схеме химико-биологической очистки сточных вод позволяет дополнительно изъять до 20 % общего фосфора от его содержания в очищенной воде за счет глубокого удаления взвешенных веществ. Максимальный эффект удаления фосфора этим методом составляет 90-95 %.

После биологической очистки фосфор в сточных водах находится только в форме ортофосфатов, что позволяет удалять его на сооружениях третичной очистки на 90 %. В качестве реагентов на этой стадии используются известь, сернокислые алюминий и железо, осветление воды осуществляется на осветлителях, фильтрах и флотаторах. Более высокий эффект очистки от нерастворимых соединений фосфора достигается в барботажных флотаторах.

Для очистки сточных вод от фосфора можно использовать методы, основанные на окислении взвешенных и растворенных частиц фосфора кислородом воздуха, хлором или другими окислителями:



Далее вода нейтрализуется известковым молоком с осаждением взвешенных веществ.

Схема биологического удаления биогенных элементов представлена на рис.18.4.

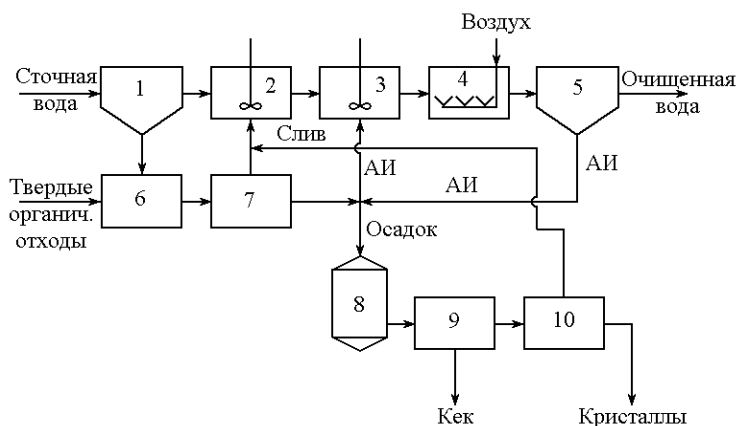


Рис.18.4. Схема биологического удаления биогенных элементов

1 - первичный отстойник; 2 - смеситель со сливом; 3 - смеситель с активным илом (АИ); 4 - аэротенк; 5 - вторичный отстойник; 6 - накопитель осадка; 7 - ферментер; 8 - метантенк; 9 - обезживатель осадка (центрифуга, фильтр); 10 - кристаллизатор

Очищенная от фосфорных соединений вода может быть повторно использована в производстве фосфора и фосфорной кислоты, что позволяет создать принципиальную схему “бессточного” производства фосфора. Свежая вода при этом расходуется только на подпитку системы оборотного водоснабжения, а также для водоснабжения котельной, лаборатории и на бытовые нужды.

18.6. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛОВ

Фенольные сточные воды образуются при производстве самого фенола кумольным методом, в лакокрасочной промышленности, где фенол является растворителем, при производстве синтетических смол, в коксохимическом и др. производствах. Указанные сточные воды содержат собственно фенол C_6H_5OH , а также его гомологи: одноатомные - крезол C_7H_7OH , ксиленол C_8H_8OH , двухатомные - $C_6H_4(OH)_2$ (гидрохинон, резорцин, пирокатехин).

Глубокая очистка промышленных стоков от фенолов является наиболее трудоемкой задачей, т.к. ни одним из известных методов обезвреживания от фенолов не удастся достичь, при сравнительно при-

емлемых технико-экономических показателях, требуемой степени очистки. В зависимости от категории водоема и вида фенолов их ПДК колеблется от сотых до тысячных долей мг/л. Поэтому самым эффективным средством предотвращения попадания фенолов в естественные водоемы является их выделение на локальных установках очистки и возврат очищенной воды в обратную систему водоснабжения предприятия. Так, например, общезаводской сток фенольных вод на коксохимических заводах используется для тушения кокса, намечается тенденция к применению фенольных сточных вод в качестве хладагента в закрытой теплообменной аппаратуре.

Для очистки фенольных сточных вод применяют механические, физико-химические, химические, биологические методы.

Прежде всего из воды удаляют смолы, концентрация которых перед поступлением воды на биологические очистные сооружения не должна превышать 25-35 мг/л. Очистку от смол осуществляют методами отстаивания, флотации и фильтрации; на фильтрах с кварцевым песком осуществляется наиболее глубокая очистка.

Вследствие высокой концентрации фенолов в сточных водах промышленное применение нашли регенерационные методы - эвапорация и экстракция. Утилизация получаемых при этом фенолов (для производства смол, дубителей и др. продуктов) позволяет не только покрыть расходы на их извлечение, но при их концентрации в сточной воде более 3-4 г/л обеспечивает рентабельность очистки.

Пароциркуляционный метод основан на извлечении фенолов из сточной воды с помощью острого водяного пара, циркулирующего в системе. Одновременно с фенолом при этом могут быть удалены крезолы, нафтолы, карбоновые кислоты и др. Отогнанные с паром вещества извлекают из него с помощью щелочи, если эти вещества являются слабыми кислотами, как например, фенол, или раствором кислоты, если являются слабыми основаниями. Метод эвапорации был впервые применен в США и Германии (метод Копперса).

Перед очисткой сточных вод от фенола пароциркуляционным методом требуется предварительное удаление из воды NH_3 , H_2S и CO_2 . Они либо повышают рН воды (NH_3), что способствует диссоциации фенолов и прекращению их отгонки в таком состоянии, либо понижают рН (H_2S , CO_2), отгоняясь вместе с фенолом, нейтрализуя раствор щелочи, который перестает поглощать фенол.

Рассмотренным методом можно снизить содержание летучих с водяным паром фенолов до 150-200 мг/л, степень обесфеноливания составляет 80-90 %. В качестве его достоинств следует отметить: компактность установки, простоту эксплуатации, полную автоматизацию,

отсутствие контакта сточной воды с реагентами. Недостатки: низкая эффективность обесфеноливания воды, значительный расход щелочи и водяного пара, потери фенола в процессе отгонки летучего аммиака.

Экстракционный метод извлечения фенолов заключается в регенерации их с помощью различных органических растворителей: бутилацетата, диизопропилового эфира, бензола, бутилового спирта, диэтилового эфира, феносольвана (смеси бутилацетата с другими ацетатами или спиртами). Чаще применяется бензол (коэффициент распределения $K_p=2,2$), диизопропиловый эфир ($K_p=45$), феносольван ($K_p=49$). В состав установки экстракции входят отстойники, экстракторы, ректификационные колонны (для регенерации экстрагента), теплообменники и др. аппарата. Достоинства метода: высокая, до 98 %, эффективность очистки, возможность извлечения нелетучих фенолов. Недостатки: высокая стоимость очистки, громоздкое аппаратное оформление. Доля расходов на экстрагент достигает 30 % в себестоимости очистки.

На рис.18.5 приведена схема очистки фенольных сточных вод, образующихся в совместном производстве фенола и ацетона. Сточные воды, содержащие до 30 г/л фенола, подаются на локальную очистку, которая заключается в экстракции фенола диизопропиловым эфиром или ацетофеноном.

Предварительно сточные воды подкисляются серной кислотой до $pH=1$, а затем направляются через усреднитель на орошение абсорбционной колонны для извлечения летучих веществ из абгазов. Экстракция фенола производится в пульсационных экстракционных колоннах с прерывистой подачей экстрагента. Соотношение эфира и сточных вод составляет 1:3, степень извлечения фенола из сточных вод при использовании диизопропилового эфира достигает 99,3 %, ацетофенона - 99,6 %.

Экстракт, насыщенный фенолом, поступает на ректификацию в насадочную колонну для регенерации экстрагента. Пары эфира из колонны направляются в конденсатор, а затем в емкость эфира, откуда вновь возвращаются на экстракцию. Регенерированный фенол собирается в емкость и также направляются в производство.

Обесфеноленная вода подвергается отпарке от эфира в отпарной колонне и после охлаждения в холодильнике сбрасывается в канализацию.

Конечным этапом удаления фенолов является биологическая очистка. ПДК фенолов на биологическую очистку в аэротенках составляет 1000 мг/л, в биофильтрах - 100 мг/л. Процесс проводят по одно- или двухступенчатым схемам. Если в сточных водах присутствуют наряду с фенолами роданиды и цианиды, что имеет место в коксохимических

производствах, то биологическую очистку надо применять в несколько ступеней. При этом на I ступени очищать от фенолов с помощью фенолразрушающих бактерий, на II - от роданидов и цианидов с помощью роданразрушающих бактерий, на III - происходит окончательная доочистка сточных вод. Преимуществом многоступенчатых схем является возможность использования на I и II ступенях предварительно адаптированных фенол- и роданразрушающих культур, так называемый “микробный” метод очистки, позволяющий очищать сточные воды, содержащие до 2000 мг/л фенолов и до 1000 мг/л роданидов.

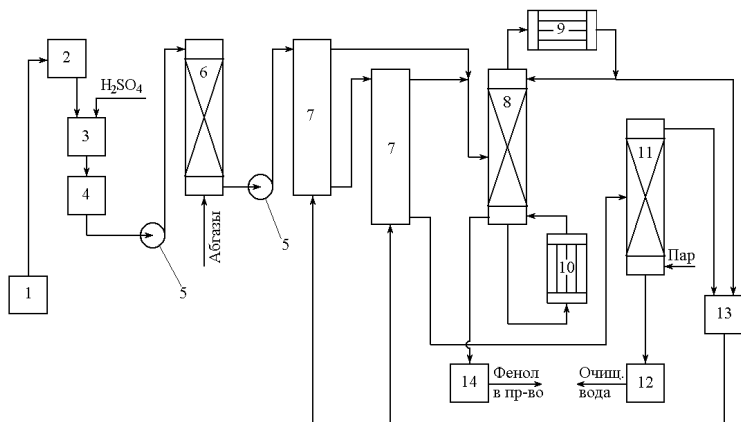


Рис.18.5. Принципиальная схема обесфеноливания сточных вод производства фенола и ацетона

1 - сборник сточных вод; 2 - напорный бак; 3 - резервуар для подкисления сточных вод; 4 - усреднитель; 5 - насосы; 6 - абсорбер; 7 - экстракционные колонны; 8 - ректификационная колонна; 9 - конденсатор; 10 - кипятильник; 11 - отпарная колонна; 12 - холодильник; 13 - емкость для эфира; 14 - емкость для фенола

При двухступенчатой схеме очистки степень извлечения фенолов составляет 99,1-99,8 %. Для доочистки фенольных сточных вод, прошедших физико-химическую очистку, кроме биологического метода можно использовать адсорбцию, ионный обмен, озонирование, хлорирование. Известны работы по электрохимическому окислению фенолов.

Адсорбция является эффективным регенеративным методом обесфеноливания сточных вод. Сорбентами могут служить активные угли, кокс, зола, шлаки и др. После насыщения уголь регенерируют при 70 °С бензолом, фенольно-бензольный раствор обрабатывают ще-

лочно и очищенный бензол вновь используют в процессе. Из регенерированного угля бензол отгоняют с водяным паром и уголь вновь используют для очистки воды. После 15 циклов адсорбции-десорбции уголь подвергают термической регенерации при 800 °С.

Метод адсорбции успешно используют для доочистки фенольных вод после установок экстракционного обесфеноливания.

Для доочистки сточных вод коксохимических заводов применяют органические ионообменники - пермутит и вофатит. Иониты могут извлекать мешающие примеси, в частности, роданиды, тиосульфаты, цианиды. С помощью катионита КУ-2 в Н-форме из сточных вод удаляют фенолы, анионитом АН-2Ф в ОН-форме – роданиды, тиосульфаты, цианиды и др.соли.

Перспективным методом доочистки фенольных сточных вод является озонирование. Процесс идет при рН=12, температуре 50-55 °С, при этом концентрация фенолов снижается с 200-300 мг/л до 0,1-0,2 мг/л.

18.7. УДАЛЕНИЕ ИЗ ВОДЫ СОЛЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Сточные воды, содержащие ионы тяжелых металлов (Fe^{2+} , Cr^{6+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} и др.), образуются на предприятиях машиностроительной, металлообрабатывающей и полиграфической промышленности в цехах нанесения металлических покрытий и окраски. При этом при промывке изделий образуются малоконцентрированные сточные воды, а концентрированные стоки представляют собой отработавшие растворы.

Сточные воды гальванических производств являются одними из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды. Предельно допустимые концентрации различных солей тяжелых металлов колеблются от нескольких мг/л до тысячных долей мг/л. Наименьшие значения ПДК, составляющие тысячные и десятитысячные доли мг/л, имеют ртуть и ее соли, трехвалентный хром, соли кадмия.

Согласно конвенции по предотвращению загрязнения морей вредными отходами полностью запрещается сбрасывать в моря и океаны отходы производства, содержащие ртуть, кадмий; при условии тщательного контроля - отходы, включающие вещества, содержащие цинк, медь, свинец и др.

Решение проблемы предотвращения загрязнения водоемов сточными водами, содержащими ионы тяжелых металлов, может заключаться только в переходе на безотходную систему производства на базе

замкнутого цикла в едином технологическом блоке. Регенерация отработанных растворов и очистка сточных вод актуальна как с точки зрения экономии сырья, так и с позиции охраны окружающей среды.

Для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов применяют химические, физико-химические (ионный обмен, адсорбция, коагуляция, обратный осмос, ультрафильтрация, магнитная обработка, гальванокоагуляция), термические, биохимические, электрохимические методы (электрокоагуляция, электродиализ).

Ввиду многообразия гальванических технологических процессов на предприятиях в настоящее время чаще всего сточные воды подвергают очистке объединенным потоком, что значительно усложняет регенерацию металлов из смешанных шламов.

Для обеспечения эффективной очистки сточные воды необходимо разделять по видам загрязнений и производить очистку каждого из потоков в отдельности. Причем способы обработки таких потоков могут существенно различаться.

До настоящего времени наибольшее распространение получили методы очистки с использованием химических реагентов, позволяющих перевести токсичные соединения в менее токсичные или практически полностью выделить их из сточной воды в виде гидроксидов, карбонатов, сульфидов и других малорастворимых соединений. Выбор того или иного реагента для обработки сточных вод зависит от состава и концентрации примесей, расхода сточных вод, значения pH и др.

Для обезвреживания хромсодержащих сточных вод используют серную кислоту, биосульфит или сульфит натрия, железосодержащие реагенты (железный купорос, отработавшие травильные растворы, железная стружка). При этом происходит восстановление шестивалентного хрома. Для обезвреживания хроматов путем перевода их в труднорастворимые соединения чаще всего используют соединения бария - твердый карбонат бария, гидроксид бария или раствор хлорида бария. Получающийся в результате реакции хромат бария BaCrO_4 легко осаждается в нейтральной или слабокислой среде и хорошо отдает воду при обезвоживании. Однако стоимость очистки соединениями бария очень высока из-за дороговизны реагентов.

Осаждение металлов производится, как правило, одновременно с нейтрализацией. В качестве реагентов применяют едкий натр, известь, соду. Процесс осаждения ионов тяжелых металлов можно разделить на два этапа: 1) перевод ионов металлов в нерастворимые и труднорастворимые соединения, т.е. образование твердой фазы; 2) седиментация, т.е. отделение твердой фазы от жидкой под действием силы тяжести.

Первый этап происходит в реакторах, второй в отстойниках, осветлителях, фильтрах. Процессу седментации предшествует, как правило, флокуляция или коагуляция, т.е. обработка раствора реагентами, способствующими образованию крупных хлопьев и быстрому их осаждению.

Реагентный метод, хотя и дает высокую степень очистки по многим компонентам, не свободен от недостатков. Не выделяются из воды соли щелочных и щелочноземельных металлов, обширно реагентное хозяйство, не происходит регенерации ценных компонентов.

Поэтому в последнее время все большее применение начинают находить другие методы очистки и среди них, прежде всего, ионный обмен. Он используется для извлечения металлов из разбавленных растворов и позволяет регенерировать их, а сточные воды использовать в оборотном цикле, так как при этом методе достигается высокая степень очистки. Ионным обменом регенерируют растворы из ванн хромирования, а также от процессов хроматирования. Однако он требует необходимости организации реагентного хозяйства для регенерации ионитов, возникает трудность вторичной переработки элюатов.

Для очистки стоков гальванических производств начинают применяться обратный осмос и ультрафильтрация. Для удаления смеси ионов тяжелых (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{6+} , Ag^+ , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2}) и щелочных (K^+ , Na^+ , Li^+) металлов с концентрацией 30 мг/л в Японии запатентован способ, предусматривающий вначале концентрирование этих стоков более чем в пять раз методом обратного осмоса, а затем фильтрование концентрата через колонку с хелатообразующей смолой, поглощающей ионы тяжелых металлов. Смола подвергается регенерации и может использоваться многократно.

Развитие электрохимических методов очистки показало возможность использовать их и для удаления из воды ионов тяжелых металлов. Применяют процессы электрокоагуляции-электрофлотации, электродиализа. Все они протекают на электродах при пропускании через сточную воду постоянного электрического тока. Электрохимические методы позволяют извлекать из сточных вод шестивалентный хром, цинк, медь, железо и другие металлы, они наиболее эффективны на установках небольшой производительности при локальной очистке промышленных сточных вод. С помощью этих методов можно создавать замкнутые системы водооборота в гальваническом производстве, поэтому, несмотря на сравнительно высокую стоимость из-за затраты электроэнергии и материалов они находят все большее распространение.

Разработана технология биохимической очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов: Cr^{+6} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Суть метода заключается в обработке сточной воды накопительной культурой сульфатовосстанавливающих бактерий, которые в анаэробных условиях при наличии органического питания восстанавливают содержащиеся в воде сульфаты в нерастворимые сульфиды, которые легко отстаиваются и удаляются в виде шлама. Процесс очистки происходит в специальных сооружениях - биовосстановителях.

Из других методов очистки от ионов тяжелых металлов могут быть упомянуты экстракция (для извлечения меди с последующей кристаллизацией в присутствии H_2SO_4), выпаривание (для регенерации соединений хрома после хромирования), озонирование, кристаллизация, сорбция на доломитовых фильтрах (от катионов меди и свинца).

Известны сообщения об успешном применении магнитной обработки воды с целью интенсификации процессов очистки, для борьбы с накипеобразованием и инкрустацией. Магнитное поле влияет на ионы солей, присутствующих в воде, с образованием центров кристаллизации. Образующиеся при этом рыхлые осадки (шлам) можно удалять при продувке. По сравнению с другими методами магнитная обработка воды проста, дешева, безопасна, у нее малы эксплуатационные расходы.

Для очистки стоков гальванических производств от солей различных металлов предлагается новый оригинальный способ - гальванокоагуляция. Сущность гальванокоагуляции заключается в использовании эффекта работы короткозамкнутого элемента (Fe-C , Fe-Cu , Al-C), помещенного в раствор. За счет разности электрохимических потенциалов поляризуются железные (алюминиевые) аноды и переходят в раствор без наложения тока от внешнего источника. Медь или кокс является катодом. Процесс осуществляется в проточных аппаратах барабанного типа. При гальванокоагуляции одновременно действуют: катодное осаждение металлов, восстановление поливалентных анионов (хроматов), образование ферритов металлов, образование включений (клотратов), сорбция, коагуляция.

В процессе растворения железа Cr^{6+} восстанавливается до Cr^{3+} , а Cr^{3+} , в свою очередь, образует с железом нерастворимые соединения типа ферритов (MeFe_2O_4). Железо используется в виде стружки от токарных и строгальных станков, кокс в виде кусков размером 20-50 мм. Догрузка аппарата в неделю: 150 г/м³ железа, 180 г/м³ алюминия, 2 кг кокса.

В качестве примера для очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов может служить ионообменная

очистная установка. Она включает отстойник для удаления из сточных вод маслопродуктов и механических примесей; двухслойный фильтр, в котором верхний слой толщиной 600 мм состоит из сервоцита и гравия, а нижний толщиной 1200 мм - из активного угля; Н-катионитовый фильтр (высота слоя смолы 1700 мм) для задержания катионов тяжелых металлов; слабоосновной анионитовый фильтр (высота слоя смолы 1800 мм), на котором улавливаются анионы сильных кислот; сильноосновной анионитовый фильтр (высота слоя смолы 1420 мм) для задержания анионов слабых кислот (синильной, угольной, кремневой, борной). Фильтры регенерируются 10 % раствором соляной кислоты и 5 % раствором едкого натра. Схема такой установки приведена на рис.18.6.

Уменьшение количества сточных вод в гальваническом производстве может быть достигнуто совершенствованием технологической схемы за счет введения многоступенчатой струйной, водовоздушной, противоточно-каскадной промывки с окончательной отмывкой деминерализованной водой.

При этом обеспечивается резкое сокращение расхода свежей воды, что обуславливает возможность создания систем замкнутого водопользования.

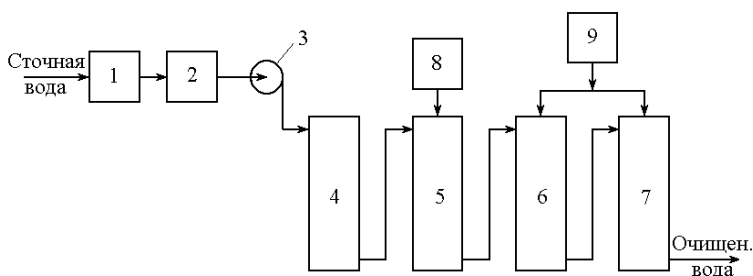


Рис.18.6. Схема очистки сточных вод гальванического цеха от солей тяжелых металлов

1 - отстойник для удаления механических примесей; 2 - усреднитель; 3 - насос; 4 - двухслойный фильтр; 5 - Н-катионитовый фильтр; 6,7 - анионитовые фильтры, соответственно слабо- и сильноосновной; 8,9 - емкости регенерационных растворов, соответственно соляной кислоты и едкого натра

Технико-экономическое сравнение различных вариантов очистки промывных вод цехов электролитических покрытий показывает, что локальная очистка оказывается более целесообразной, чем совместная

по экономическим показателям, а также с учетом меньшего воздействия на окружающую среду.

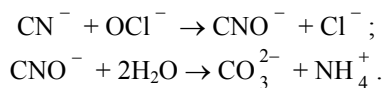
18.8. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ЦИАНИДОВ И МЫШЬЯКА

Сточные воды, содержащие растворенные соли неорганических кислот, в том числе цианиды и соединения мышьяка, образуются на предприятиях обогащения руд цветных металлов, на заводах цветной металлургии, в гальванических производствах разных отраслей машиностроительной и металлообрабатывающей промышленности, в коксохимических производствах и др.

Цианистые и мышьяковистые соединения относятся к одним из наиболее токсичных загрязнителей сточных вод. ПДК цианистых солей колеблется от десятых до сотых долей мг/л.

Для очистки сточных вод от цианидов и мышьяка применяют химические, физико-химические, электрохимические и биохимические методы. До настоящего времени наибольшее распространение находит реагентная очистка.

Обезвреживание цианосодержащих сточных вод рекомендуют проводить известковым молоком и хлорсодержащими реагентами (жидкий хлор, гипохлориты кальция и натрия, хлорная известь и пр.). Количество щелочи должно обеспечивать поддержание pH сточных вод в пределах 10,5-11. Дозу активного хлора принимают равной 3,5 части по массе на 1 часть циана. При использовании хлорсодержащих окислителей циан-ион переводится в цианат-ион, который легко гидролизуется:

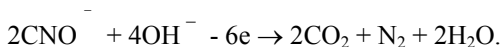
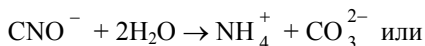
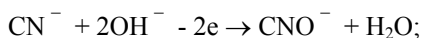


Гидролиз идет в кислой среде и при аэрации воды. Поэтому перед отстойниками цианосодержащие воды подкисляют до pH=7-8,5. Для очистки от цианидов возможно также применение марганцевокислого калия и пероксида водорода. Полное окисление цианидов достигается озоном.

Более перспективны для очистки от цианидов физико-химические методы - ионный обмен, обратный осмос. При ионообменной очистке простых и комплексных цианидов их извлекают на анионитах. Сточные воды со щелочной реакцией обрабатывают анионитами в солевой форме, нейтральные и кислые - ионитами в гидроксильной и солевой

форме. На обратноосмотических мембранах задерживается до 85-90 % цианистых соединений.

При значительных концентрациях циана в сточных водах целесообразно применение электрохимической очистки. При электролизе щелочных вод, содержащих цианиды, на аноде происходит окисление цианид-ионов с образованием цианат-ионов и дальнейшим их электрохимическим окислением до конечных продуктов:



Очистку от цианидов при их совместном присутствии с роданидами, что имеет место в коксохимических производствах, можно проводить биохимическим путем на двухступенчатой установке. На первой ступени такой установки окисляются органические загрязнения, а на второй с помощью роданразрушающих бактерий - роданиды и цианиды.

Мышьяковистые соединения удаляют из сточных вод чаще всего химическими методами - обработкой известковым молоком и солями железа. Используют 20 % раствор FeSO_4 , pH поддерживают на уровне 8,5-9,8 % серной кислотой. Образующиеся осадки выделывают отстаиванием. Можно извлечь мышьяк из воды фильтрованием через ионитовый фильтр или сорбцией на активном угле.

18.9. РЕКУПЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Кислоты (серная, соляная, азотная) относятся к широко распространенному виду загрязнений производственных сточных вод. Они встречаются не только в стоках специализированных кислотных заводов, но и в стоках ряда предприятий, потребляющих большое количество кислот. Это нефтеперерабатывающие заводы, металлообрабатывающие и машиностроительные предприятия, заводы по производству нитропродуктов, азотных удобрений, суперфосфата и др. Иногда кислоты являются лишь сопутствующими загрязнителями, иногда основными. Устранение кислот, а тем более их регенерация, связано с рядом серьезных затруднений.

Серная кислота широко применяется в промышленности, в связи с чем ее производство предусматривается в комплексе с ее потребителями - производством суперфосфатных и сложных удобрений, фос-

форной и соляной кислот, нитропродуктов и др. Наиболее распространенным способом удаления серной, а также соляной, фосфорной кислот из сточных вод является нейтрализация их различными нейтрализующими агентами - известковым молоком, содой, щелочью, молотым известняком; возможно использование доломитовых фильтров. Однако основным реагентом для нейтрализации кислот является гидроксид кальция, вводимый в виде пушенки или известкового молока, получаемых при гашении товарной извести.

В качестве реагентов для нейтрализации кислых сточных вод гальванических производств, окрасочных и термических отделений различных отраслей машиностроения используются известь, гипохлорит натрия. Но реагентные методы, позволяя очистить воду от кислот, не возвращают их в производство.

Разработан способ регенерации H_2SO_4 с помощью электродиализа в двухкамерном электродиализаторе с анионитовой мембраной. Раствор, содержащий серную кислоту, помещается в катодную камеру, в анодную заливается слабый раствор H_2SO_4 (рис.18.7).

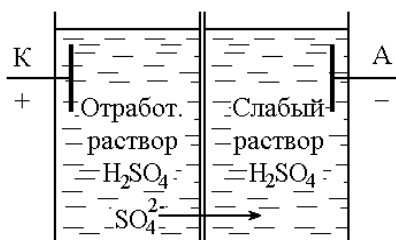


Рис.18.7. Схема регенерации серной кислоты методом электродиализа

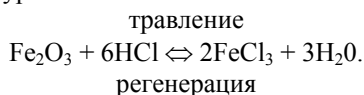
В процессе электродиализа происходит непрерывный переход ионов SO_4^{2-} из катодной камеры в анодную, образование и концентрирование в этой камере серной кислоты. Таким образом удаляют H_2SO_4 из отработанных травильных растворов. Аноды изготовляют из стали. При использовании многокамерного электродиализатора с многократной циркуляцией отработанного раствора можно достичь практически полное извлечение H_2SO_4 из раствора, содержащего 40-70 г/л свободной серной кислоты.

Применение метода электродиализа обеспечивает регенерацию азотной и плавиковой кислот из отработанных травильных растворов хромовой кислоты, а также из отработанных растворов, содержащих серную и полифосфорные кислоты, соли железа и др.

На предприятиях черной металлургии наиболее распространено в настоящее время сернокислотное, а в перспективе - солянокислотное травление. Регенерация сернокислотных отработанных травильных

растворов (ОТР) обычно производится на вакуумкристаллизационной (купоросной) установке, на которой одновременно с концентрированием раствора происходит кристаллизация железного купороса. На купоросные установки поступают ОТР, содержащие 5 % H_2SO_4 и 25 % $FeSO_4$. Маточный раствор после выделения железного купороса содержит 6,5-7 % $FeSO_4$ и 14-16 % H_2SO_4 и возвращается в процесс травления.

При солянокислом травлении помимо улучшения технологических показателей (более высокого качества протравленного металла и более высокой скорости травления) значительно улучшаются и экономические показатели за счет регенерации соляной кислоты и получения в товарном виде оксида железа. В общем виде оба процесса могут быть представлены уравнением:



Регенерация солянокислых ОТР производится термическим методом на установке в состав которой входят:

- 1) моечный рекуператор для выпаривания воды из отработанного травильного раствора и получения необходимой его концентрации;
- 2) печь с четырьмя тангенциально расположенными горелками и тремя соплами для подачи отработанного раствора;
- 3) спаренный циклон для отсева взвешенных частиц оксида железа;
- 4) абсорбционная колонна для абсорбции паров соляной кислоты с помощью подаваемой подкисленной воды из ванны холодной промывки непрерывно-травильного агрегата;
- 5) технологический вентилятор для создания разрежения в системе и выброса в атмосферу продуктов горения газов и паров воды.

Упаренные в моечном рекуператоре (за счет тепла парогазов,ходящих из печи) ОТР подаются в печь, в горелки которой поступает коксодоменный газ. В печи при температуре 400-430 °С раствор выпаривается. Парогазы проходят последовательно циклон, в котором отделяется оксид железа, и моечный рекуператор, а затем поступают в абсорбционную колонну, орошаемую промывной водой от ванны холодной промывки травильного агрегата. Получаемая при этом соляная кислота концентрацией около 200 г/л возвращается в процесс травления.

В качестве материала для оборудования и трубопроводов, соприкасающихся с солянокислыми растворами, применяют фторопласт-4, полиэтилен, полипропилен, пентапласт. Для перекачивания соляной кислоты используют графитопластовый насос типа ЗХ-9Г.

С целью сокращения количества промывных вод травильных отделений в последнее время применяются различные варианты противочной каскадной (трех-четырёхступенчатой) промывки - погружением, струйная, водовоздушная, комбинированная - обеспечивающие сокращение расхода воды для непрерывного процесса обработки металла в 5-10 раз, а для периодического в 10-100 раз.

18.10. ОСНОВЫ ОЧИСТКИ ОТ РАДИОАКТИВНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Развитие ядерной энергетики и расширение области применения радиоактивных изотопов в различных отраслях промышленности, науки, техники, медицины сопряжено с вероятностью загрязнения природных вод радиоактивными отходами.

Практическое решение задач по использованию ядерной энергии и нормальная эксплуатация любого предприятия, связанного с радиоактивными изотопами и ионизирующими излучениями, зависит от успешного решения проблемы обезвреживания радиоактивных отходов, которые неизбежно образуются при использовании атомной энергии.

Основное количество радиоактивных отходов в виде жидких, твердых и газообразных веществ образуется в радиохимических лабораториях, работающих с радиоактивными веществами, и на ядерных реакторах - энергетических, экспериментальных и исследовательских. Два последних вида предназначены для уточнения физических параметров и инженерных систем самих реакторов, а также получения источников нейтронного и γ -излучения для исследовательских работ и испытания ТВЭЛов; так как оба они предназначены для различного рода исследований, то их можно объединять в одну группу.

Наиболее опасными для человека и животных являются изотопы стронций-90, цезий-137, йод-131.

Активность радиоактивных отходов уменьшается только в результате естественного распада, что в случае изотопов, обладающих длительным периодом полураспада, связано с необходимостью осуществления контроля над радиоактивными отходами иногда в течение нескольких сот лет.

Радиоактивные сточные воды отличаются большим разнообразием содержащихся в них радиоактивных элементов. Каждый из этих элементов характеризуется двумя основными величинами: энергией радиоактивного излучения α -, β -, γ -лучей и периодом полураспада, т.е. промежутком времени, в течение которого распадается половина на-

чального количества атомов. Источником загрязнения воды наиболее часто являются продукты деления урана U^{235} .

Высокоактивные сточные воды образуются в первой стадии процесса переработки используемого ядерного топлива, количество их невелико (2-20 л на 1 г получаемого U^{235}). Высокоактивные сточные воды содержат большое количество нерадиоактивных солей (свыше 10 г/л), азотную кислоту, органические растворители и др.

Радиоактивные отходы можно классифицировать на три вида: низкого, среднего и высокого уровня активности.

Поскольку распад радиоактивных веществ, находящиеся в воде, ускорить или замедлить практически невозможно, дезактивируют воду лишь двумя методами: выдерживанием ее перед подачей потребителю в течение определенного времени и удалением из нее взвешенных или растворенных радиоактивных веществ. Первый метод применим только в тех случаях, когда вода загрязнена изотопами, имеющими малый период полураспада.

Радиоактивные сточные воды низкой активности образуются при переработке руды, стирке одежды, удалении радиоактивных загрязнений из помещений, эксплуатации реакторов, лабораторных исследованиях, использовании радиоактивных изотопов в лечебных целях.

Отходы высокого и частично среднего уровня активности собираются в специальные сборники-контейнера и удаляются на пункты захоронения, отходы низкого и частично среднего уровня активности по специальной канализации направляются на очистные сооружения - установки для обезвреживания.

Контейнера-сборники жидких радиоактивных отходов выпускаются различной емкости для отходов высокого и низкого уровня активности. Они имеют внешнюю стальную защитную оболочку; части, соприкасающиеся с высокоактивной жидкостью изготовлены из нержавеющей стали; в зависимости от емкости контейнера защитный слой свинца составляет 15-30 см. Инертность по отношению к радиоактивным веществам придают парафин, воск и другие соединения, нанесенные тонким слоем на поверхность с целью ее гидрофобизации. Все контейнеры выполняются в виде герметических сосудов.

Радиоактивные изотопы, вступая в химические реакции с другими веществами, всегда остаются радиоактивными. Поэтому дезактивация поверхности может осуществляться путем удаления радиоактивных загрязнений или за счет их естественного распада.

Различают следующие способы дезактивации: физические (вакуумная обработка, обмывание струей воды, обработка водяным паром, пескоструйная обработка, чистка щетками, обработка шлифовальными

средствами, обработка хорошо сорбируемыми веществами, удаление покрытй); химические (обработка дезактивирующими растворами); механические (отстаивание, фильтрование), физико-химические (дистилляция, коагуляция, флотация, сорбция, ионный обмен, экстрагирование), электродиализ, выпаривание, биологические методы или сочетание перечисленных способов.

Особняком стоят методы перевода жидких отходов в твердые путем цементирования, включения в битум, асфальт или пластики с последующим захоронением.

Дезактивирующие растворы подразделяются на группы: щелочные окислительные, кислотные восстановительные, содержащие комплексообразователи. Могут применяться 10 % растворы азотной, лимонной, щавелевой кислот, 2,5 % винная кислота, 0,003 М йодная кислота, 10 % раствор щелочи; раствор, содержащий 3 % NaF и 20 % HNO₃. Используются смеси азотной кислоты с KMnO₄ и NaNO₂. К дезактивирующим растворам добавляют поверхностно-активные или комплексообразующие вещества.

При очистке стоков от радиоактивных изотопов способом осаждения в очищаемую воду добавляют в достаточном количестве неактивный изотоп того же элемента или другой элемент, являющийся изоморфным с радиоактивными микрокомпонентами. Так, например, удаляют радиоактивный J¹³¹, Sr⁸⁹ и Sr⁹⁰. Метод называется еще соосаждением.

Радиоактивные вещества, находящиеся в воде, способны образовывать коллоиды, их удаление возможно при добавлении в воду коагулянтов - солей алюминия или железа. Так извлекают из воды радиоактивный P³².

Способ ионного обмена является наиболее эффективным методом очистки слабоактивных маломинерализованных вод, предварительно освобожденных от растворенных органических веществ. Его рекомендуется применять на небольших передвижных и индивидуальных установках.

Извлечение из воды радиоизотопов сорбентами является одним из самых распространенных методов ее дезактивации. В качестве сорбентов используют активированный уголь, природные и синтетические цеолиты, бентонит, клиноптилолит, силикагель, древесина, целлюлоза, торф, почвы и др.

Церий Ce¹⁴⁴ и плутоний Pu²³⁹ извлекают из воды сорбцией на активированном угле с последующим осаждением. Эффективность процесса 99 %. Стронций Sr⁸⁹ и Sr⁹⁰ можно извлечь методом ионного обмена.

Выпаривание (дистиляция) сточных вод, загрязненных радиоактивными изотопами, производится в выпарных аппаратах обычных типов, но имеющих специальные устройства для очистки паро-газовой смеси. При этом активность образующегося дистиллата на 4-6 порядков ниже, чем исходной воды.

Испробован метод вымораживания, который позволяет получить высокий коэффициент очистки, хотя и имеет высокую стоимость.

При совместном присутствии в воде радиоактивных и поверхностно-активных веществ может быть использована пенная флотация, при которой значительно сокращается время осветления. Она может быть использована для предварительной очистки радиоактивно-загрязненных сточных вод.

Электрохимические методы находят применение для удаления из раствора некоторых продуктов деления урана в ионной форме.

Биологическая очистка используется для обработки сточных вод, содержащих небольшое количество радиоактивных веществ. Этот способ основан на том, что микроорганизмы, поглотившие радиоактивные частицы, постепенно погибают и падают на дно водоема. В результате образуется ил, в котором и концентрируются радиоактивные загрязнения. Биологическую очистку лучше проводить в две ступени, сооружения должны быть полностью автоматизированы и герметизированы.

Стоимость очистки радиоактивных сточных вод существенно зависит от ее производительности. Кроме того существует определенная взаимосвязь между содержанием, удельной активностью сточных вод, способом обезвреживания. При подземном захоронении основные затраты падают на амортизационные отчисления, но при производительности более 15 тыс. м³/год наиболее экономичен метод подземного захоронения. При сравнении процессов концентрирования и отверждения жидких радиоактивных отходов предпочтение должно быть отдано битумированию, в том числе по сравнению с цементированием. Это обусловлено меньшим объемом битумных блоков, большей химической и механической стойкостью, упрощением хранилищ для битумных блоков.

ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ I

1. Балабеков О.С., Балтабаев Л.Ш. Очистка газов в химической промышленности. Процессы и аппараты. - М.: Химия, 1991. - 251 с.
2. Белоусов В.В. Теоретические основы процессов газоочистки. - М.: Металлургия, 1988. - 256 с.
3. Бретшнайдер Б., Курфюст И. Охрана воздушного бассейна от загрязнений. - Л.: Химия, 1989. - 288 с.
4. Защита атмосферы от промышленных загрязнений. Справочник. /Под ред. С.Калверта и Г.М.Инглунда, т.1-2. - М.: Металлургия, 1988. - 760 с.
5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1984. - 592 с.
6. Кузнецов И.Е., Троицкая Т.М. Защита воздушного бассейна от загрязнения вредными веществами. - М.: Химия, 1979. - 344 с.
7. Лукин В.Д., Курочкина М.И. Очистка вентиляционных выбросов в химической промышленности. - Л.: Химия, 1980. - 232 с.
8. ОНД-86. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий. Л.: Гидрометеиздат, 1987. - 93 с.
9. Очистка промышленных газов от пыли /В.Н.Ужов, А.Ю.Вальдберг, Б.И.Мягков. - М.: Химия, 1981. - 392 с.
10. Пирумов А.И. Обеспыливание воздуха. - М.: Стройиздат, 1981. - 296 с.
11. Путилов А.В., Копреев А.А., Петрухин И.В. Охрана окружающей среды. - М.: Химия, 1991. - 224 с.
12. Пылеулавливание в металлургии. Справочник /Под ред. А.А.Гурвица. - М.: Металлургия, 1984. - 336 с.
13. Рамм В.М. Абсорбция газов. - М.: Химия, 1976. - 656 с.
14. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. - М.: Химия, 1989. - 512 с.
15. Тищенко Н.Ф. Охрана атмосферного воздуха. Справочник. - М.: Химия, 1991. - 368 с.
16. Федеральный закон "Об охране атмосферного воздуха". - принят Госдумой 2.04.99.
17. Штокман Е.А. Очистка воздуха. - М.: Изд-во АСВ, 1999. - 319 с.
18. Эльтерман В.М. Охрана воздушной среды на химических и нефтехимических предприятиях. - М.: Химия, 1985. - 160 с.

ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ II

1. Алферова Л.А., Нечаев А.П. Замкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий, комплексов и районов. - М.: Стойиздат, 1984. - 272 с.

2. Берне Ф. Кордонье Ж. Водочистка. - М.: Химия, 1997. - 288 с.

3. Беличенко Ю.П., Гордеев Л.С., Комиссаров Ю.А. Замкнутые системы водообеспечения химических производств. М.:Химия,1996.- 272 с.

4. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. - Л.: Химия, 1985. - 454 с.

5. Водный кодекс РФ. Принят Государственной думой 18.10.95.

6. Воронков Н.А. Экология общая, социальная, прикладная. - М.: Агар, 1999. - 424 с.

7. Водоотводящие системы промышленных предприятий /С.В.Яковлев, Я.А.Карелин, Ю.М.Ласков, Ю.В.Воронов. - М.: Стройиздат, 1990. - 511 с.

8. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы. Под ред. Т.В.Гусевой. - М.: Социально-Экологический Союз, 2000. - 148 с.

9. Киевский М.И., Евстратов В.Н., Ратманов А.Г. Безотходные технологические схемы химических производств. - Киев.: Техника, 1987.-121 с.

10. Канализация населенных мест и промышленных предприятий: Справочник проектировщика /Под ред. В.Н.Самохина. - М.: Стройиздат, 1981. - 639 с.

11. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. - Киев: Вища школа. - 1986. - 352 с.

12. Ласков Ю.М., Воронов В.В., Калицун В.И. Примеры расчетов канализационных сооружений. - М.: Стройиздат, 1987. - 255 с.

13. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод. - М.: Высш. шк., 1987. - 479 с.

14. Очистка природных и сточных вод: Справочник. - М.: Высш. шк., 1994. - 336 с.

15. Очистка производственных сточных вод /С.В.Яковлев, Я.А.Карелин, Ю.М.Ласков, Ю.В.Воронов.- М.: Стройиздат,1985.-335 с.

16. Пушкарев В.В., Трофимов Д.И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ. - М.: Химия, 1975. - 144 с.

17. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. - Л.: Химия, 1977. - 464 с.

18. Проектирование сооружений для очистки сточных вод: Справочное пособие к СНиП. - М.: Стройиздат, 1990. - 192 с.
19. Протасов В.Ф. Экология, здоровье и охрана окружающей среды в России. Учебное и справочное пособие, - М.: Финансы и статистика, 1999. - 672 с.
20. Родионов А.И., Кузнецов Ю.П., Зенков В.В. Оборудование и сооружения для защиты от промышленных выбросов. - М.: Химия, 1985. - 352 с.
21. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. - М.: Химия. - 1989. - 512 с.
22. Роев Г.А., Юфин В.В. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов. - М.: Недра, 1987. - 224 с.
23. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. - М.: 1988. - 69 с.
24. СНиП 2.04.02-84. Водоснабжение. - М.: Стройиздат, 1985.- 136 с.
25. СНиП 2.04.03-85. Канализация. М.: Стройиздат, 1986. - 72 с.
26. СанПиН 2.1.4.559-96. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. - М.: Госкомсанэпиднадзор России, 1996.-111 с.
27. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности. - М.: Стройиздат, 1982. - 528 с.
28. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. - М.: Изд. МГУ, 1996. - 680 с.
29. Хоникевич А.А. Очистка радиоактивно-загрязненных сточных вод. - М.: Атомиздат, 1974. - 312 с.
30. Яковлев С.В., Ласков Ю.М. Канализация. - М.: Стройиздат, 1987. - 319 с.

Издание подготовлено к печати на кафедре
химической техники и инженерной экологии
АлтГТУ им. И.И. Ползунова

Компьютерный набор
Компьютерная верстка и дизайн
Компьютерная графика

В.А. Батенкова
Т.Г. Шарикова
Е.М. Блинов

г. Барнаул, пер. Некрасова, 64, (3852) 24-55-19