

Саратовский государственный университет  
им. Н.Г. Чернышевского

**Р.И. Кузьмина**

# **Техника защиты окружающей среды**

Издательство Саратовского университета

2010

**ББК 6П7.1:57(069)**  
**Р603**  
**УДК [551.510.42+628.15/16]:(075.8)**

**Кузьмина Р.И.** Техника защиты окружающей среды.

Последовательно рассмотрены источники поступления загрязняющих веществ в атмосферу, гидро- и лито сферу. Приведены теоретические основы для практического решения вопросов охраны окружающей среды в процессе производства. Рекомендованы методы и средства защиты воздушного, водного бассейна и почв от загрязнений.

Издание предназначено для инженерно-технических работников предприятий, занимающихся экологическими аспектами производства, а также может быть использовано в качестве учебного пособия студентами химических и химико-технологических специальностей.

## Глава 1. ПРОБЛЕМЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ТЕХНИЧЕСКИЕ МЕРЫ ПО ЕЕ ЗАЩИТЕ

Первостепенной задачей современности является охрана природы и обеспечение высокого качества среды обитания. Для того, чтобы корректно пользоваться природой, необходимо представлять по каким законам она развивается, как взаимодействует с человеком, с производством, какие нагрузки на природу общество может допустить, чтобы не разрушить ее с ущербом для себя. Эти вопросы и являются предметом экологии.

Экология – (греч. oikos-дом, logos-наука) – комплексная наука, изучающая живые организмы и их сообщества между собой и с окружающей средой.

Окружающей средой по отношению к человеку является вся природа, т.к. человек- часть природы. В этом смысле можно выделить два аспекта понятия окружающей среды. С одной стороны, человека окружают орудия труда (производственное оборудование, строительные объекты, сооружения) и другие люди – участники хозяйственной деятельности. Такое окружение – производственная среда. С другой стороны человека окружают объекты естественного происхождения – природная среда. Между тем производственная и природная среды тесно взаимосвязаны между собой, и негативные явления в первой из них способны оказать неблагоприятное воздействие на вторую.

Взаимодействие общества и природы следует рассматривать как систему прямых и обратных связей. Общая схема взаимодействия общества и природы приведена на Рис. 1.1.

Общество изымает у природы сырье, материалы, энергию, перерабатывает их в полезный продукт и одновременно возвращает в биосферу отходы (без предварительной очистки или с очисткой и последующей частичной переработкой во вторичные полезные для общества продукты). В процессе производства вступают во взаимодействие экономические и экологические интересы общества (часто интересы перерастают в противоположности).

Оптимальное соотношение их между собой, при котором развивается экономика и соблюдаются требования экологической безопасности, диктуются нормативами качества окружающей среды. Различают Российские, межотраслевые (региональные) и отраслевые правовые вопросы.

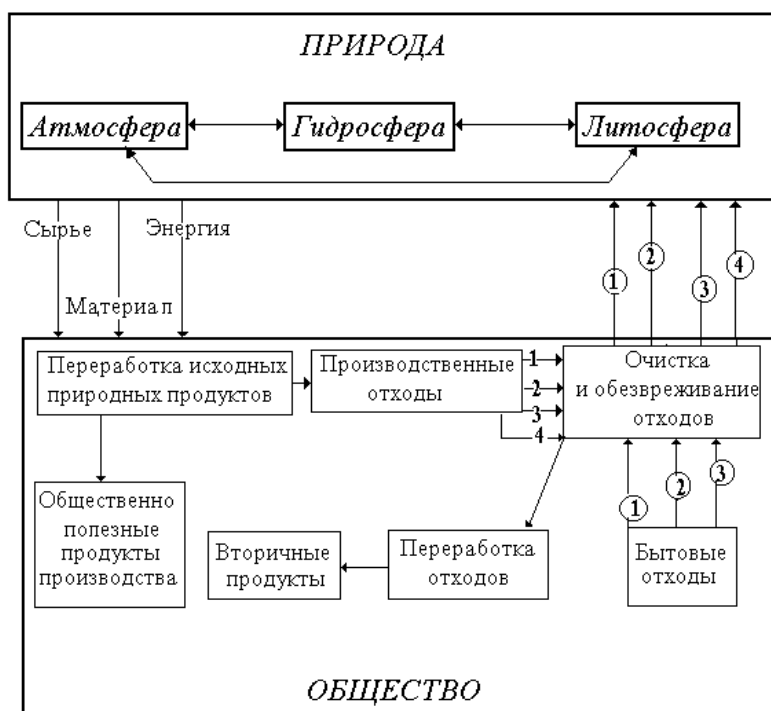


Рис. 1.1. Схема взаимодействия общества и экосферы.  
 1-газообразные отходы; 2-жидкие отходы; 3-твердые отходы;  
 4-энергетические отходы

Например, Закон “Об охране атмосферного воздуха” (Российский), “О мерах по охране и рациональному использованию природных ресурсов Каспийского моря” (межотраслевой, региональный), “Основы лесного законодательства России” (отраслевой).

Природоохранительное законодательство имеет предупредительное, запретительное, восстановительное, карательное и поощрительное значение.

Наиболее массовой разновидностью правовых документов в области охраны окружающей среды являются различные технические нормы и стандарты, которые имеют силу закона. Стандарты отражают обязательный минимум требований к качеству окружающей природной среды. Контроль за неуклонным выполнением законов, постановлений и других нормативных актов по охране окружающей природной среды осуществляется органами государства и общественными организациями.

Лица, виновные в нарушении природоохранительного законодательства, привлекаются к административной, дисциплинарной, материальной и уголовной ответственности.

Для того, чтобы сократить антропогенное воздействие на окружающую среду в соответствии с законами России об охране природы в про-

мышленности необходимы меры по совершенствованию производства и рекуперации отходов, по созданию процессов на основе двух видов технологий: а) малоотходной; б) безотходной.

Более точным и актуальным является термин "малоотходные технологии", поскольку в настоящее время любое производство не может полностью избежать отходов, хотя бы в виде энергии.

Малоотходные технологии – технологии, применение которых обеспечивает максимально полное использование перерабатываемого сырья и образующихся при этом отходов или безвредный возврат сравнительно небольших количеств последних в окружающую среду.

Безотходная технология – совокупность технологических процессов и средств, предусматривающих максимально полное использование в процессе производства сырьевых и топливно-энергетических ресурсов без образования отходов, вредных для окружающей среды.

Говоря о технологии, полезно вспомнить ее определение данное Д.И. Менделеевым, как "учение о ... выгодных (т.е. поглощающих наименее труда людского и энергии природы) приемах переработки природных продуктов в продукты потребные (необходимые, полезные, удобные) для применения в жизни людей". Менделеев считал, что технология должна " ... изучать важнейшие способы, выбрать из возможностей наиболее применимую по данным условиям времени и места, чтобы придать продукту наибольшую дешевизну при желаемых свойствах и формах". Мысль Д.И. Менделеева о привязке технологии к условиям времени и места весьма актуально для наших дней. В связи с этим следует отметить, что технология должна обеспечивать производство необходимых продуктов не только с минимальными расходами сырья, энергии, рабочей силы, но и с соблюдением экологических условий, сводящих к минимуму выбросы вредных веществ в биосферу.

Принцип безотходных технологий заимствован у природы, работающей по замкнутому циклу.

Процесс приближения производства к безотходной технологии характеризуется степенью использования сырья:

$$\eta = Q_{\text{п.п.}} / Q_{\text{общ}}, \quad (1.1)$$

где  $Q_{\text{п.п.}}$ ,  $Q_{\text{общ}}$  - соответственно количество сырья, ушедшего на образование полезного продукта и общего сырья.

В основном для существующих технологий степень использования сырья составляет 30%.

Человечество на данном этапе развития науки и техники еще не может создать полностью безотходные технологические процессы, и поэтому в настоящее время значительное внимание приходится уделять методам и средствам защиты окружающей среды.

Под методами защиты окружающей природной среды понимают комплекс технологических, технических и организационных мер, направленных на снижение или полное исключение антропогенного воздействия на биосферу.

Для защиты окружающей природной среды от антропогенных загрязнений используют следующие методы: технологические, организационно-технические.

Рассмотрим их подробнее.

**Технологические** методы предусматривают вмешательство в технологии, являющиеся источниками загрязнения. Так называемая "экологизация" технологий. Ее целью является максимальное ограничение вредных газовых выбросов в среду, включает систему газоочистки и утилизацию газов, создание схем с полным кругооборотом воды.

**Организационно-технические** методы служат для уменьшения концентраций и уровней загрязнений на пути их распространения в биосфере, т.е. невмешательство в технологию, а лишь борьба с уже образовавшимися в технологическом процессе загрязнениями путем использования технических средств защиты.

При проведении технологических мероприятий применяют прямые и косвенные методы. Прямые методы позволяют снизить массу, объем, концентрацию и уровень загрязнений непосредственно в источнике их образования при основном технологическом процессе. Например, улучшение качества топлива (снижение содержания в нем серы - основного загрязнителя атмосферы при сгорании); совершенствование топочных устройств, форсунок, горелок (при этом более полно сжигается топливо и тем самым снижается выброс оксидов углерода, азота и серы в атмосферу); перевод автотранспорта с бензинового на газовое топливо или на электропитание (электромобиль).

Косвенные методы не обеспечивают непосредственно снижения уровня загрязнений в источнике при основном технологическом процессе, но позволяют свести к минимуму или исключить их образование при проведении последующих технологических процессов. Высшая форма совершенствования технологии производства – создание замкнутых технологических процессов, систем оборотного водоснабжения и безотходной технологии, что возможно только при сочетании прямых и косвенных методов.

Организационно-технические методы, использование которых не связано с непосредственным воздействием на источник загрязнения, применяют для защиты окружающей природной среды путем:

- распределение источников загрязнения; оно не защищает непосредственно окружающую природную среду от загрязнений, но позволяет снизить локальную нагрузку вредных веществ на биосферу до допустимых концентраций и уровней, с нейтрализацией которых природа справиться сама.

- очистки (полной или до допустимых концентраций) выбросов, поступающих в биосферу с помощью специальных технических устройств и аппаратов, использующих физические, химические, физико-химические и биологические способы очистки и обезвреживания загрязнителей.

На нынешнем уровне развития технологии применения организационно-технических методов является пока основным способом борьбы с загрязнениями окружающей среды. При этом предпочтение отдается разработке и совершенствованию устройств и аппаратов очистки выбросов в биосферу.

### **1.1. Состояние окружающей природной среды Саратовской области**

Экологическое состояние Саратовской области характеризуется как сложное. Область относится к наиболее индустриально нагруженным районам России, и состояние окружающей среды во многом зависит от динамики показателей, характеризующих ее развитие.

Анализ материалов Областного комитета по охране окружающей среды, характеризующих состояние окружающей среды и использование природных ресурсов Саратовской области, показывает, что существенное сокращение сбросов и выбросов в окружающую среду, связанное со спадом производства, наблюдавшееся с 1993 года, практически приостановилось. Спад промышленного производства не вызвал уменьшения техногенной нагрузки на окружающую природную среду области.

В области остаются не решенными многие экологические проблемы:

- не решается вопрос со строительством областного полигона по захоронению промышленных отходов. Наибольшую экологическую опасность представляют высокотоксичные отходы 1-2-3 классов опасности: отходы органических растворителей, отходы гальванических производств и осадки очистных сооружений, содержащие тяжелые металлы.

- постоянным источником загрязнения атмосферного воздуха остается автотранспорт, составляя около 40% от объема валового выброса загрязняющих веществ.

- сохраняется проблема с обеспечением населения качественной питьевой водой. В левобережных районах, где используется вода из открытых источников, нестандартность воды достигает 80-90%.

- продолжается волновая переработка берегов Саратовского и Волгоградского водохранилищ. Водоохранилища безхозны, Саратовская ГЭС не имеет разрешения на спецводопользование, лицензии на производство электроэнергии не прошли экологическую экспертизу.

- отсутствуют очистные сооружения в городах Аткарске, Вольске, Красном Куте и других районных центрах.

- отсутствует единый центр по руководству, координации действий и выработке решений по проблеме уничтожения запасов химического оружия, хранящегося на территории области.

К сожалению, проблемы не решаются так эффективно, как того требует сложившаяся ситуация. В первую очередь это обусловлено сложной экономической обстановкой.

За последние годы произошли существенные изменения в области охраны природы, наметилась тенденция к уменьшению вредного влияния на окружающую среду.

В области принято решение о разработке Программы, в которой за основу взяты критерии и показатели социального, экономического и экологического устойчивого развития Саратовской области.

## **Глава 2. ЗАЩИТА ВОЗДУШНОГО БАССЕЙНА**

### **2.1. Нормирование загрязняющих веществ в воздухе**

В связи с загрязнением атмосферы в России и многих других странах мира приняты ограничения на выброс вредных веществ промышленными предприятиями, в частности, путем установления предельно допустимых концентраций [ПДК] и предельно допустимых выбросов [ПДВ].

ПДК ( $\text{мг}/\text{м}^3$ ) – это норматив – максимальные концентрации вредных веществ в почве, воздушной и водной среде, при превышении которых отмечается их негативное воздействие на здоровье человека и окружающую природную среду. ПДК устанавливается на основании комплексных исследований действия вредных веществ,  $\text{мг}/\text{м}^3$ .

По степени воздействия на организм человека 12.1.007-76 ССБТ вредные вещества подразделяют на четыре класса опасности:

- 1 - вещества чрезвычайно опасные;
- 2 - вещества высокоопасные;
- 3 - вещества умеренно опасные;
- 4 - вещества малоопасные.

Класс опасности вредных веществ устанавливается в зависимости от норм и показателей, указанных в табл.2.1.

Каждое конкретное вредное вещество относится к классу опасности по показателю, значение которого соответствует наиболее высокому классу опасности.

В качестве примера в табл. 2.1 даны показатели, оценивающие токсическое действие веществ по их абсолютным количествам, вызывающим определенный биологический эффект.

**Предельно-допустимая концентрация вредного вещества в воздухе рабочей зоны** - Концентрация, которая при ежедневной (кроме выходных дней) работе в течение 8 часов на протяжении всего рабочего стажа не может вызвать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья, обнаружи-



ваемых современными методами исследований в процессе работы или в отдаленные сроки жизни настоящего и последующих поколений.

**Средняя смертельная доза при введении в желудок** - доза вещества, вызывающая гибель 50% животных при однократном введении в желудок, мг/кг.

**Средняя смертельная доза при нанесении на кожу** - доза вещества, вызывающая гибель 50% животных при однократном нанесении на кожу, мг/кг.

**Средняя смертельная концентрация в воздухе** - концентрация вещества, вызывающая гибель 50% животных при двух-четырёхчасовом ингаляционном воздействии, мг/м<sup>3</sup>.

**Коэффициент возможного ингаляционного отравления (КВИО)** - отношение максимально допустимой концентрации вредного вещества в воздухе при 20°C к средней смертельной концентрации вещества для мышей при двухчасовом воздействии. КВИО объединяет два важнейших показателя опасности острого отравления: летучесть вещества и дозу, вызывающую наибольший биологический эффект, т.е. гибель организма.

Таблица 2.1

Классификация опасности веществ по степени воздействия на организм

| Показатель  | Нормы для класса опасности |           |            |              |
|---|----------------------------|-----------|------------|--------------|
|   | 1                          | 2         | 3          | 4            |
| Предельно допустимая концентрация (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, мг/м <sup>3</sup> | менее 0,1                  | 0,1 - 1,0 | 1,1 - 10,0 | более 10,0   |
| Средняя смертельная доза при введении в желудок, мг/кг  | менее 15                   | 15-150    | 151-5000   | более 5000   |
| Средняя смертельная доза при нанесении на кожу, мг/кг   | менее 100                  | 100-500   | 501-2500   | более 2500   |
| Средняя смертельная концентрация в воздухе, мг/м <sup>3</sup>                                     | менее 500                  | 500-5000  | 5001-50000 | более 50 000 |
| Коэффициент возможности ингаляционного отравления (КВИО)  | более 300                  | 300-3000  | 29-30      | менее 3      |
| Зона острого действия   | менее 6,0                  | 6,0-18,0  | 18,1-54,0  | более 54,4   |
| Зона хронического действия  | более 10,0                 | 10,0-50,0 | 4,9-2,5    | менее 2,5    |

**Зона острого действия** - отношение средней смертельной концентрации вредного вещества к минимальной (пороговой) концентрации, вызывающей изменение биологических показателей на уровне целостного организма, выходящих за пределы приспособительных физиологических реакций.

**Зона хронического действия** - отношение минимальной (порого-

вой) концентрации, вызывающей изменение биологических показателей на уровне целостного организма, выходящих за пределы приспособительных физиологических реакций к минимальной (пороговой) концентрации, вызывающей вредное действие в храническом эксперименте по 4 ч, пять раз в неделю на протяжении не менее четырех месяцев. Чем меньше зона острого действия, тем опаснее вещество.

**ПДВ загрязняющих веществ** – максимальное количество вредных веществ, которое одновременно или за единицу времени может быть выброшено данным предприятием в атмосферу или водную среду, не приводя при этом к превышению в них ПДК загрязняющих веществ. Эти нормативы устанавливаются для каждого источника выбросов (стационарных и нестационарных). Непосредственный контроль за источниками выбросов и ПДВ осуществляется на самих предприятиях.

С позиции экологии ПДК вредных веществ имеет смысл верхнего предела устойчивости организма, при превышении которого то или иное вещество становится лимитирующим. Все загрязняющие вредные вещества в токсикологии принято оценивать по их воздействию на организм. Наиболее характерными являются собственно токсические (резорбтивные) и рефлекторные (органолептические) воздействия.

Рефлекторные реакции могут проявляться в форме ощущения запаха, световой чувствительности и т.п. Резорбтивное действие может быть общетоксическим, канцерогенным, мутагенным и др.

Эти обстоятельства вызвали необходимость устанавливать для загрязняющих воздух веществ два вида предельно допустимых концентраций: максимальную разовую (ПДК<sub>м.р.</sub>) и среднесуточную (ПДК<sub>с.с.</sub>). Первая вводится с целью предупреждения негативных рефлекторных реакций при кратковременном воздействии, а вторая - для предупреждения токсического действия

В связи с тем, что концентрации загрязнений в атмосферном воздухе не постоянны во времени и меняются в зависимости от метеорологических условий, рельефа местности, характера выброса пробы воздуха, в соответствии с требованиями стандартов должны отбираться несколько раз в сутки в течение короткого промежутка времени. Наивысшее значение содержания загрязняющих примесей в атмосферном воздухе, полученное при анализе многократно отобранных проб, называется максимальной разовой концентрацией.

Среднесуточная ПДК, устанавливаемая для предупреждения общетоксического, канцерогенного и мутагенного воздействия на человека, определяется как среднеарифметическое значение разовых концентраций.

При необходимости ускоренного определения ПДК новых веществ используют расчетные методы. В основе расчета находится установление физиологических порогов воздействия вещества на организм. По порогу

обонятельного ощущения предложена эмпирическая формула для определения максимальной разовой ПДК:

$$1g \text{ ПДК}_{\text{м.р.}} = 0,95 \text{ } 1g x_1 - 0,51, \quad (2.1)$$

где  $x_1$  - порог обонятельного ощущения у наиболее чувствительных лиц, г/м<sup>3</sup>.

Предельно допустимую среднесуточную концентрацию также можно определить по аналогичному порогу:

$$1g \text{ ПДК}_{\text{с.с.}} = 0,86 \text{ } 1g x_1 - 0,79, \quad (2.2)$$

При совместном присутствии в атмосферном воздухе нескольких веществ, обладающих суммацией действия, их общая концентрация должна удовлетворять условию:

$$C_1/\text{ПДК}_1 + C_2/\text{ПДК}_2 + C_3/\text{ПДК}_3 \leq 1, \quad (2.3)$$

где  $C_1, C_2, C_3$  – фактическая концентрация вредных веществ в атмосферном воздухе при отборе проб в одной и той же точке местности, мг/м<sup>3</sup>.

Состояние атмосферы Саратовской области определяется режимом и интенсивностью работы предприятий, их технологическими особенностями, количеством и состоянием автотранспортных средств, напряженностью их движения по автомагистралям, качеством и составом используемого топлива. Кроме того, на на объемы загрязняющих веществ во многом влияет состояние природоохранного оборудования, режим и качество его работы, эффективность использования.

Результаты наблюдений на стационарных станциях Приволжского Центра по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (ЦГМС) в городах Саратове, Энгельсе и Балакове свидетельствуют о высоком уровне загрязнения атмосферы. Во всех городах наблюдения проводятся по четырем основным ингрдиентам: пыли, диоксиду серы, оксиду углерода и диоксиду азота. Кроме того, проводятся наблюдения за содержанием в атмосферном воздухе 12 специфических примесей:

в Саратове - бензапирен, углеводороды, растворимые сульфаты, фтористый водород, фенол, формальдегид, хлористый водород, аммиак, тяжелые металлы;

в Энгельсе - уксусная кислота, аммиак;

в Балакове - фтористый водород, аммиак, сероуглерод.

Содержание а атмосфере сероводорода, аммиака, растворимых сульфатов, диоксида серы, ниже предельно допустимых концентраций. Азапыленность города Саратова находится на уровне 0,3 ПДК.

Выше значений ПДК находится содержание фенола в воздухе городов Саратова и Энгельса, фтористого водорода в г. Саратове, сероуглерода в г. Балаково, сероводород в г. Балаково, уксусной кислоты в г. Энгельсе и формальдегида в гг. Саратове и Энгельсе. К сожалению, средний уровень загрязнения превышает средние значения для России по формальдегиду в 1,5 раза, фенолу 1,3 раза.

Наблюдается рост содержания таких веществ как оксид углерода, диоксид азота. На формирование уровня загрязнения воздуха происходит под влиянием метеорологических факторов. Высокий уровень загрязнения приземного слоя наблюдается при слабых ветрах и штилях. Уменьшению концентрации вредных веществ способствует увеличение скорости ветра и вымывание вредных веществ осадками.

## 2.2. Защита атмосферы от промышленных загрязнений

Примечание [ГС1]:

Основными источниками загрязнения атмосферного воздуха являются промышленные предприятия, транспорт, тепловые электростанции. Загрязнения в атмосферу могут поступать из источников непрерывно или периодически, залпами или мгновенно. В случае залповых выбросов за короткий промежуток времени в воздух выделяется большое количество вредных веществ. Залповые выбросы возможны при авариях, при сжигании быстрогорящих отходов производства на специальных площадках уничтожения.

При мгновенных выбросах загрязнения выбрасываются в доли секунды иногда на значительную высоту. Они происходят при взрывных работах. В результате этого в атмосферу поступают с отходящими газами твердые, жидкие, паро- и газообразные неорганические и органические вещества. Поэтому по агрегатному состоянию загрязнения подразделяют на твердые, жидкие, газообразные и смешанные.

Отходящие газы промышленности, содержащие взвешенные твердые или жидкие частицы, представляют собой двухфазные системы (пыли, дымы, туманы).

Газовые выбросы классифицируются также по организации отвода и контроля - на организованные и неорганизованные; по температуре - на нагретые (температура газопылевой смеси выше температуры воздуха) и холодные; по признакам очистки - на выбрасываемые без очистки (организованные и неорганизованные) и после очистки (организованные).

Организованный промышленный выброс – это выброс, поступающий в атмосферу через специально сооруженные газоходы, воздухопроводы, трубы.

Неорганизованный выброс – поступающий в атмосферу в виде ненаправленных потоков газа в результате нарушения герметичности оборудования, отсутствия или неудовлетворительной работы оборудования по отсосу газа в местах загрузки, выгрузки и хранения продукта.

По количеству выбрасываемых в атмосферу веществ и продолжительности их действия на окружающую среду наибольшее опасение экологов вызывают такие соединения, как диоксид серы, оксиды азота, сероводород, меркаптаны и другие токсичные компоненты промышленных газовых выбросов. Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в воздухе представлены в таб. 2.2.

Остановимся на характеристике некоторых из них.

Таблица 2.2

Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в воздухе

| Наименование загрязняющего вещества | Значения предельно допустимых концентраций, мг/м <sup>3</sup> |                                   |       |                     |
|-------------------------------------|---|-----------------------------------|-------|---------------------|
|                                     | Для растений (м.р.)   | Для древесных пород (м.р.) (с.с.) |       | Для человека (м.р.) |
| Диоксид серы                        | 0,02  | 0,03                              | 0,015 | 0,5                 |
| Оксиды азота                        | 0,02  | 0,04                              | 0,02  | 0,085               |
| Аммиак                              | 0,05  | 0,1                               | 0,04  | 0,2                 |
| Бензол                              | 0,1   | 0,1                               | 0,05  | 1,5                 |
| Хлор                                | 0,25  | 0,025                             | 0,015 | 0,1                 |
| Сероводород                         | 0,02  | 0,008                             | 0,008 | 0,008               |
| Формальдегид                        | 0,02  | 0,02                              | 0,003 | 0,035               |
| Пыль, цемент                        | -   | 0,2                               | 0,05  | 0,5                 |
| Метанол                             | 0,2   | 0,2                               | 0,1   | 1,0                 |

**Оксид углерода** - газ без цвета и вкуса. Плотность 0,97, горюч. С воздухом может образовывать взрывчатую смесь. В воде практически не растворим. При вдыхании проникает в кровь и образует комплексное соединение с гемоглобином - карбоксигемоглобин. Окись углерода реагирует с гемоглобином крови в 210 раз быстрее, чем кислород, что приводит к развитию гипоксии (кислородная недостаточность), признаком которой являются изменения в центральной нервной системе, поражения тканей дыхательной системы, снижение остроты зрения т.д. Увеличенные среднесуточные концентрации СО способствует возрастанию смертности лиц с сердечно-сосудистыми заболеваниями.

Содержание СО в воздухе в зависимости от степени концентрации вызывает хроническое отравление при длительном вдыхании (С=0,01% об.); слабое отравление через час (С=0,05% об.); потерю сознания через несколько вдохов (С=1% об.).

Оксид углерода является высокотоксичным газом. ПДК его в рабочей зоне составляет 20 мг/м<sup>3</sup>, в атмосфере (максимальная разовая концентрация) - 3 мг/м<sup>3</sup>, среднесуточная - 1 мг/м<sup>3</sup>.

Оксид углерода образуется при неполном сгорании веществ, содержащих углерод. Он входит в состав газов, выделяющихся в процессах вы-

плавки и переработки черных и цветных металлов, выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания и т.д.

**Оксиды азота** - смесь различных оксидов ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ). Наибольшую опасность представляет  $\text{NO}_2$  и его компонент  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Плотность  $\text{NO}_2$  составляет 1,58. Верхний температурный предел существования  $\text{NO}_2$  -  $620^\circ\text{C}$ . При этой температуре  $\text{NO}_2$  полностью диссоциирует на  $\text{NO}$  и кислород. При понижении температуры оксид азота окисляется до диоксида. Процесс окисления завершается при температуре  $150^\circ\text{C}$ . Воздействие оксидов азота на человека приводит к нарушению функций легких, к изменению слизистой оболочки бронхов. При низких концентрациях оксидов азота в воздухе эти изменения могут наступить спустя длительное время. Изменяется также состав крови. Воздействию оксидов азота в большей степени подвержены дети и люди, страдающие сердечно-сосудистыми заболеваниями.

Содержание оксидов азота в воздухе в зависимости от концентрации вызывает раздражение слизистых оболочек носа и глаз ( $C=0,0013\%$  об.); начало кислородного голодания ( $C=0,002\%$  об.); отек легких ( $C=0,008\%$  об.).

**Сернистый ангидрид** - бесцветный газ с резким запахом. Плотность - 2,264. Хорошо растворяется в воде, образуя сернистую кислоту. Длительное воздействие даже относительно низких концентраций сернистого ангидрида увеличивает смертность от сердечно-сосудистых заболеваний, способствует возникновению бронхитов, астмы и других респираторных заболеваний. Содержание сернистого ангидрида в воздухе в зависимости от степени концентрации вызывает раздражение слизистой оболочки глаз, кашель ( $C=0,001\%$  об.); раздражение слизистой горла ( $C=0,0017\%$  об.); отравление через 3 минуты ( $C=0,004\%$  об.); отравление через 1 минуту ( $C=0,01\%$  об.).

**Углеводороды** - обширная группа соединений типа  $\text{C}_x\text{H}_y$ . В промышленных газовых выбросах и отходящих газа автомобильного транспорта обнаружено более ста их разновидностей. Углеводороды обладают неприятным запахом и оказывают токсичное воздействие на окружающую среду. Продукты фотохимических реакций углеводородов с оксидами азота образуют смог.

Для обезвреживания отходящих газов от газообразных и парообразных токсичных веществ применяют следующие методы: абсорбционный; адсорбционный; каталитический; термический; конденсации; компримирования.

В промышленной практике эффективность обезвреживания отходов определяют по степени обезвреживания, или коэффициенту полезного действия, который находят из формулы материального баланса:

$$G_n - G_k$$

$$V_k \quad C_k$$

$$\eta = \frac{G_n}{G_n} \cdot 100 = \left(1 - \frac{V_n C_n}{V_n C_n}\right) \cdot 100, \quad (2.4)$$

где  $G_n, G_k$  - массовый расход обезвреживаемого соединения, поступающего в систему и выходящего из нее, кг/с;  $C_n, C_k$  - концентрация соединений в газах или жидкости, поступающих в систему обезвреживания или выходящих из нее, кг/м<sup>3</sup>.

Абсорбционные методы очистки отходящих газов подразделяют по следующим признакам: абсорбируемому компоненту; типу применяемого абсорбента; по характеру процесса (с циркуляцией газа и без циркуляции газа); по использованию абсорбента (с регенерацией и возвращением его в цикл—циклические и без регенерации—не циклические); по использованию улавливаемых компонентов (с рекуперацией и без рекуперации); по типу рекуперированного продукта; по организации процесса очистки и типам абсорбционных аппаратов.

Для физической абсорбции на практике применяют воду, органические растворители, не вступающие в реакцию с извлекаемым газом, и водные растворы этих веществ.

При хемосорбции в качестве абсорбента используют водные растворы солей и щелочей, органические вещества и водные суспензии различных веществ.

Адсорбционные методы очистки газов используют для удаления из них газообразных и парообразных примесей. Достоинством метода является высокая степень очистки, а недостатком - невозможность очистки запыленных газов.

Каталитические методы основаны на химических превращениях токсичных компонентов в нетоксичные на поверхности твердых катализаторов. Очистке подвергают газы, не содержащие пыли и катализаторных ядов. Метод эффективен для очистки газов от оксидов азота, углерода, серы и от органических примесей.

В табл. 2.3. приведена сравнительная оценка эффективности некоторых методов и аппаратов обезвреживания газовых выбросов.

В рекуперационной технике наряду с другими методами для улавливания паров летучих растворителей используют методы конденсации и компримирования.

В основе метода конденсации лежит явление уменьшения давления насыщенного пара растворителя при понижении температуры. Смесь паров растворителя с воздухом предварительно охлаждают в теплообменнике, а затем конденсируют. Проведение процесса очистки паровоздушных смесей методом конденсации сильно осложнено, поскольку содержание паров летучих растворителей в этих смесях обычно превышает нижний предел их взрываемости.

К недостаткам этого метода относятся также высокие расходы холодильного агента и электроэнергии и низкий процент конденсации паров. Выход растворителей обычно не превышает 70-90%. Технология конденсации является рентабельным лишь при содержании паров растворителя в подвергаемом очистке потоке более  $100 \text{ г/м}^3$ , что существенно ограничивает область применения установок конденсационного типа.

Способ компримирования базируется на том же явлении, что и метод конденсации, но применительно к парам растворителей, находящихся под избыточным давлением. Процесс компримирования более сложен в аппаратном оформлении, т.к. в схеме улавливания паров растворителей необходим компримирующий агент. Кроме того, он сохраняет все недостатки, присущие методу конденсации, и не обеспечивает возможность улавливания паров летучих растворителей при их низких концентрациях.

Термические технологии (прямое сжигание) применяют для обезвреживания газов от легкоокисляемых токсичных, а также дурнопах-



Таблица 2.3

Сравнительная оценка эффективности методов и аппаратов обезвреживания газовых выбросов

| Соединения        | Метод, аппарат обезвреживания                               | C <sub>к</sub> , мг/м <sup>3</sup> | η, % | В атмосфере                             |                    |                        |      |
|-------------------|---|------------------------------------|------|---|--------------------|------------------------|------|
|                   |   |                                    |      | ПДК <sub>с.с.</sub> , мг/м <sup>3</sup> | КБ <sub>с.с.</sub> | СЭ <sub>с.с.</sub> , % |      |
| Окислы азота      | Абсорбция на угле СКТ                                       | 450                                | 96,8 | 0,085                                   | 5280               | 1,89·10 <sup>-4</sup>  |      |
|                   | Абсорбция 3% раствором NaOH в абсорбере АКБ                 | 4                                  | 90,0 | 0,085                                   | 47,05              | 2,13·10 <sup>-2</sup>  |      |
| Фтористый водород | Абсорбция 3% раствором NaOH в абсорбере КСШ в абсорбере АКБ | 70                                 | 99,7 | 0,005                                   | 14000              | 7·10 <sup>-3</sup>     |      |
|                   |   | 0,05                               | 99,3 | 0,005                                   | 100                | 1,0                    |      |
| Этилмеркаптан     | Сжигание в камерной печи основной продукт продукты распада: | 0,2                                | 99,9 | —                                       | —                  | —                      |      |
|                   |   | CO                                 | 1000 | —                                       | 1                  | 1000                   | 0,10 |
|                   |   | NO+NO <sub>2</sub>                 | 700  | —                                       | 0,085              | 825                    | 0,12 |
|                   |   | SO <sub>2</sub>                    | 86   | —                                       | 0,05               | 1720                   | 0,16 |

нущих примесей. Они основаны на сжигании горючих примесей в топках печей или факельных горелках. Преимуществом термической очистки является простота аппаратуры, универсальность использования. Недостатки метода состоят в необходимости дополнительного топлива при сжигании низкоконцентрированных газов, а также дополнительной абсорбции или адсорбции газов после сжигания.

Следует отметить, что сложный химический состав выбросов заранее предопределяет многоступенчатые схемы очистки, представляющие собой комбинацию разных методов.

В промышленной экологии наибольшее распространение получили абсорбционный, адсорбционный и каталитический процессы.

### 2.3. Абсорбционные методы очистки газов

Абсорбционные методы очистки газов основаны на различной растворимости газов в жидкостях. Их можно классифицировать по различным признакам и в зависимости от физико-химической основы их делят на процессы физической и химической абсорбции (или хемосорбции, т.е. абсорбции сопровождающейся химической реакцией газа с хемосорбентом).

Рассмотрим некоторые аспекты физической и химической абсорбции.

При физической абсорбции взаимодействие молекул в растворе обуславливается силами Ван-дер-Ваальса. В качестве абсорбентов обычно применяют воду, органические растворители - неэлектролиты, не реагирующие с растворами газов, и их водные растворы.

Опытные данные по растворимости газов в жидкостях приведены в справочниках. Когда концентрация растворенного газа мала, а температура и давление далеки от критических значений, равновесие в системах газ-жидкость определяется законом Генри:

$$p_i = Y_i x_i \quad \text{или} \quad y_i^* = (H_i/P) x_i = K x_i, \quad (2.5)$$

где  $p_i$  - парциальное давление  $i$ -го компонента в газах при равновесии;  $H_i$  - константа Генри  $i$ -компонента, имеющая размерность давления;  $x_i$  - молярная доля  $i$ -компонента в жидкости;  $y_i^*$  - молярная доля  $i$  компонента в газовой фазе при равновесии;  $P$  - общее давление;  $K = H_i/P$  - безразмерная константа.

Константа Генри увеличивается с ростом температуры, причем соблюдается соотношение:

$$d \ln H_i / d(1/T) = \Delta H / R, \quad (2.6)$$

где  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T$  - температура;  $\Delta H$  - теплота абсорбции,

Кинетика физической абсорбции изучена относительно хорошо. Во многих случаях особенно при больших концентрациях извлекаемого компонента, скорость абсорбции лимитируется скоростью диффузии в жидкой фазе. При тонкой очистке, т.е. когда концентрация примеси мала, независимо от механизма абсорбции скорость ее лимитируется диффузией примесей в газовой фазе.

При хемосорбции молекулы газа, растворенного в жидкости, вступают в реакцию с активным компонентом абсорбента. Большинство реакций, протекающих при очистке, являются экзотермическими и обратимыми, поэтому при повышении температуры раствора образующиеся химические соединения разлагаются с выделением исходных компонентов.

Растворимость газа при хемосорбции зависит от физической растворимости газа, константы равновесия химической реакции, стехиометрических соотношений при реакции и других факторов.

Кроме того, растворы хемосорбентов во многих случаях являются сильными или слабыми электролитами, к которым неприменимы уравнения теории разбавленных растворов.

Характерная особенность растворимости газов в хемосорбентах заключается в неравномерном росте растворимости при увеличении давления: чем выше давление, тем медленнее (по мере расхода хемосорбента) повышается растворимость. Зависимость растворимости газа от давления в данном случае более сложная, чем при физической абсорбции. Одним из наиболее простых случаев равновесия газ-жидкость при хемосорбции является равновесие при следующих трех основных условиях:

- 1) в растворе протекает только одна химическая реакция;

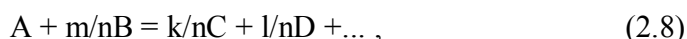
2) коэффициенты активности компонентов не зависят от состава и в простейшем случае равны единице;

3) физическая растворимость газа ( $x_{\phi}$ ) мала по сравнению с их химической растворимостью ( $x_x$ ), т.е. общая растворимость  $x = x_{\phi} + x_x \approx x_x$ .

В этом случае уравнение химической реакции может быть записано следующим образом:



или



где A - растворяемый газ; B - хемосорбент; C и D - продукты реакции; n, m, k, l - стехиометрические коэффициенты.

Учитывая второе условие, константу равновесия можно записать через концентрацию реагирующих компонентов. Если при равновесии прореагировало x молей газа A, то в растворе останется ( $B_0 - mx/n$ ) молей хемосорбента ( $B_0$  - начальная концентрация хемосорбента) и появится  $kx/n$  молей вещества C,  $lx/n$  молей вещества D и т.д. Следовательно,

$$K_p = \frac{(kx/n)^{k/n} (lx/n)^{l/n} \dots}{x_{\phi}(B_0 - mx/n)^{m/n}} = i \frac{x^h}{x_{\phi}(B_0 - jx)^j}, \quad (2.9)$$

где  $i = (k/n)^{k/n} (l/n)^{l/n} \dots$ ,  $h = (k + l + \dots)/n$ ,  $j = m/n$  - коэффициенты, зависящие от стехиометрических соотношений при реакции растворенного газа с хемосорбентом.

Коэффициент h представляет собой общее число молей (или ионов) продуктов реакции на 1 моль (ион) прореагировавшего газа. Аналогично коэффициент j равен числу молей (ионов) хемосорбента, реагирующих с 1 молем растворенного газа. Если справедливо первое условие, коэффициенты i, h, j являются целыми числами. Переход от данного уравнения к условиям равновесия с газовой фазой можно осуществить через константы равновесия для физически растворенного газа:

$$x_{\phi} = \frac{P_A}{K_{\phi}} = \frac{P_A}{K_{\Gamma} \quad x \rightarrow 0}, \quad (2.10)$$

тогда

$$P_A = K_{\Phi} \frac{i x^h}{K_p(B_0 - jx)^j} = K \frac{x^h}{(B_0 - jx)^j} . \quad (2.11)$$

При принятых допущениях величина  $K$  зависит только от температуры и характеризует равновесие газ - жидкость с учетом физического равновесия газ - жидкость и химического равновесия газ - хемосорбент.

Уравнение (2.11) иногда удобнее применять в таком виде, чтобы в него входила степень использования хемосорбента  $\alpha = x/B_0$  (степень насыщения, степень протекания реакции). Тогда, отсюда,

$$P_A = K \frac{(\alpha B_0)^h}{(B_0 - j\alpha B_0)^j} = K B_0^{h-j} \frac{\alpha^h}{(1 - j\alpha)^j} . \quad (2.12)$$

Таким образом, в уравнение равновесия газ - жидкость при хемосорбции входят не менее трех констант. Эти константы могут быть определены либо независимым путем ( на основе данных о механизме и константе равновесия реакции, о физической растворимости газа в абсорбенте), либо непосредственно обработкой экспериментальных данных о химической растворимости газа в этой системе.

Из уравнений (2.11) и (2.12) следует, что при равных значениях  $K$  и  $B_0$  большое влияние на ход кривой равновесия оказывает стехиометрия процесса. Так, хемосорбенты с высоким значением  $h$  ( $h > 1$ ) хуже регенерируются при снижении давления, но выгодны при тонкой очистке и при низких парциальных давлениях исходного газа.

По уравнению (2.11) видно, что увеличение концентрации хемосорбента  $B_0$  приводит к уменьшению давления газа над раствором при одинаковой концентрации  $x$  газа в растворе. Экспериментальные данные в ряде случаев хорошо описываются уравнениями типа (2.11), в которые входят коэффициенты  $i$ ,  $h$ ,  $j$ , представляющие собой целые числа. В более сложных условиях, когда в процессе абсорбции две или несколько последовательных или параллельных реакций, коэффициенты  $i$ ,  $h$  и  $j$  могут быть дробными и будут зависеть от  $x_x$ . Однако во всех случаях их физический смысл остается неизменным и отражает стехиометрические соотношения между реагирующими компонентами.

Преимущество абсорбционных методов заключается в возможности экономичного извлечения большого количества газов и осуществления непрерывных технологических процессов. К недостаткам этих методов относятся громоздкость оборудования, сложность и многоступенчатость технологических схем. Принципиальным недостатком является загрязнение очищаемого газа парами растворителя.

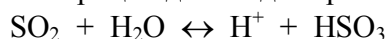
### 2.3.1 Абсорбционная очистка газов от серосодержащих соединений

Наиболее важными в промышленной экологии являются абсорбционные процессы очистки газовых выбросов от серосодержащих веществ (диоксид серы, сероводород, сероуглерод, меркаптаны), присутствующих в нефтяных, коксовых, технологических и топочных газах.

Для очистки отходящих газов от диоксида серы предложено большое количество хемосорбционных методов. Однако на практике нашли применение лишь некоторые из них. Это связано с тем, что объемы отходящих газов велики, а концентрация в них диоксида серы мала, газы характеризуются высокой температурой и значительным содержанием пыли.

Для абсорбции могут быть использованы вода, водные растворы и суспензии солей щелочных и щелочноземельных металлов.

Абсорбция диоксида серы водой сопровождается реакцией:



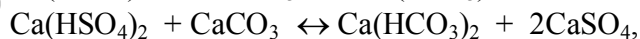
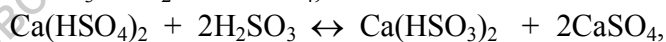
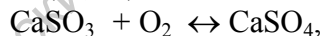
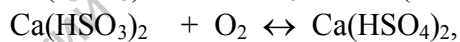
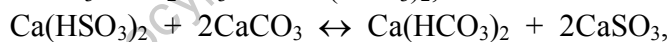
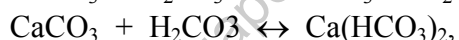
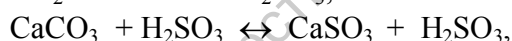
Растворимость диоксида серы в воде мала, в связи с чем, для очистки требуется большой расход воды и абсорберы с большими объемами. Удаление диоксида серы из раствора ведут при нагревании до 100°C. Таким образом, проведение процесса связано с большими энергозатратами.

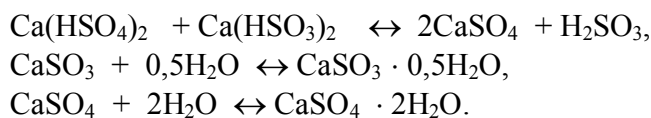
В Норвегии разработан процесс, в котором в качестве поглотителя диоксида серы используют раствор морской соли, имеющий слабощелочную реакцию. За счет этого растворимость в ней диоксида серы возрастает.

Достоинством известняковых и известковых методов является простота технологической схемы, низкие эксплуатационные затраты, доступность и дешевизна сорбента, возможность очистки газа без предварительного охлаждения и обеспыливания.

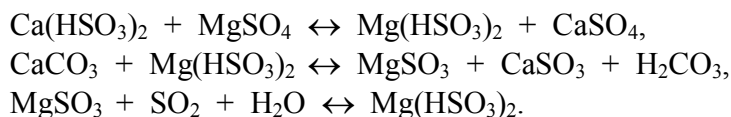
На практике применяют известняк, мел, доломит, мергели, т.е. минералы, содержащие оксиды кремния, алюминия, кальция, железа, магния, марганца, калия и натрия. Известь получают обжигом карбонатных пород при 1100-1300°C.

Процесс абсорбции диоксида серы для известкового и известнякового методов представляется в виде следующих стадий:





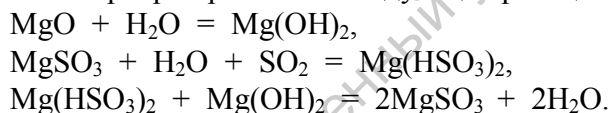
Протекание тех или иных реакций зависит от состава и pH суспензии. В случае присутствия в растворе различных примесей процесс абсорбции значительно усложняется. Например, действие небольших количеств сульфата магния повышает степень очистки и степень использования известняка:



Недостатки известковых и известняковых методов заключаются в зарастании систем отложениями гипса, коррозией и эрозией оборудования, значительным брызгоуносом абсорбента и образование осадков.

Одним из перспективных и дешевых нерекуперативных методов очистки дымовых газов от диоксида серы является метод, основанный на использовании щелочных сточных вод предприятий. При этом достигается высокая степень очистки газов и одновременная нейтрализация стоков. Наиболее перспективными являются рекуперационные методы очистки с регенерацией хемосорбентов. В этих процессах поглотитель регенерируют и повторно используют для очистки, а извлекаемый компонент перерабатывают в товарные серосодержащие продукты: серную кислоту, элементную серу, сжиженный диоксид серы и сульфаты металлов.

Магнезитовый метод очистки газов от диоксида серы предусматривает поглощение последнего оксид-гидроксидом магния. В процессе хемосорбции образуются кристаллогидраты сульфита магния, которые сушат, а затем термически разлагают на газ, содержащий  $\text{SO}_2$  и оксид магния. Газ перерабатывают в серную кислоту, а оксид магния возвращают на абсорбцию. В абсорбере протекают следующие реакции:

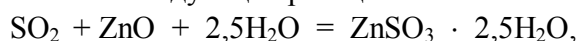


Растворимость сульфита магния в воде ограничена, избыток его в виде  $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  выпадает в осадок.

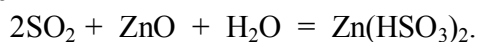
Достоинства магнезитового метода заключаются в возможности очистки горячих газов без предварительного охлаждения, получении в качестве продукта рекуперации серной кислоты, доступности и дешевизне хемосорбента и высокой эффективности очистки.

К недостаткам этого процесса следует отнести сложность технологической схемы, неполное разложение сульфата магния при обжиге и значительные потери оксида магния при регенерации.

Сущность цинкового метода очистки газов от диоксида серы состоит в том, что абсорбентом  $\text{SO}_2$  служит суспензия цинка и процесс абсорбции протекает по следующей реакции:



При большой концентрации кислорода в газе может протекать реакция



Образующийся сульфид цинка нерастворим в воде. Его отделяют в гидроциклонах, а затем сушат и обжигают при  $350^\circ\text{C}$ .

Сульфит цинка разлагается по реакции:

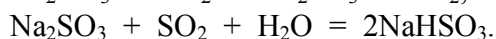
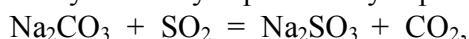


Образующийся диоксид серы перерабатывают, оксид цинка возвращают в абсорбцию.

Очистка по цинковому методу может осуществляться при температуре газа  $200\text{--}250^\circ\text{C}$ . Однако, образование сульфата цинка, который экономически нецелесообразно подвергать регенерации, а необходимо непрерывно выводить из системы и добавлять в нее эквивалентное количество оксида цинка.

Абсорбция  $\text{SO}_2$  хемосорбентами на основе натрия проводится с помощью нелетучих сорбентов, обладающих большой поглотительной способностью. Метод может использоваться для улавливания диоксида серы из газов любой концентрации.

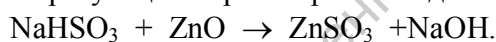
Возможны различные варианты процесса. При абсорбции раствором соды получается сульфит и бисульфит натрия:



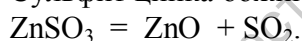
При абсорбции гидроксидом натрия газы вступают в реакцию с образующимся сульфит-бисульфитным раствором, что ведет к увеличению содержания бисульфита:



Образующийся раствор взаимодействует с оксидом цинка:



Сульфит цинка обжигают:



Диоксид серы используют для получения серной кислоты или серы, а оксид цинка возвращается в процесс.

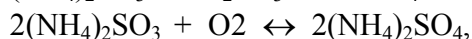
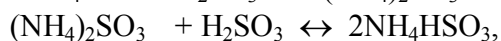
Двойной щелочной метод базируется на использовании при абсорбции диоксида серы растворов солей натрия, калия или аммония с последующей регенерацией отработанных сорбентов оксидом или карбонатом кальция. В качестве продуктов рекуперации получают гипс, сульфит кальция или их смесь.

Достоинством этого метода является высокая эффективность и отсутствие твердой фазы компонентов в абсорбере, что облегчает непрерывное

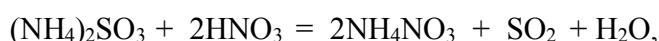
функционирование установки. ,ще более важно отсутствие солей кальция на стадии поглощения диоксида серы, что полностью исключает забивку аппаратуры.

Хемосорбентом диоксида серы может служить и аммиачная вода или водные растворы сульфит-бисульфита аммония с последующим его выделением.

Химические реакции процесса:

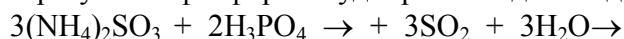


По аммиачно-азотнокислотному методу очистки газов от диоксида серы разложение сульфит-бисульфита аммония проводится азотной кислотой:

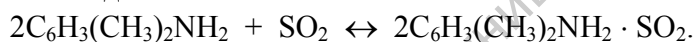


В результате получается газ, содержащий 15-30%  $\text{SO}_2$ , перерабатываемый в серную кислоту и нитрат аммония, используемый как удобрение.

Возможен аммиачно-фосфорнокислотный способ очистки, при котором образуются фосфорные удобрения и диоксид серы:



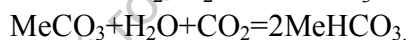
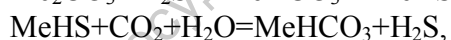
Особенностью абсорбции диоксида серы ароматическими аминами является использование растворов ксилидина или диметиланилина. В одном из процессов абсорбентом является смесь (1:1) ксилидина и воды. Ксилидин и вода обычно не смешиваются, но при взаимодействии  $\text{SO}_2$  с ксилидином образуется некоторое количество ксилидинсульфата, растворимого в воде:



При концентрации  $\text{SO}_2$  в отходящих газах 35% об. диметиланилин является более эффективным абсорбентом, чем смесь ксилидин-вода.

Для очистки газов от **сероводорода**, содержащегося как примесь в природном газе, нефтяных и коксохимических газах, используют различные хемосорбционные методы.

**По вакуум-карбонатным методам** сероводород поглощается из газов водным раствором карбоната натрия или калия по реакции:

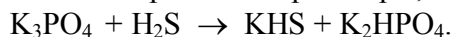


Затем раствор регенерируют нагреванием под вакуумом, охлаждают и снова возвращают на абсорбцию. Вследствие различной растворимости карбонатов и бикарбонатов калия и натрия для абсорбции применяют растворы различной концентрации. Поташ лучше растворим в воде, поэтому применяются более концентрированные его растворы, которые имеют вы-



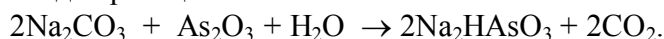
сокую поглотительную способность. Это позволяет уменьшить количество (расход) поглотительной жидкости. Недостатком использования растворов поташа является их высокая стоимость. Исходя из этого, чаще используют содовый метод. Очистка газа от сероводорода вакуум-карбонатным методом проводится с получением из сероводорода серной кислоты.

**Фосфатный метод** основан на абсорбции сероводорода фосфатным методом применяют растворы, содержащие 40-50% фосфата калия:

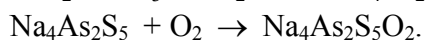
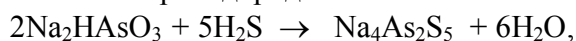


Достоинством процесса является стабильность работы и селективность раствора по сероводороду в присутствии диоксида серы.

**Мышьяково-щелочные методы** в зависимости от абсорбента подразделяют на мышьяково-содовый и мышьяково-аммиачный. Для приготовления абсорбентов оксид мышьяка растворяют в растворе карбоната натрия или гидроксиде аммония. При растворении в содовом растворе происходит реакция:

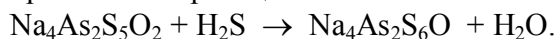


Образование поглотительного раствора происходит в процессе взаимодействия с сероводородом:

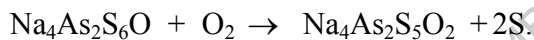


Полученный раствор оксисульфомышьяково-натриевой соли и является поглотительным раствором для сероводорода. Абсорбция

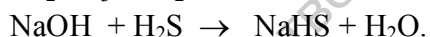
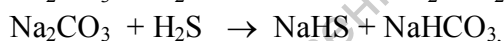
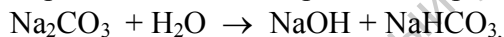
протекает по реакции:



При регенерации полученной соли кислородом воздуха выделяется сера:

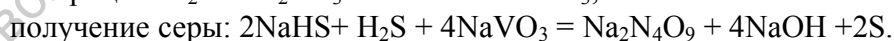


Серу отделяют от раствора, а регенерированный раствор возвращают на абсорбцию. Побочные реакции, протекающие в процессе:

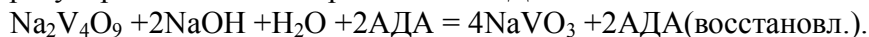


В процессе "Stretford" сероводород абсорбируют щелочным раствором (pH=8,5 - 9,5), содержащим кроме карбоната натрия эквимолекулярное количество ванадата натрия или ванадата аммония и антрахинон-2,6-2,7-дисульфоната. Кроме того, к раствору добавляют натрий-калиевую соль винной кислоты, чтобы ванадат не выпадал в осадок.

Суммарные реакции:



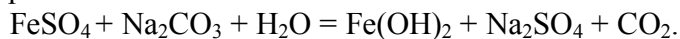
рекуперация ванадата при помощи АДА:



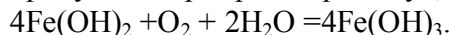
окисление АДА кислородом воздуха:  
 $2\text{АДА}(\text{восстановл.}) + \text{O}_2 = 2\text{АДА} + \text{H}_2\text{O}$ .

Достоинством процесса является возможность исключить очень токсичные арсениды.

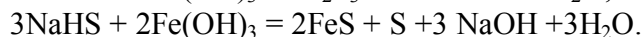
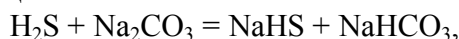
**В железо-содовом методе** для поглощения используют взвесь гидроксидов двух- и трехвалентного железа. Суспензию приготавливают смешением 10%-го раствора карбоната натрия с 18%-ым раствором железного купороса:



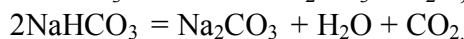
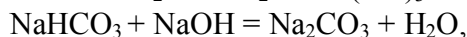
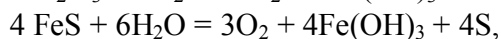
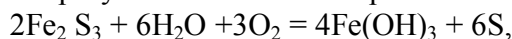
пропуская через раствор воздух, окисляют гидроксид железа:



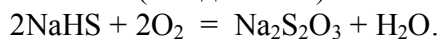
Абсорбция сероводорода из газовой фазы протекает по следующим реакциям:



Для регенерации раствора через него пропускают воздух, в этом процессе образуется элементарная сера:



При регенерации до 70% поглощенного сероводорода переходит в серу, остальной (в виде NaHS) окисляется до тиосульфата натрия:



Метод позволяет достичь степени очистки более 80%.

Сущность **щелочно-гидрохинонового** метода заключается в поглощении сероводорода щелочным раствором гидрохинона. При регенерации растворов выделяются элементарная сера и тиосульфат натрия. Гидрохинон является катализатором. Чем выше концентрация хинона в растворе, тем активнее раствор. Технология состоит из следующих стадий:

а) взаимодействие сероводорода с карбонатом натрия:

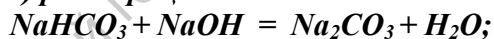


**НУЖНО ВСТАВИТЬ БЕНЗОЛЬНОЕ КОЛЬЦО**

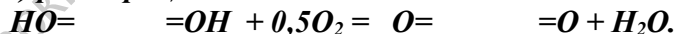
*б) окисление гидросульфида натрия хиноном (окисленная форма гидрохинона):*



*в) регенерация соды*

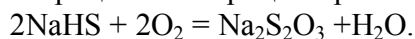


*г) регенерация хинона:*



Последняя стадия осуществляется за счет кислорода, содержащегося в газе, и протекает параллельно с процессом поглощения и окисления сероводорода.

В процессе абсорбции протекает следующая побочная реакция:



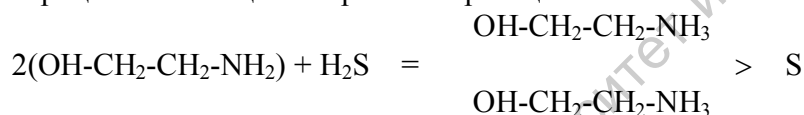
Накопление в растворе тиосульфата натрия и бикарбоната натрия приводит к снижению его поглотительной способности вследствие уменьшения концентрации карбоната натрия и снижения рН среды. Для поддержания активности поглотительного раствора непрерывно добавляют свежие растворы соды и гидрохинона.

Абсорбцию сероводорода проводят в полном абсорбере с форсунками при плотности орошения 4,3 м<sup>3</sup>/ч на 1 м<sup>3</sup> орошаемого объема. Раствор регенерируют, пропуская через него (барботаж) сжатый воздух. При этом происходит окисление гидрохинона до хинона и флотация выделившейся серы. Последнюю в виде пены собирают на поверхности раствора. Одновременно здесь же происходит окисление части гидросульфида до тиосульфата.

Метод позволяет очищать газ от начального содержания сероводорода в газе от 0,185 до 0,02 г/м<sup>3</sup>.

Весьма эффективным является абсорбция сероводорода и диоксида углерода моноэтаноламина или триэтаноламина.

В процессе поглощения протекает реакции:



При 25-40°C направление реакции поглощения слева на право, с повышением температуры до 105°C и выше справа налево с удалением из раствора сероводорода и оксида углерода (II). Это связано с тем, что раствор постепенно теряет свои щелочные свойства, а образовавшиеся сульфиды и карбонаты аминов диссоциируют с выделением сероводорода и диоксида углерода в газовую фазу.

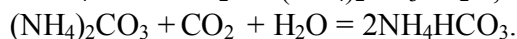
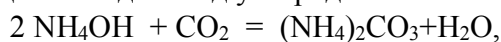
Особое место в промышленной экологии занимает очистка газов от оксида углерода.

Для очистки газов от СО используют абсорбцию или промывку их жидким азотом. Абсорбцию проводят также водно-аммиачными растворами закисных солей ацетата, формиата или карбоната меди.

**Медно-аммиачная очистка.** В случае применения медно-аммиачных растворов образуются комплексные медно-аммиачные соединения оксида углерода:



Раствор имеет слабощелочной характер, поэтому одновременно поглощается и диоксид углерода:

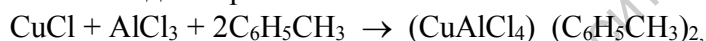


Сорбционная способность раствора увеличивается с повышением концентрации одновалентной меди и с уменьшением температуры абсорбции. Для обеспечения глубокой очистки абсорбцию проводят при давлении 11,8-31,4 МПа и температуре раствора до 20°C.

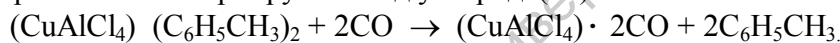
Регенерацию раствора проводят нагреванием его паром до 80°C.

Добавление к раствору метанола, этанола, этиленгликоля или глицерина увеличивает его абсорбционную способность и понижает парциальное давление оксидов углерода.

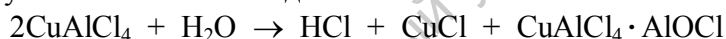
**Абсорбцию оксида углерода медь-алюминий хлоридными растворами** применяют при наличии в газе кислорода и больших количеств оксида углерода(IV). Процесс основан на химической абсорбции оксида углерода (II) раствором смешанной соли тетрагидрохлорида меди и алюминия в различных ароматических углеводородах с образованием комплекса с оксидом углерода. Рекомендуется раствор, содержащий 20-50%  $\text{CuAlCl}_4$  и 80-50% толуола. Процесс абсорбции можно представить следующим образом. Сначала идет образование комплекса:



который затем абсорбирует оксид углерода(II):



Другие газы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) не реагируют с комплексом, однако вода разрушает комплекс с выделением  $\text{HCl}$ :



Поэтому перед абсорбцией газ должен быть осушен, что является недостатком процесса.

**Выбор метода очистки газов.** При выборе процесса очистки необходимо рассматривать три основных определяющих фактора:

1) внешние технологические параметры процесса - состав, давление и температура очищаемого газа, требуемая степень очистки, параметры энергоресурсов (давление пара, наличие отбросного тепла), возможность использования вторичных энергоресурсов, т.е. факторы, не зависящие от аппаратно-технологического оформления процесса очистки.

2) внутренние параметры процесса - расход тепла, электроэнергии, растворителя, отходы, тип и вес аппаратуры, а также их зависимость от параметров исходного газа и степени очистки, т.е. параметры, на которые влияет аппаратно-технологическое оформление процесса очистки.

3) экономические факторы - цены на энергоресурсы, сырье, отходы, аппаратуру, а также дефицитность каких-либо видов сырья и энергии.

Все это требует детального технологического, термодинамического и технико-экономического анализа.

#### **2.4. Адсорбционные и хемосорбционные методы очистки отходящих газов**

Адсорбционные методы основаны на селективном извлечении примесей твердыми поглотителями – адсорбентами. Их используют для очистки газов с невысоким содержанием газообразных и парообразных примесей. В отличие от абсорбционных методов они позволяют проводить очистку газов при повышенных температурах.

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

Различают физическую и химическую адсорбцию (хемосорбцию). При физической адсорбции поглощаемые молекулы газов и паров удерживаются силами Ван-дер-Ваальса, при хемосорбции – химическими силами.

В качестве адсорбентов используют пористые материалы с высокоразвитой внутренней поверхностью.

Внутренняя структура наиболее распространенных на практике промышленных адсорбентов характеризуется наличием различных размеров и форм пустот или пор, среди которых различают макро-, переходные (мезо-) и микропоры. Суммарный объем последних в единице массы или объема адсорбента определяет в решении задач газоочистки как скорость поглощения целевого компонента, так и адсорбционную способность твердым поглотителем этого компонента. Суммарный объем микропор обычно не превышает  $0,5 \text{ см}^2/\text{г}$ , а их размеры условно ограничены величиной эффективного радиуса  $r_{\text{эф}} = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$  и соизмеримы с  $r_{\text{эф}}$  адсорбируемых молекул.

Переходные поры характеризуются величинами эффективных радиусов от  $1,5 \cdot 10^{-9}$  до  $2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ . В отличие от микропор в них возможна слоевая или полимеризационная адсорбция, так как адсорбционные силы здесь не перекрывают всего объема пор ввиду небольших полей их действия. Завершение заполнения объема переходных пор происходит при определенных условиях по механизму капиллярной конденсации, вызываемой понижением давления пара адсорбируемого вещества над вогнутым под действием сил поверхностного натяжения мениском жидкости в порах (капиллярах). Отнесенная к единице массы удельная поверхность переходных пор промышленных адсорбентов обычно находится в интервале  $10\text{-}400 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Макропоры промышленных адсорбентов обладают размерами эффективных радиусов, превосходящими  $2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ . Удельная поверхность этой разновидности пор обычно составляет лишь  $0,5 - 2 \text{ м}^2/\text{г}$ , что представляет ничтожную величину адсорбции на их стенках. Капиллярная конденсация в

этих порах отсутствует. Макро- и переходные поры выполняют роль транспортных путей, обеспечивающих при адсорбции доступ поглощаемых молекул в микропоры и эвакуацию адсорбата при регенерации адсорбента.

Основные типы промышленных адсорбентов являются смешеннопористыми материалами, однако в соответствии с преобладающим в их структуре размером пор они подразделяются на микро-, переходные- и макропористые.

Пористые адсорбенты характеризуются величинами истинной, кажущейся и насыпной (гравиметрической) плотности. Истинная плотность  $\rho_n$  выражает массу единицы объема плотного (без пор) вещества адсорбента:

$$\rho_n = G/(V_1 - V_2), \quad (2.12)$$

где  $G$  - масса адсорбента;  $V_1$  - объем адсорбента с учетом объема пор;  $V_2$  - объем пор.

Кажущаяся плотность  $\rho_k$  выражает массу гранулы адсорбента, отнесенную к ее объему, а насыпная плотность  $\rho_n$  гранул адсорбента выражает массу единицы объема их слоя. Насыпная и кажущаяся плотности связаны с пористостью слоя адсорбента  $\varepsilon$ , выражающей долю свободного объема слоя, соотношением:

$$\rho_n = (1 - \varepsilon) \rho_k. \quad (2.13)$$

Следовательно,

$$\varepsilon = 1 - \rho_n / \rho_k. \quad (2.14)$$

В настоящее время промышленность производит разнообразные **типы адсорбентов**, обладающих различной пористой структурой и разными свойствами поверхности: активные угли, силикагели, алюмогели (активный оксид алюминия), цеолиты и иониты. Это позволяет для каждого конкретного случая подобрать высокоселективный сорбент, который обеспечивает очистку газового потока с малыми потерями целевого продукта. Для адсорбционной очистки газов применяют главным образом пористые адсорбенты, отличающиеся высокой адсорбционной активностью и сравнительно легко регенерируемые.

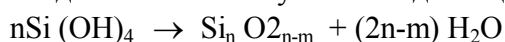
Активные угли характеризуются гидрофобностью (плохой сорбируемостью полярных веществ, к которым принадлежит и вода). Это свойство определяет широкое применение их в практике рекуперационной и санитарной очистки отходящих газов разнообразной влажности. Для адсорбции газов и паров используют микропористые гранулированные активные угли: АГ-2, СКТ, АР, СКТ, АРТ (табл. 2.4). Угли АГ-2 и АР получают из каменноугольной пыли и смолы методом парогазовой активации. Уголь СКТ синтезируют из торфа, а угли СКТ-3 и АРТ - из торфа и каменноугольной

пыли методом химической активации. Угли АГ-2 предназначены для адсорбции газов, уголь СКТ - для улавливания паров органических веществ, угли АР, СКТ-3 и АРТ - для очистки газов от паров летучих растворителей. Активные угли, применяющиеся в газоочистке, характеризуются объемом микропор в пределах 0,24-0,48 см<sup>3</sup>/г при суммарном объеме пор 0,52-1,00 см<sup>3</sup>/г, гравиметрическая плотность их гранул составляет 0,3-0,6 г/см<sup>3</sup>. Теплоемкость сухого угля - 0,84 кДж/(кг·К), теплопроводность при 30°С - 0,17-0,28 Вт/(м·К).

В последнее время значительный интерес в газоочистке вызывают такие нетрадиционные углеродные адсорбенты, как активные угли из полимерных материалов, молекулярно-ситовые активные угли и активированные углеродные волокна. Молекулярно-ситовые угли активные угли отличаются высокой однородностью микропористой структуры и обладают микропорами, размер которых имеет тот же порядок, что и размер молекул. Перспективным направлением их использования полагают очистку влажных газов.

Активные углеводородные волокна изготавливаются в виде путанки, нетканых изделий, войлока и обеспечивают разнообразность аппаратного оформления соответствующих процессов газоочистки. Наряду с высокой термохимической стойкостью и хорошими поглотительными свойствами волокнистые углеродные адсорбенты характеризуются повышенными скоростями адсорбционно-десорбционных процессов.

Силикагели по своей химической природе представляют собой гидратированные аморфные кремнеземы (SiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O), являющиеся реакционно-способными соединениями переменного состава, превращения которых происходят по механизму поликонденсации:



Для получения силикагелей в промышленности обычно используют метод осаждения аморфного кремнезема из силикатов щелочных металлов минеральными кислотами. Адсорбционные и химические свойства силикагелей существенно зависят от наличия на их поверхности групп (≡Si-OH). Силикагели выпускаются нескольких марок: КСК—крупный силикагель крупнопористый, КСС—крупный силикагель среднепористый, КСМ—крупный силикагель мелкопористый и т.п.

Силикагели служат для поглощения полярных веществ. Мелкопористые силикагели используют для адсорбции легкоконденсируемых паров и газов, крупнопористые и частичнопористые силикагели служат эффективными поглотителями паров органических соединений. Высокое сродство поверхности силикагелей к парам воды обуславливает широкое применение их в качестве агентов осушки разнообразных газовых сред. Силикагели негорючи и характеризуются низкой температурой регенерации (110-200°С) и достаточно высокой механической прочностью. В то же время

они разрушаются под действием капельной влаги, что необходимо учитывать при их использовании в системах газоочистки.

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского



Таблица 2.4

Техническая характеристика активных углей

| Тип угля                                | Динам. активн. по бензолу не менее | Размер зерен, м | Влажность, не более% | Прочность, не менее% | pH  | Область применения                            |
|---|------------------------------------|-----------------|----------------------|----------------------|-----|---|
| БАУ-березовый активный уголь, газовый   | -                                  | 1-5             | 10                   | 70                   | 7-8 | Для поглощения газов                          |
| СКТ-гранулированный, торфяной, газовый  | 71 мин.                            | 1,5-2,7         | 8                    | 70                   | 6   | Для поглощения газов                          |
| АР-3 гранулированный, рекуперационный   | 115 г/л                            | 2-5             | 15                   | 90                   | 7-8 | Для рекуперации продуктов                     |
| КАД-иодный                              | -                                  | 1-1,5           | 10                   | 90                   | 7-8 | Для извлечения J <sub>2</sub> из нефтяных вод |
| ОУ-осветляющий уголь                    | -                                  | порошок         | 10-58                | -                    | 4-8 | Для осветления растворов в пищевой пром.      |
| АГ-5 - гранулированный, газовый, мелкий | 45 мин                             | 1-1,5           | 5                    | 75                   | 7-8 | Для поглощения газов                          |

Алюмогель (оксид алюминия,  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ , где  $0 < n < 0,6$ ) получают прокаливанием различных гидроксидов алюминия. При этом в зависимости от типа исходного гидроксида, наличия в нем оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, условий термической обработки и остаточного содержания влаги получают различные по структуре типы алюмогеля.

Цеолиты – алюмосиликаты, содержащие в своем составе оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов и характеризующиеся регулярной структурой пор, размеры которых соизмеримы с размерами молекул, что определило и другое их название – “молекулярные сита”. Общая химическая формула цеолитов  $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ , (где Me-катион щелочного металла, n-его валентность). Кристаллическая структура цеолитов образована тетраэдрами  $SiO_4$  и  $AlO_4$ , их избыточный отрицательный заряд компенсирован положительным зарядом катионов соответствующих металлов. Катионы цеолитов в определенных условиях их обработки могут замещаться на соответствующие катионы контактируемых с ними растворов, что позво-

ляет рассматривать цеолиты как катионообменники. Поглощение вещества происходит в основном в адсорбционных полостях цеолитов, соединяющихся друг с другом входными окнами строго определенных размеров. Проникать через окна могут лишь молекулы, критический диаметр которых меньше диаметра входного окна.

Иониты – высокомолекулярные соединения, способные извлекать из газов кислые компоненты (оксиды серы и азота, галогены) на анионитах и щелочные – на катионитах.

Особое место в химии атмосферы занимает изучение равновесия при адсорбции.

Поглотительная, или адсорбционная способность (величина адсорбции, активность, емкость) адсорбентов выражается концентрацией адсорбата в массовой или объемной единице адсорбента. Она определяется природой поверхности адсорбента, величиной и характером его пористости, температурой процесса, свойствами адсорбтива, его концентрацией в окружающей адсорбент среде. Зависимость, отражающую связь величины адсорбции целевого компонента (при определенных его концентрациях в очищаемой среде) в условиях равновесия между фазами при постоянной температуре, называется изотермой адсорбции. В общем случае

$$a = f(p) \quad \text{или} \quad a = f(p/p_s), \quad (2.16)$$

где  $p$  – парциальное давление целевого компонента в очищаемом газе, равновесное с величиной его поглощения ( $a$ );  $p_s$  – давление насыщенного пара целевого компонента при данной температуре.

На рис. 2.1 изображены некоторые типы изотерм.

Выпуклая изотерма типа I характерна для хемосорбции на непористых сорбентах и для физической адсорбции на мелкопористых сорбентах, применяемых для очистки газовой смеси при малом парциальном давлении извлекаемых примесей и для осушки.

Изотерма типа 4, имеющая S-образный вид, обычна для непористых адсорбентов при полимолекулярной физической адсорбции.

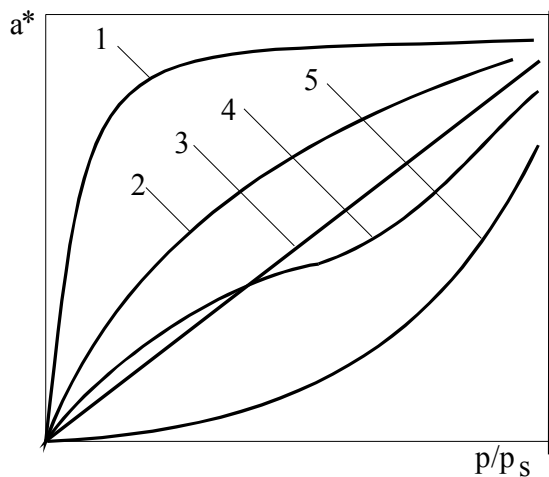


Рис. 2.1. Типы изотерм адсорбции:  
 1—резковывпуклая; 2—выпуклая; 3—линейная;  
 4—S-образная; 5—вогнутая.

Изотерма 5 характерна для адсорбентов с развитой системой крупных и средних пор. Эти сорбенты целесообразно применять для извлечения из газов летучих веществ при парциальном давлении, близком к давлению насыщенного пара.

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

При высоких температурах или малых парциальных давлениях изотермы адсорбции аппроксимируются законом Генри:

$$a = mp, \quad (2.17)$$

где  $m$  - коэффициент Генри, константа фазового равновесия.

При практических расчетах для описания изотерм адсорбции часто используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$a = K p^n, \quad (2.18)$$

где  $K$  и  $n$  - постоянные для данной температуры коэффициенты.

Равновесие в широком интервале давлений в системах, где процесс не осложнен полимолекулярной адсорбцией, адсорбцией в микропорах и капиллярной конденсацией, может быть аппроксимировано уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра, полученным на базе предпосылок теории мономолекулярной адсорбции:

$$a = a_m bp / (1 + bp) \quad (2.19)$$

где  $a_m$  - предельная величина адсорбции (емкость монослоя) при  $p/p_s = 1$ ;  $b$  - коэффициент, зависящий от температуры.

Обосновывая теорию полимолекулярной адсорбции, Брунауэр, Эммет и Теллер (БЭТ) получили для условия капиллярной конденсации уравнение изотермы адсорбции (уравнение БЭТ) в следующем виде:

$$a = \frac{a_m C p/p_s}{(1 - p/p_s) [1 + (c - 1) p/p_s]}, \quad (2.20)$$

Уравнение БЭТ широко применяют при определении удельной поверхности пористых тел, используя экспериментальную изотерму адсорбции стандартного пара (обычно азота при температуре  $-196^\circ\text{C}$ ;  $\omega_m = 1,62 \text{ nm}^2$ ), представленную в линейной форме этого уравнения:

$$\frac{p/p_s}{a(1 - p/p_s)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C - 1}{a_m C} p/p_s \quad (2.21)$$

При известной величине  $a_m$  устанавливают удельную поверхность адсорбента:

$$S = a_m N_A \omega_m. \quad (2.22)$$

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

$$\varepsilon = RT \ln p_s / p. \quad (2.23)$$

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

Для общего случая адсорбции паров различных веществ в соответствии с этой теорией уравнение изотермы адсорбции имеет вид:

$$a = W_0/V \exp [ - VT^2/\beta^2 (\lg p_s/p)^2], \quad (2.24)$$

где  $W_0$  - параметр, выражающий предельный объем адсорбционного пространства;  $V$  - молярный объем адсорбата в ожиженном состоянии при температуре  $T$ ;  $\beta$  - коэффициент афинности, рассчитываемый как отношение молярных объемов рассматриваемого и стандартного веществ.

Входящий в последнее уравнение параметр  $V$  отражает преобладающий размер микропор адсорбента (меньшее значение  $V$  соответствует более мелким микропорам) и зависит от характеристической энергии адсорбции  $E$ :

$$V = (2,303 R/E)^2, \quad (2.25)$$

Уравнение (2.24) обычно используют для описания равновесия адсорбции на активных углях с узким распределением микропор по размерам.

## 2.5. Кинетические закономерности адсорбции.

Адсорбционный процесс складывается из последовательно протекающих стадий диффузии молекул поглощаемого вещества из потока газа к внешней поверхности зерен адсорбента (внешняя диффузия), проникновение достигших наружной поверхности зерен молекул внутри пористого зерна поглотителя к местам сорбции (внутренняя диффузия) и собственно сорбции (конденсации) молекул на внутренней поверхности зерен. Последняя стадия идет практически мгновенно - в течение  $10^{-8}$  -  $10^{-9}$  с.

Сопровождающаяся адсорбцией нестационарная одномерная диффузия может быть описана вторым законом Фика:

$$\partial(a + C) / \partial \tau = - D_e F \partial^2 C / \partial x^2, \quad (2.26)$$

где  $a$  и  $C$  - концентрации целевого компонента соответственно в твердой и газовой фазах;  $D$  - эффективные коэффициенты диффузии;  $F$  - поверхность, перпендикулярная направлению потока;  $\partial^2 C / \partial x^2$  - частная производная по градиенту концентрации в направлении оси  $x$ .

Трудность аналитического решения дифференциальных уравнений одномерной нестационарной диффузии обуславливает наличие соответствующих соотношений лишь для гранул адсорбента правильной геометрической формы и линейных изотерм адсорбции.

Промышленные адсорбенты характеризуются сложной пористой структурой и работают в различных условиях реализации процессов газоочистки, что определяет возможность и особенности внутреннего переноса погло-

щаемого вещества по различным, часто параллельным и взаимосвязанным механизмам (обычная и кнудсеновская диффузия, диффузия на поверхности, капиллярное течение и другие виды переноса).

Механизм конкретного процесса определяют на основе изучения зависимостей коэффициентов диффузии от давления, температуры, молекулярных масс поглощаемого вещества и газа-носителя и других характеристик.

Расчет адсорбционных процессов предполагает наличие кинетических уравнений, выражающих величину адсорбции как функцию времени осуществления реального процесса,

Различают стационарные и нестационарные адсорбционные процессы. Стационарные процессы характеризуются постоянством во времени концентрации адсорбата в каждой точке слоя поглотителя и являются непрерывными. В практике адсорбционной санитарной газоочистки наиболее распространены нестационарные периодические процессы.

Физической моделью кинетики адсорбции в неподвижном слое поглотителя, называемой также динамикой адсорбции, является модель фронтальной отработки слоя адсорбента. В соответствии с этой моделью концентрация целевого компонента, непрерывно поступающего в слой с газовым потоком, прогрессивно увеличивается во времени в первых (лобовых) участках слоя адсорбента, достигая состояния насыщения. Это приводит к уменьшению движущей силы процесса на данном участке и поступлению газа с высокой концентрацией целевого компонента в следующие за лобовыми участками слоя. С другой стороны, при достаточной длине слоя в нем в течение определенного времени будут существовать концевые участки, в которые поступает очищенный газовый поток. Таким образом, в слое адсорбента на некоторой стадии процесса формируется и затем перемещается по слою участок конечной длины  $l$ , являющийся работающим слоем (зоной массопередачи), на котором происходит резкое изменение концентрации целевого компонента в проходящем газовом потоке, характеризующееся определенной формой концентрационной кривой (фронта сорбции, сорбционной волны). Ввиду конечной скорости адсорбции форма этой кривой в лобовом участке слоя постепенно изменяется до момента насыщения данного участка. После этого момента при условии сохранения сформировавшихся условий образования концентрационной кривой последняя перемещается вдоль слоя с постоянной скоростью, обеспечивая режим так называемого параллельного переноса адсорбционного фронта.

Адсорбционные процессы очистки газовых выбросов сопровождаются необходимостью периодической регенерации насыщенных целевыми компонентами поглотителей. Этот процесс ведут, в основном, при повышении температуры, вытеснение адсорбата лучше сорбирующимся веществом, снижением давления или комбинацией этих приемов.

**Термическую адсорбцию** реализуют, нагревая насыщенный адсорбент до определенной температуры, обеспечивающей приемлемую интенсив-

ность процесса. Температурный потенциал в области 100-200°C обычно обеспечивает возможность десорбции целевых компонентов, поглощенных активными углями, силикагелями и алюмогелями. Область температур от 200 до 400°C, как правило, является достаточной для десорбции примесей, поглощенных цеолитами.

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

$$\partial C / \partial \tau = - \omega / \varepsilon (\partial C / \partial L) = (1 / \varepsilon \rho_n) v, \quad (2.27)$$

$$\partial a / \partial \tau = [ - 1 / (1 - \varepsilon) \rho_T ] v, \quad v = K_n a, \quad K_n = \varphi (\omega). \quad (2.28)$$

где  $\bar{C}$  - концентрация целевого компонента в десорбирующемся агенте;  $\omega$  - фиктивная скорость десорбирующего агента;  $L$  - высота слоя адсорбента;  $\varepsilon$  - порозность слоя;  $\rho_n$  - плотность паровой фазы;  $\rho_T$  - кажущаяся плотность адсорбента;  $v$  - скорость десорбции;  $K_n = f(t, \omega)$  - константа наблюдаемой скорости десорбции.

Решение системы уравнений (2.28) относительно времени десорбции целевых компонентов при соответствующих начальных и граничных условиях приводит к выражению:

$$\tau_d = [ K_n / (1 - \varepsilon) \rho_T ]^{-1} \ln a_0 / a, \quad (2.29)$$

где  $a_0$  и  $a$  - соответственно начальная и текущая величины адсорбции.

**Вытеснительная десорбция**, называемая также холодной, основана на различии сорбируемости целевого компонента и вещества, используемого в качестве вытеснителя (десорбента). Для десорбции поглощенных адсорбентом органических веществ можно использовать диоксид углерода, аммиак, воду, некоторые органические вещества, способные обеспечить эффективное вытеснение целевого компонента и относительную простоту последующей их десорбции из адсорбента.

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

**Вакуумная десорбция** из-за необходимости значительных затрат и обеспечения герметичности соответствующих установок ограниченно используется в практике санитарной газоочистки.

## 2.6. Адсорбция паров летучих растворителей.

Рекуперация органических растворителей имеет как экологическое, так и экономическое значение, поскольку потери их с выбросными газами составляют 600-800 тыс. т./год.

Выбросы паров растворителей происходят при их хранении и при использовании в технологических процессах. Для их рекуперации наибольшее распространение получили методы адсорбции. Улавливание паров возможно любыми мелкопористыми адсорбентами: активными углями, силикагелями, алюмогелями, цеолитами, пористыми стеклами. Однако, активные угли, являющиеся гидрофобными адсорбентами, наиболее предпочтительны для решения этой задачи (при относительной влажности очищаемых паровоздушных или парофазовых потоков до 50% , влага практически не влияет на сорбируемость паров органических растворителей).

Рентабельность адсорбционных установок с использованием активных углей зависит от концентрации в очищаемых газах паров летучих органических растворителей.

Поглощение паров летучих растворителей можно проводить в стационарных, кипящих и плотных движущихся слоях поглотителя, однако в производственной практике наиболее распространенными являются рекуперационные установки со стационарным слоем адсорбента, размещенным в вертикальных, горизонтальных и кольцевых адсорберах. Адсорберы вертикального типа обычно используют при небольших потоках паровоздушных смесей, горизонтальные и кольцевые аппараты служат, как правило, для очистки смесей при высоких (десятки и сотни м<sup>3</sup>/ч ) скоростях потока.

Рекуперационные установки с адсорберами периодического действия работают по трем технологическим циклам: четырех-, трех- и двухфазному.

Четырехфазный цикл включает последовательно фазы адсорбции, десорбции, сушки и охлаждения. Адсорбцию проводят на активных углях. При десорбции из насыщенного адсорбента острым паром удаляют адсорбированный растворитель. При сушке нагретым воздухом из адсорбента вытесняют влагу. Нагретый и обезвоженный поглотитель охлаждают атмосферным воздухом.

При трехфазном цикле стадию сушки как самостоятельную фазу исключают, если после десорбции адсорбент имеет относительно низкую влажность.

Двухфазный цикл включает две операции: адсорбцию и десорбцию.

Выбор того или иного цикла работы рекуперационной установки определяется характером подлежащих улавливанию растворителей, их содержанием в исходной паровоздушной смеси. Считают, что при относительно высоких концентрациях паров летучих растворителей в паровоздушных смесях (до 50% нижнего концентрационного предела взрываемости) рационально использовать четырехфазный цикл, в случае средних и малых концентраций (2-3 г/м<sup>3</sup>) целесообразно применять трехфазный цикл ( с исключением фазы охлаждения).

Двухфазный цикл с адсорбцией паров из паровоздушной смеси при 35°С может быть принят для рекуперации несмешивающихся с водой растворителей.



С целью гарантирования непрерывности рекуперационного процесса установка улавливания паров летучих растворителей должна включать как минимум два адсорбера периодического действия. Чаще от 3 до 6 и более.

Схема адсорбционного отделения установки улавливания паров органических растворителей из паровоздушных смесей процессов окраски кож нитроэмалями (бутилацетат, бутиловый спирт, толуол, бензол, этанол, ацетон) представлена на Рис. 2.2.

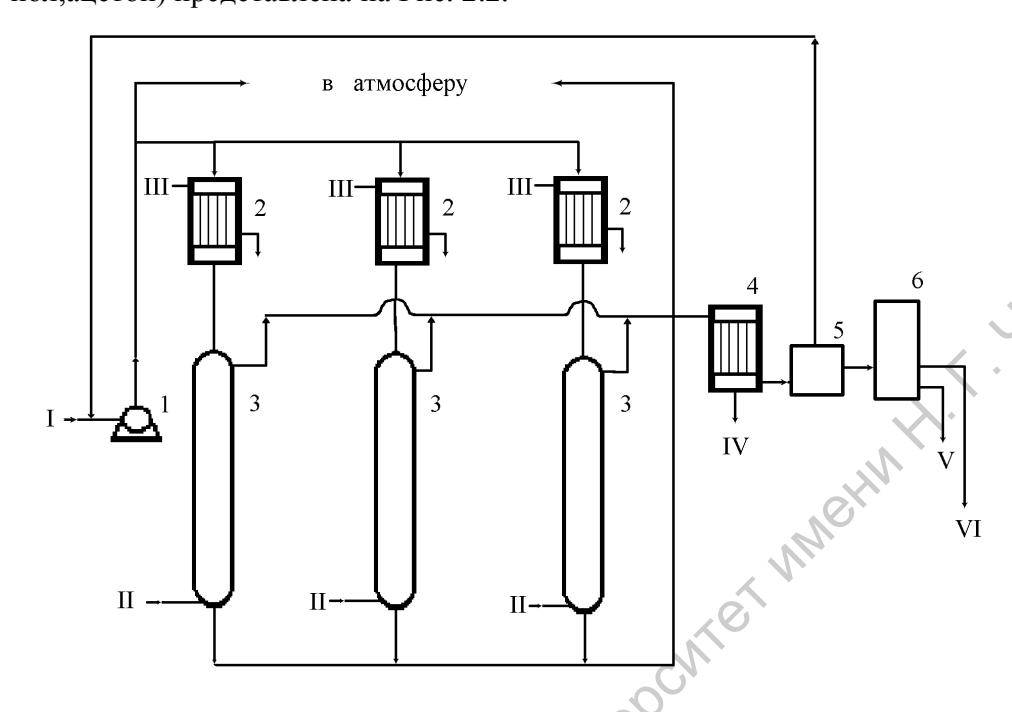


Рис. 2.2. Схема адсорбционного отделения установки улавливания паров органических растворителей из паровоздушных смесей процессов окраски кож нитроэмалями.

1-вентилятор; 2-калориферы; 3-адсорберы; 4-конденсатор; 5-разделитель фаз; 6-расслаиватель.

Смесь вентилятором через калориферы подают в адсорберы, заполненные углем АР-3, очищают в них и выбрасывают в выхлопную трубу.

В начале процесса поглощения смесь, подогретую до 50-60°C, подают в слой поглотителя. Затем поглощенные растворители удаляют из угля острым паром. Конденсат через разделитель фаз и расслаиватель возвращают в производство или часть его на ректификацию.

В последние годы уделяется большое внимание углеродным материалам-поглотителям, в частности тканым и нетканым материалам на основе углеродных активных волокон, получаемых на базе целлюлозных волокон.

Преимущество использования активных углеродных волокон перед гранулированными активными углями состоит в возможности обе спечения

повышенной степени рекуперации растворителей (до 99%), снижении потерь растворителей, связанных с термическим разложением их в присутствии углеродных адсорбентов; пониженной пожаро- и взрывоопасности; компактности адсорбционной аппаратуры.

С целью достижения более глубокой очистки обрабатываемых потоков от паров летучих растворителей используют комбинированные методы, сочетающие различные процессы. Так для очистки газов от фенола и этанола, при совместном их присутствии прибегают к сочетанию абсорбционного и адсорбционного методов (Рис. 2.3).

Паровоздушная смесь с содержанием 0,2-0,5 г/м<sup>3</sup> фенола и 5-7 г/м<sup>3</sup> этанола при 120°С подают в контактный холодильник (1), где охлаждают ее до 30-40 °С и одновременно очищают от смолистых веществ циркулирующим раствором едкого натра. Раствор гидроксида натрия охлаждают в теплообменнике (2). Смолистые вещества отделяют в отстойнике (3) и периодически удаляют на сжигание.

Очищенную от смолистых включений паровоздушную смесь направляют в абсорбер (4), где фенол абсорбируют раствором едкого натра (эффективность очистки 98-99%).

Насыщенный фенолом раствор собирают и перерабатывают. Очищенную от фенола паровоздушную смесь подают в адсорбер (5), где на активном угле очищают от паров этанола. Насыщенный поглотитель регенерируют острым паром с получением 10-22% водно-этанольного конденсата, который после нагревания (6) направляют на ректификацию в колонну (7).

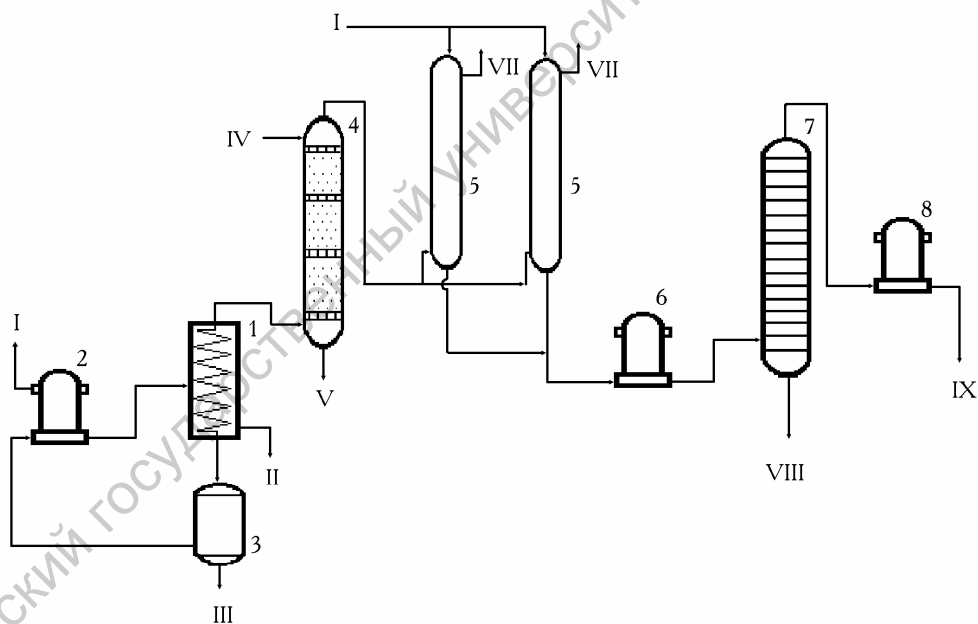


Рис. 2.3. Схема установки рекуперации фенола и этанола из отходящих газов производства пластмасс.

1-контактный холодильник; 2,6,8-теплообменники; 3-отстойник;  
4-абсорбер; 5-адсорбер; 7-ректификационная колонна.

Установка обеспечивает очистку от фенола и этанола до санитарных норм и возврат в производство практически всего уловленного фенола и этанола.

## 2.7. Очистка газов от оксидов азота

Вследствие значительной инертности оксида азота рациональным является стремление перевода слабоокисленных компонентов нитрозных газов в оксиды более высоких степеней окисления. В промышленной практике очистки отходящих газов от оксидов азота использование адсорбентов весьма ограничено. Низкая эффективность и практичность активных углей, амюмогелей и силикагелей не позволяет широко применять их в адсорбции оксидов азота.

Достаточно подробно изучены процессы адсорбции  $\text{NO}_x$  на молекулярных ситах, в частности, на высококремнеземных кислотостойких цеолитах на основе морденита. Поглотительная способность этих адсорбентов в активированном состоянии при малых парциальных давлениях  $\text{NO}_x$  на один-два порядка выше, чем у силикагелей. Емкость молекулярных сит по оксидам азота находится в пределах 2-10%.

**Хемосорбционная очистка** отходящих газов от оксидов азота может быть организована на основе использования различных твердых веществ, способных вступать в химическое взаимодействие с удаляемыми компонентами. Например, с целью улавливания  $\text{NO}_x$  из отходящих газов разработан метод адсорбции оксидов азота торфощелочными сорбентами в аппаратах кипящего слоя. При использовании наиболее дешевого и доступного сорбента (смесь торфа и извести-пушонки) степень очистки газов, содержащих 0,1-2,0 %  $\text{NO}_x$ , при времени контакта фаз 1,6-3,0 с достигает 96-99%, обеспечивая содержание  $\text{NO}_x$  в очищенных газах на уровне 0,01-0,04%.

Еще больший эффект может быть достигнут при использовании торфа, обработанного аммиаком или при введении аммиака в кипящий слой торфа. Торф способствует окислению нитритов до нитратов. Отработанный сорбент представляет собой торфоазотное удобрение, содержащее 8-12% усвояемого азота.

Расчетные характеристики такого процесса при санитарной очистке 60 тыс.  $\text{м}^3/\text{ч}$  отходящих газов сернокислотного цеха, содержащих до 0,3-0,4%  $\text{NO}_x$ , 0,3%  $\text{SO}_2$ , и 0,3г/ $\text{м}^3$  тумана и брызг серной кислоты иллюстрируется следующими показателями: расход торфа - 25-35 кг на 1000  $\text{м}^3$  газа, потребление аммиака - 5 кг на 1000  $\text{м}^3$  газа. Загод установка улавливает 2,5 т оксидов азота, 3,2 оксида серы (1V), 95 т серной кислоты. При этом получа-

ется торфоазотное удобрение, содержащее 15-25% нитрата и сульфата аммония и более 15% водорастворимых гуматов аммония. Однако недостатком метода является возможность сомовозгорания торфа.

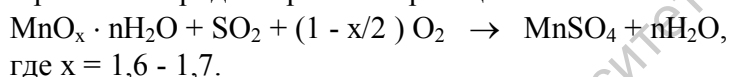
В качестве других широкодоступных и дешевых поглотителей оксидов азота используются известняк, известь и сланцевая зола. При этом отработанные хемосорбенты можно направлять на нейтрализацию кислых стоков или использовать в сельском хозяйстве в качестве азотсодержащих удобрений.

## 2.8. Очистка газов от соединений серы

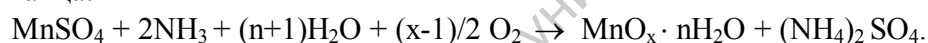
При адсорбционной очистке газов от диоксида серы в качестве хемосорбентов могут быть использованы известняк, доломит, известь. Для увеличения активности хемосорбентов, подавления процессов окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , наряду с поглотителем диоксида серы вводят ряд специальных добавок в виде дешевых неорганических солей, оксихлорида меди, оксида магния.

Наряду с перечисленными в качестве агентов для связывания диоксида серы используют и некоторые оксиды металлов: Al, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Hf, Mn, Ni, Sn, Ti, V, U, Zr.

Среди исследованных и опробованных методов практическую реализацию получил **окисно-марганцевый метод** (метод фирмы “Мицубиси”). По этому методу горячие дымовые газы ( $\approx 135^\circ\text{C}$ ) обрабатывают оксидом марганца в виде порошка. В процессе контакта оксида марганца с диоксидом серы и кислородом протекает реакция:



Образующийся сульфат марганца, после его выделения из газа обрабатывают в виде водной пульпы аммиаком с целью регенерации оксида марганца:



Среди сухих способов адсорбционного улавливания диоксида серы в наибольшей степени исследованы и опробованы в производственных условиях (применительно к газам процессов сжигания твердого и жидкого топлива) углеродные поглотители, в основном активные угли и полукоксы, позволяющие проводить обработку газов при  $110-150^\circ\text{C}$ . Углеадсорбционное извлечение диоксида серы из дымовых газов основано на использовании как стационарного, так и движущегося слоя углеродных сорбентов. Установки характеризуются эффективностью очистки 90-95% и способностью очищать дымовые газы, содержащие  $20 \text{ г/м}^3$  и более золы. Отдельные разновидности таких процессов наряду с диоксидом серы позволяют частично извлекать из дымовых газов оксиды азота.

Для регенерации насыщенных поглотителей необходим нагрев адсорбента газовым или твердым носителем до  $400-450^\circ\text{C}$  с целью разложения

серной кислоты, образующейся в результате каталитического окисления диоксида серы на углеродном сорбенте:



В продуктах десорбции содержится до 40 - 50% диоксида серы, который отправляется на производство серной кислоты. Экстракционная регенерация сводится к обработке насыщенного поглотителя погретой водой, приводящей к получению разбавленных растворов серной кислоты (10-15%).

Разработанные способы улавливания диоксида серы углеродными адсорбентами ввиду дефицитности и высокой стоимости адсорбентов рекомендованы лишь для обработки относительно небольших объемов отходящих газов в производствах серной кислоты и целлюлозы, на нефтеперерабатывающих предприятиях.

В качестве поглотителей диоксида серы используют силикагель и ионообменные смолы – аниониты.

Как эффективные агенты улавливания диоксида серы из отходящих газов зарекомендовали себя кислотостойкие цеолиты. Цеолиты способны поглощать значительные количества диоксида серы при повышенных температурах и низких концентрациях загрязняющего вещества.

Большинство сухих методов очистки газов требует значительных затрат тепла на регенерацию. Их реализация связана также с необходимостью изготовления аппаратуры из специальных коррозионностойких материалов. Это препятствует внедрению адсорбционных процессов для очистки газов.

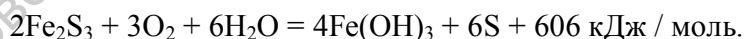
**Очистка от сероводорода.** Содержащие сероводород отходящие газы промышленных производств характеризуются низким, но превышающим требования санитарных норм, содержанием загрязнителя. Например, в вентиляционных выбросах производств вискозы его концентрация колеблется в пределах 0,01-0,1%. Наиболее глубокую очистку газов от сероводорода обеспечивают адсорбционные методы с использованием гидроксида железа, активного угля, цеолитов и других поглотителей.

Процесс очистки газов от сероводорода гидроксидом железа используется давно. При прохождении газа через слой гидроксида железа сероводород поглощается:



Одновременно образуется небольшое количество сульфида железа. Оптимальные условия поглощения сероводорода: температура - 28-30°C, влажность массы не менее 30%.

После насыщения поглотительную массу регенерируют кислородом воздуха в присутствии водяного пара. При этом железо превращается в гидроокись с выделением элементарной серы, которая постепенно отлагается в очистной массе.



Очистная масса считается отработанной, если в ней содержится 50% серы. Сера, накапливающаяся в очистной массе, постепенно обволакивает частицы активного гидроксида железа и затрудняет доступ к нему сероводорода. Отработанный поглотитель отправляют на сернокислотный завод для обжига.

В зависимости от конструкции аппаратов системы очистки можно разделить на ящичную, ящично-башенную и башенную. Наиболее распространена башенная система.

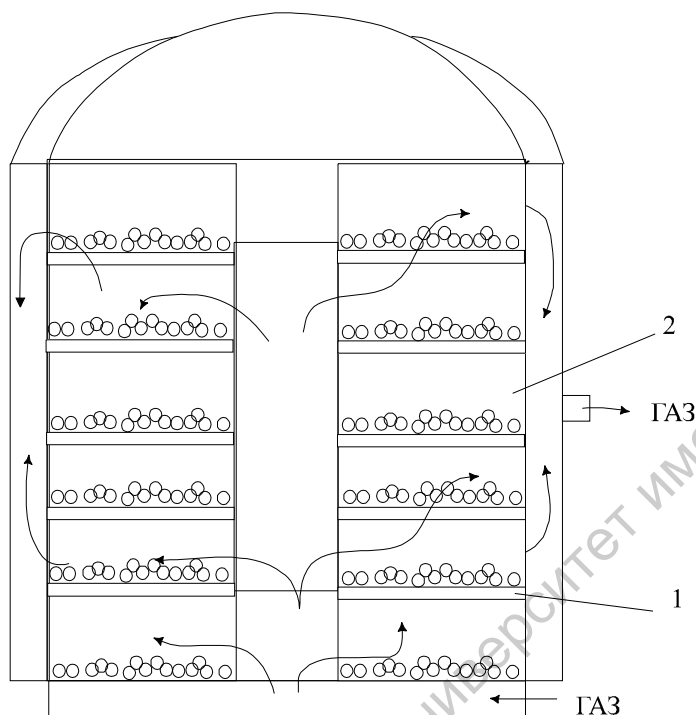
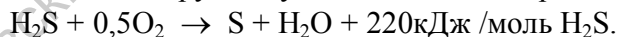


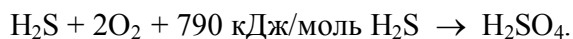
Рис. 2. 4. Башня сухой очистки газов от  $H_2S$ .  
1-опорная решетка, 2-слой сорбента

В каждой башне устанавливают 10-12 съемных корзин-царг круглой или многоугольной формы с решетками для поглотительной массы высотой до 0,4 м. В подаваемый на очистку газ вводят воздух с таким расчетом, чтобы концентрация кислорода в газе не превышала 1%.

Эффективным поглотителем сероводорода является активный уголь. Присутствие в очищаемом газе кислорода является необходимым условием реализации процесса, в котором наряду с поглощением сероводорода происходит катализируемое углем окисление сероводорода в адсорбенте:



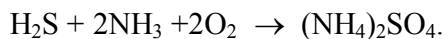
Одновременно происходит также экзотермическая каталитическая реакция превращения сероводорода в серную кислоту:



Доля последней реакции тем выше, чем больше тяжелых металлов, в частности, железа находится в минеральной составляющей активного угля.

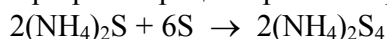
Высокая экзотермичность процессов окисления сероводорода при значительных концентрациях его в очищаемых газах приводит к разогреву слоя поглотителя и связанному с этим риску возгорания угля. Поэтому использование угля ограничивают газами, содержащими до  $5 \text{ г/м}^3$  сероводорода.

Для нейтрализации образующейся в угле серной кислоты используют аммиак:

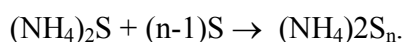


Сероемкость углей, используемых для очистки газов от сероводорода, составляет  $200\text{-}520 \text{ кг/м}^3$ .

Регенерацию насыщенных углей проводят раствором сульфида аммония. При регенерации протекает реакция:



или



Сернистый аммоний превращается в многосернистый. Образующийся многосернистый аммоний обрабатывают острым паром при  $125\text{-}130^\circ\text{C}$  с целью выделения серы.

Эффективным средством очистки газов от полярных соединений ( $\text{H}_2\text{S}$ ) являются синтетические цеолиты NaA, CaA, NaX. Поглотительная способность их достигает  $16 \text{ г}$  на  $100 \text{ г}$  поглотителя. Помимо высокой поглотительной способности при низких концентрациях сероводорода эти адсорбенты характеризуются селективностью его извлечения, в частности при одновременном присутствии оксида углерода (II).

В практике технологической очистки газов от сероводорода используют различные приемы регенерации насыщенных цеолитов: обработку их диоксидом серы при  $135^\circ\text{C}$  (цеолит катализирует образование элементарной серы), десорбцию водяным паром, продувку очищенным газом при  $300\text{-}350^\circ\text{C}$  с последующей промывкой газов десорбции водой.

Схема установки очистки газа от сероводорода в псевдоожиженном слое активного угля представлена на рис. 2.5.

Направляемый на очистку газ смешивают с аммиаком, редуцируемым из баллона (1) и вводят в реактор (2), где в кипящем слое активного угля происходит его очистка от сероводорода. Очищенный газ удаляют через распылитель (3). Насыщенный поглотитель из реактора транспортируют в отделение экстракции серы, откуда он поступает в промывное отделение (5) и далее на обезвреживание в сушильную установку (7). Сухой регенерированный уголь из бункера (8) возвращают в реактор (2). Для компенсации потерь угля в бункер добавляют свежий уголь из емкости (9).

При содержании сероводорода в отходящем газе до  $100 \text{ мг/м}^3$  очистка обеспечивает газ с остаточной концентрацией сероводорода в газе меньше  $0,001\%$ .

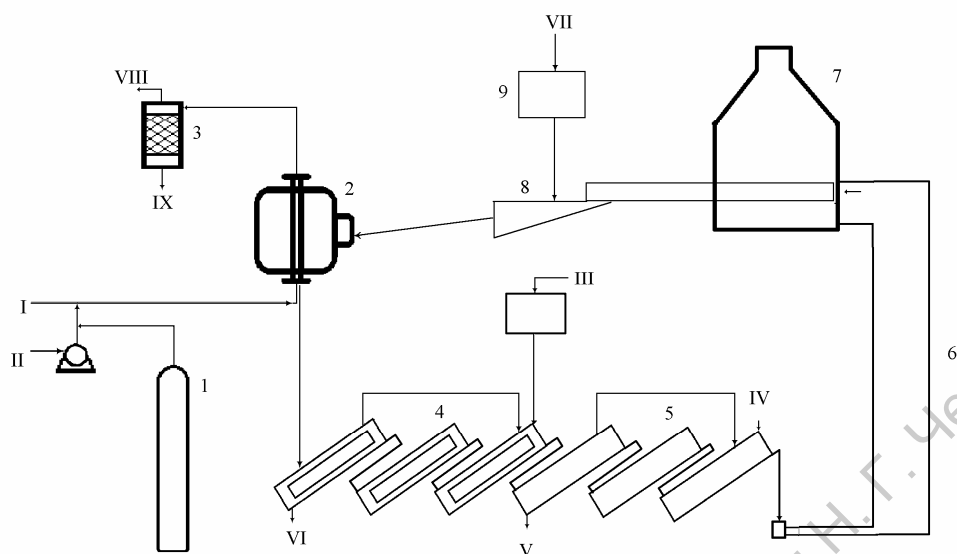


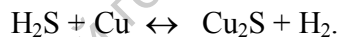
Рис. 2.5. Схема установки очистки газа от сероводорода в псевдоожиженном слое активного угля.

1- баллон с аммиаком; 2- реактор; 3 - пылеуловитель; 4 - отделение экстракции серы; 5-отделение промывки; 6-элеватор; 8- сушильная установка; 9-бункер.

Практическое использование синтетических цеолитов в процессе очистки отходящих газов от сероводорода ограничено значительной стоимостью их.

В практике очистки технологических газов находят применение и другие твердофазные поглотители, получаемые на основе оксида цинка, меди и отработанные катализаторы, содержащие медь и цинк.

Поглощение сероводорода этими хемосорбентами основано на следующих реакциях:



Перечисленные взаимодействия практически необратимы при  $200\text{-}500^\circ\text{C}$ , поэтому процессы очистки газов от сероводорода ведут с подогревом потока.



Отработанные поглотители не регенерируют, т.к. регенерация приводит к резкому удорожанию процесса очистки.

**Очистка от сероорганических соединений.** В промышленности задачи предотвращения загрязнения атмосферы сероорганическими соединениями (сероуглерод, серооксид углерода, тиофены, меркаптаны, тиоспирты, тиоэфиры) связаны с очисткой газов, содержащих несколько десятых процента.

Некаталитическая очистка газов от сероорганических соединений включает хемосорбционные и адсорбционные способы. Большинство хемосорбционных процессов основано на использовании сорбентов из оксидов цинка, железа, меди при температуре 200-400°C. Эти сорбенты не обеспечивают полной очистки от тиофена и органических сульфидов.

Адсорбционные способы основаны на использовании углей и синтетических цеолитов. Активные угли лучше поглощают тиофен и сероуглерод, но плохо адсорбируют серооксид углерода и дисульфиды.

Разновидностью очистки на активном угле является процесс окисления на его поверхности сероорганических соединений в присутствии кислорода и аммиака и фиксацией продуктов окисления углем. Однако при комнатной температуре окисляется лишь сероуглерод.

Синтетические цеолиты CaX, NaX обеспечивает тонкую очистку газов от сероорганических соединений. Особенно высока поглотительная способность по тиофену.

## **2.9. Очистка газов от галогенов и их соединений**

**Очистка от соединений фтора.** Концентрация фтористых соединений в отходящих газах промышленных предприятий колеблется в широких пределах. Например, в производстве удобрений она составляет 30-200 мг/м<sup>3</sup>, а при получении алюминия может достигать 200 г/м<sup>3</sup>. Адсорбционные приемы очистки позволяют снижать концентрацию соединений фтора в отходящих газах в лучшем случае до 10-50 мг/м<sup>3</sup>. Более глубоку очистку могут обеспечивать хемосорбционные и ионнообменные методы. Наиболее доступными твердыми хемосорбентами фторида водорода являются известняк, алюмогели, нефелиновые сиениты. Аппаратурное оформление процессов хемосорбционной очистки отходящих газов от фтористых соединений характеризуется относительной простотой.

Результатом реакции, осуществляемой при повышенных температурах (> 350°C) и времени контакта 7,6 с является образование на поверхности кусков известняка фторида кальция в виде рыхлой оболочки. Насыщенный поглотитель подвергают грохочению на сите. Бедный по фториду кальция подрешеточный продукт грохочения, содержащий 20-40% CaF<sub>2</sub>, вновь используют для извлечения из газа фтороводорода, а богатый подрешеточный продукт (80-95% CaF<sub>2</sub>) представляет собой товарный флюорит. Обработка газа с концентрацией фтороводорода 0,58% в указанных условиях обеспечи-

вает 95% эффективность его удаления (остаточное содержание фтористого водорода составляет 0,028% об.).

**Очистка от хлора и хлорида водорода.** Газообразный хлор хорошо поглощается такими твердыми органическими соединениями, как лигнин и лигносульфонат кальция, являющимися крупнотонажными отходами процессов химической переработки древесины и другого растительного сырья. Однако более эффективным является использование этих поглотителей в виде водных растворов и пульп.

В качестве твердых поглотителей хлорида водорода и отходящих газов промышленности могут быть использованы хлорокись железа и хлор закись меди в смеси с оксидом магния, сульфаты и фосфаты меди, свинца, кадмия, образующие комплексы с двумя молекулами хлороводорода. Подавляющее большинство этих поглотителей используется для обработки низкоконцентрированных по хлороводороду газов (1%) в широком интервале температур.

Из промышленных отходов в качестве адсорбентов пригодны разнообразные твердые вещества щелочной природы, в том числе доменные и сталеплавильные шлаки, зола от сжигания городского мусора и оксид алюминия. Процессы очистки с использованием таких хемосорбентов осуществляются в интервале температур 200-250°C в реакторах кипящего слоя или путем инжестрирования в газовый поток агентов в виде частиц от 1 до 2000 мкм. Доза поглотителя составляет 20-40 г/м<sup>3</sup>, время контакта 0,2-0,5 с при скорости газа 2-30 м/с.

Одновременное селективное извлечение хлористого водорода и диоксида серы из отходящих газов обеспечивается путем их контактирования под давлением при температуре 10-100°C с полимером глицидилпиперазином. Насыщенный поглотитель регенерируется простым снижением давления в реакторе.

Основным преимуществом перечисленных сухих приемов санитарной очистки отходящих газов от хлороводорода является возможность реализации процессов при повышенных температурах (выше 100°C). Вместе с тем существенные затраты на регенерацию насыщенных поглотителей, высокая стоимость и дефицитность некоторых из них препятствует реализации твердофазных приемов газоочистки.

## **2.10. Очистка газов от паров ртути**

Загрязнение атмосферы ртутью происходит при выбросе газов предприятий цветной металлургии, теплоэнергетики, химической и других отраслей промышленности. В отходящих газах ртуть и ее соединения находятся в виде паров и аэрозолей, также в составе некоторых пылей.

Существенные различия в составе и объемах ртутьсодержащих отходящих газов определяет значительное число предложенных для их очистки методов, которые условно разделяют на физические (конденсационные, аб-

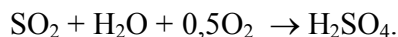
сорбционные, адсорбционные) и химические (хемосорбционные и газофазные).

Для предварительной очистки концентрированных по ртути газов обычно используют физические методы с последующей глубокой очисткой индивидуальными и комбинированными химическими методами. Хемосорбционные жидкостные методы применяют при удалении наряду с ртутью некоторых других компонентов и ограничивают небольшими объемами обрабатываемых газовых потоков.

При демеркуризации значительных объемов отходящих газов чаще используют адсорбционные методы. Однако, за исключением активных углей, промышленные адсорбенты редко используют для демеркуризации отходящих газов.

Обработка сухой ртутьсодержащих газовых потоков немодифицированными активными углями осложнена присутствием диоксида серы, который дезактивирует адсорбент, резко снижая его поглотительную способность в отношении ртути.

Однако при наличии в очищаемых газах кислорода и паров воды в адсорбенте интенсивно идет процесс окисления сорбируемого диоксида серы:



Образующаяся серная кислота взаимодействует с парами ртути с образованием сульфата ртути, что обеспечивает эффективную демеркуризацию обрабатываемых газов. В этой связи рационально подвергать очистке влажные газы (относительная влажность - 40-100%) с высоким содержанием диоксида серы (на 2-3 порядка больше ртути). Остаточная концентрация ртути в газе составляет  $\approx 0,0075$  мг/м<sup>3</sup>.

Термическую десорбцию насыщенного адсорбента осуществляют при 450°C под вакуумом. В течении часа регенерация угля достигает 97%.

Регенерацию можно проводить путем обработки насыщенного адсорбента осушенным диоксидом серы.

Используемые для демеркуризации газов активные угли предварительно модифицируют сульфатирующими, галоидирующими, сульфидирующими реагентами (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, HgCl<sub>2</sub>, S, MeS).

При значительном объеме ртутьсодержащих газовых выбросов на ряде производств используют дробленую марганцевую руду. Очистка основана на проходящей на поверхности зерен реакции:



Глубина очистки по пиролюзитному методу составляет 80%.

## 2.5. Каталитическая очистка газовых выбросов

На современном этапе развития общества охрана окружающей среды является наиболее важной социальной проблемой.

Основными источниками загрязнения среды являются промышленные предприятия и автотранспорт. Ежегодно в атмосферу Земли от антропогенных источников поступает 200 млн.т CO, 50 млн.т различных углеводородов, 150 млн. триоксида серы и 50 млн.т оксидов азота. В целом в атмосферу ежегодно выделяется 2,5 млрд. т различных вредных веществ.

Для снижения концентраций вредных органических компонентов, оксидов азота и углерода в промышленных газовых выбросах применяют каталитический метод, сущность которого заключается в обработке отходящих газов на катализаторе с целью превращения токсичных компонентов в безвредные вещества или получения полезных продуктов.

В подавляющем большинстве случаев именно каталитические методы обеспечивают минимальные капитальные и эксплуатационные затраты по сравнению с другими методами.

Суть каталитических методов газоочистки заключается в реализации химических взаимодействий, приводящих к конверсии подлежащих обезвреживанию примесей в другие продукты в присутствии катализаторов. Последние не вызывают изменения энергетического уровня молекул взаимодействующих веществ и смещения равновесия простых реакций. Их роль сводится к увеличению скорости химических взаимодействий. Каталитическое взаимодействие в гетерогенном катализе происходит на границе раздела фаз конвертируемой газовой смеси и катализатора. Последний обеспечивает взаимодействие на поверхности конвертируемых веществ с образованием активированных комплексов в виде промежуточных поверхностных соединений катализатора и реагирующих веществ, формирующих затем продукты катализа, освобождающие поверхность катализатора.

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

Масса и свойства катализатора теоретически не должны претерпевать изменений в процессе его работы. На практике, однако, в процессе эксплуатации катализаторов они в той или иной степени подвергаются дезактивации или деструкции. Дезактивация вызывается химическими (отравление каталитическими ядами, присутствующими в конвертируемых газах, недостаточная селективность катализатора, возможность образования нелетучих продуктов-кокса) и физическими (механическое истирание, спекание, агрегирование под действием избыточной свободной энергии поверхности и т.п.) факторами и ведут к необходимости периодической регенерации (активации) или замены катализатора. В этой связи к промышленным катализаторам предъявляют требования в отношении высокой активности и теплопроводности, а также стойкости к механическим и термическим нагрузкам.

Наряду с этим они должны быть дешевыми и, обладая необходимыми структурными параметрами, иметь возможно более низкие температуры зажигания и геометрию частиц, обеспечивающих низкое гидравлическое сопротивление слоя. Гетерогенное каталитическое превращение является сложным многоступенчатым процессом, включающим в качестве основных стадий диффузию исходных реагентов из газового потока к поверхности гранул (зерен) катализатора (внешняя диффузия), проникновение этих веществ в порах катализатора к активным центрам его внутренней поверхности (внутренняя диффузия), активированную адсорбцию продифундировавших реагентов поверхностью катализатора с образованием поверхностных химических соединений, химическое взаимодействие адсорбированных веществ с образованием продуктов, десорбцию продуктов и их перенос к наружной поверхности гранул катализатора (внутренняя диффузия) и затем от этой поверхности в газовый поток (внешняя диффузия).

Ввиду того, что внешняя поверхность зерен катализатора наиболее доступна для взаимодействующих веществ, наиболее рациональной областью реализации процессов каталитической газоочистки полагают внешедиффузионную. Свойственной отходящим газам особенностью – низкие концентрации целевых компонентов благоприятствует осуществлению процесса в этой области, делая несущественным разогрев катализатора под действием тепла экзотермических превращений. Если в очищаемых потоках присутствуют примеси, в процессах каталитической газоочистки могут идти параллельные их превращения. При повышенных содержаниях примесей может происходить их конкурентная адсорбция на активных центрах поверхности катализатора, приводящая к тормозящему влиянию более активного компонента на каталитическое превращение менее реакционноспособной смеси.

Выбор химической реакции для реализации каталитического процесса газоочистки должен основываться на требованиях, предъявляемых к содержанию обезвреживаемых примесей в конвертированном газовом потоке. Максимально возможная степень превращения и, следовательно, минимальная достижимая остаточная концентрация обезвреживаемой примеси лимитируются условиями равновесия соответствующей реакции. Поэтому при очистке промышленных газовых выбросов от токсичных веществ к выбору катализатора и условий проведения процесса следует подходить с обязательным учетом свойств каждого компонента смеси и предельнодопустимых концентраций их в воздухе. Необходимые для эффективного осуществления соответствующих процессов газоочистки катализаторы обычно подбирают экспериментальным путем.

### **2.5.1. Очистка газов от органических растворителей**

Присутствующие в отходящих технологических газах и вентиляционных выбросах большого числа производств токсичные пары органических веществ в большинстве случаев подвергают деструктивной каталитической

очистке. Катализаторы для таких процессов приготавливают на основе меди, хрома, кобальта, марганца, никеля, платины, палладия и других металлов. В отдельных случаях используют некоторые природные материалы (бокситы, цеолиты). Среди катализаторов условно различают:

- цельнометаллические, представляющие собой металлы платиновой группы или неблагородные металлы, нанесенные на ленты, сетки, спирали или листы из нержавеющей стали;

- смешанные, включающие металлы платиновой группы и оксиды неблагородных металлов, нанесенные на оксид алюминия, нержавеющую сталь и другие металлы;

- керамические, состоящие из металлов платиновой группы или оксидов неблагородных металлов, нанесенных на керамическую основу в виде сот или решеток;

- насыпные, приготовленные в виде гранул или таблеток различной формы из оксида алюминия с нанесенными на него металлами платиновой группы или оксидами неблагородных металлов, а также в виде зерен оксидов неблагородных металлов.

Обычно нанесенные на металлические носители катализаторы имеют некоторые преимущества перед другими типами катализаторов. Они отличаются большими значениями термостабильности и периода эксплуатации около 1 года и более, высокими износостойкостью и прочностными характеристиками, развитой поверхностью и пониженной насыпной плотностью, их регенерация не представляет существенных трудностей. Эти показатели цельнометаллических катализаторов наряду с малым гидравлическим сопротивлением (до 196-245 Па) обуславливают широкую распространённость и перспективность их использования для обработки весьма значительных объемов газовых выбросов, содержащих пары растворителей, фенолов и других токсичных органических веществ.

Более просты и дешевы в изготовлении катализаторы на основе керамики. Они также характеризуются низким гидравлическим сопротивлением, обладают, как правило, меньшей насыпной плотностью, сохраняют активность при обезвреживании запыленных потоков, однако являются менее термостабильными, чем цельнометаллические катализаторы.

Наиболее активны из них катализаторы, включающие платину и палладий. Насыпные катализаторы наиболее часто имеют в качестве носителя активный оксид алюминия (гамма-форма). Значительная величина его поверхности обуславливает возможность приготовления весьма высокоактивных (особенно при использовании платины) и термостойких катализаторов. Однако значительное гидравлическое сопротивление, невысокая механическая прочность и связанный с ней относительно короткий период эксплуатации представляют существенные недостатки этих катализаторов.

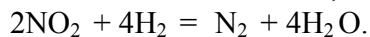
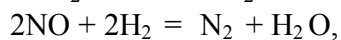
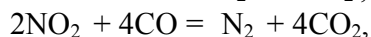
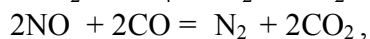
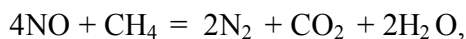
Используемые в промышленной практике установки каталитической очистки газовых выбросов от паров органических веществ различаются кон-

струкцией контактных аппаратов, способами повышения до необходимого уровня температуры поступающих в них газовых потоков, используемыми катализаторами, приемами рекуперации тепла, наличием рецикла обезвреженных газов.

### 2.5.2. Очистка от оксидов азота

Для обезвреживания отходящих газов от  $\text{NO}_x$  применяют высокотемпературное каталитическое восстановление, селективное каталитическое восстановление и разложение гетерогенными восстановителями. Высокотемпературное каталитическое восстановление оксидов азота происходит контактирование нитрозных газов с газами - восстановителями на поверхности катализаторов. В качестве катализаторов используют металлы платиновой группы или более дешевые, но менее эффективные и стабильные катализаторы, включающие никель, хром, медь, цинк, ванадий, цезий и другие элементы. С целью увеличения поверхности контакта их наносят на пористые или непористые материалы (керамика, оксид алюминия, оксид кремния, металлические ленты) различной формы. Восстановителями являются метан, природный, коксовый или нефтяной газ, оксид углерода, водород или азотоводородная смесь.

Высокотемпературное восстановление протекает только в безкислородной среде и суть протекающих процессов выражается следующими реакциями:



Продуктами этого процесса являются молекулярный азот, диоксид углерода и пары воды. Так как содержание оксидов азота в большинстве случаев не превышает 0,2% об., то расход горючих газов в основном определяется содержанием кислорода в отходящих газах. В дымовых газах теплоэлектро станций концентрация кислорода изменяется от 3 до 8 % об. В отходящих газах производства азотной кислоты концентрация кислорода составляет 2-2,3% об.

Нагрев и восстановление нитрозных газов производят путем смешения с газом-восстановителем и сжигания образующихся смесей над слоем катализатора. На практике обычно используют природный газ ввиду его доступности и низкой стоимости. В процессе восстановления температура газа быстро возрастает до 700°C и более, поэтому возникает необходимость использования термостойких катализаторов и восстановителей с низкой температурой зажигания, либо проводить ступенчатое контактирование с промежуточным охлаждением обрабатываемого газового потока.

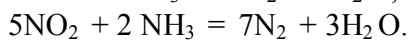
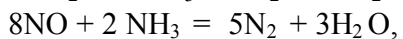
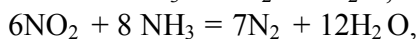
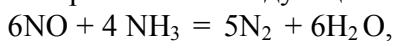
Эффективность обезвреживания  $\text{NO}_x$  зависит прежде всего от активности используемого катализатора. В частности, катализаторы на основе металлов платиновой группы при объемной скорости газа  $(2-12) \cdot 10^4 \text{ ч}^{-1}$  позволяют достигать остаточных содержаний оксидов азота  $5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$ .

Используемые технологические схемы обезвреживания отходящих газов различаются способами подвода тепла к обрабатываемым потокам, применяемыми катализаторами и приемами утилизации энергетического потенциала обезвреженных газов. Процессы высокотемпературного каталитического восстановления оксидов азота обеспечивает высокую степень их обезвреживания. Вместе с тем они характеризуются и рядом недостатков:

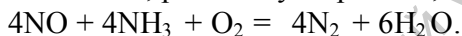
- значительные расходы газов-восстановителей;
- необходимость очистки конвертируемых газов от образующегося оксида углерода (0,1-0,15 % об.);
- возможность использования только низкопроцентных газов (до 0,5 % об.  $\text{NO}_x$  и 4-5 % об.  $\text{O}_2$ ).

От этих недостатков свободно селективное восстановление  $\text{NO}_x$ .

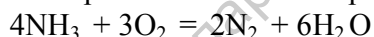
Селективное каталитическое восстановление отличается от высокотемпературного тем, что протекает в основном избирательно: используемый восстановитель (как правило аммиак) реагирует преимущественно с  $\text{NO}_x$  и почти не взаимодействует с кислородом, находящимся в нитрозных газах. В связи с этим аммиак расходуют в количествах эквивалентных содержанию оксидов азота или превышающих стехиометрию на 10-15 % с целью более полного протеканию следующих экзотермических реакций:



Присутствие кислорода благоприятствует реализации каталитического восстановления, реакции ускоряются, и процесс идет следующим образом:



Селективное каталитическое восстановление протекает при температуре 180-360°C с выделением наибольших количеств тепла. Вследствие этого температура газов в зоне катализатора увеличивается лишь на 10-20°C. При избытке аммиака его основное количество окисляется присутствующим в нитрозных газах кислородом по экзотермической реакции:



и аммиак в атмосферу не попадает.

Процесс прост по аппаратному оформлению и внедрен в производство азотной кислоты под давлением 35 МПа. В качестве катализаторов восстановления  $\text{NO}_x$  аммиаком используют цеолиты при температуре 330-480°C. Процессы селективного каталитического восстановления оксидов азота используют и для обработки нитрозных газов, содержащих пыль и диоксид серы. Процессы селективного каталитического восстановления



запыленных газов ТЭС реализуются на катализаторах с керамической сотовой структурой (блоках) при высоких линейных скоростях (0,5-0,6 м/с). Сотовая структура имеет стенки одинаковой толщины, образующие каналы по всей длине диаметром 2-30 мм. Переработка газов при высоких линейных скоростях исключает забивание каналов пылью.

Анализ современного состояния технологии очистки слабоконцентрированных отходящих газов от  $\text{NO}_x$  выявляет следующие недостатки метода селективного каталитического восстановления:

- необходимость использования аммиака и возможность его выбросов за счет недопревращения при взаимодействии с  $\text{NO}_x$  ;
- затраты топлива при очистке холодных газов на их подогрев до 250-350°C;
- необходимость очистки катализатора от образующихся в ходе процесса отложений аммонийных солей;
- необходимость разработки специальных катализаторов с низким гидравлическим сопротивлением для очистки запыленных газов.

Нестационарный способ очистки промышленных отходящих газов. Возможный путь решения проблем, связанных с повышением экономичности метода СКВ, дожиганием избыточного аммиака, разложением образующихся аммонийных солей – это применение нестационарного способа очистки. Рассмотрим схему процесса селективного восстановления оксидов азота аммиаком в нестационарных условиях (рис. 2.6).

Катализатор помещают между слоями инертного материала, играющими роль регенеративных теплообменников. Слой катализатора нагревают до температуры, обеспечивающей значительную скорость каталитической реакции (например, до 300°C). В реактор подается реакционная смесь с температурой, при которой скорость химического превращения пренебрежительно мала. В этом случае участок слоя катализатора прилегающий к входу, начнет остывать, а в центральной части слоя будет происходить интенсивное выделение тепла, обусловленное протеканием реакций химического превращения примесей.

Через определенное время производят изменение направления подачи исходной реакционной смеси на противоположное. После этого начнет остывать тот участок слоя катализатора, который в предыдущем полцикле был выходным. Участок слоя, бывший ранее входным, начнет нагреваться, т.к. через него будет проходить горячая газовая смесь из центральной части слоя. Через несколько циклов изменения направления подачи реакционной смеси в слое катализатора устанавливаются периодически повторяющиеся температурные и концентрационные поля. Полученный режим обладает следующими особенностями:

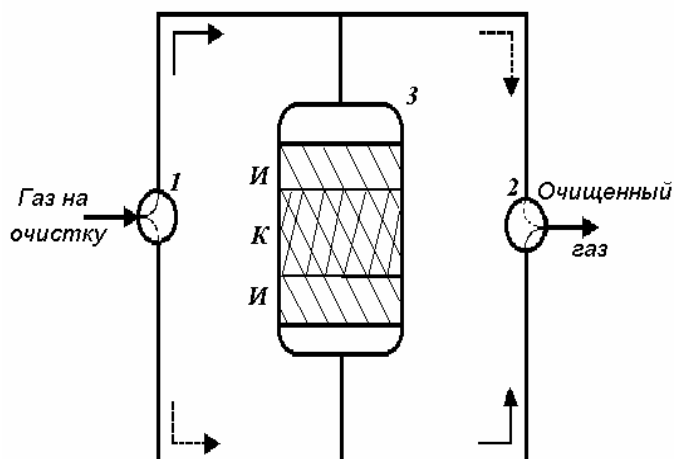


Рис 2.6. Технологическая схема процесса обезвреживания газов в нестационарном режиме.

1, 2 - переключающие устройства; 3 - контактный аппарат;  
И - слои инертного материала; К - слой катализатора

- разность между максимальной температурой в слое катализатора и температурой входящей реакционной смеси может намного превышать величину адиабатического разогрева смеси;

- принципиальная возможность нестационарного способа обезвреживания газов – отсутствие теплообменников рекуперативного типа. Теплообмен происходит непосредственно в слое катализатора, при этом последний выполняет не только свою основную функцию, но является также регенератором тепла.

Известно, что при вводе аммиака во влажные нитрозные газы образуются нитриты и нитраты аммония. Аммонийные соли отлагаются на газоходах, инерте и катализаторе. При нагревании до 70-80°C нитриты аммония разлагаются до азота и воды. Начиная с температуры 100-150°C аналогично распадаются и нитраты аммония. Используя нестационарное ведение процесса восстановления  $\text{NO}_x$  аммиаком, можно получать необходимую для разложения солей температуру на выходе за счет периодического изменения направлений фильтрации газа.

Сравнивая технико-экономические показатели стационарного и нестационарного способов восстановления оксидов азота, следует отметить, что при одинаковой производительности установок по газу (9000 м<sup>3</sup>/ч) и степени очистки 90%, затраты топлива составляют 800 т для стационарного и 4 т для нестационарного процессов. При этом себестоимость очистки в нестационарных условиях в два раза ниже.

### 2.5.3. Очистка от оксида углерода (II)

Монооксид углерода является основным токсичным компонентом отходящих газов на предприятиях черной металлургии.

Очистка от оксида углерода(II) основана на конверсии CO с водяным паром в присутствии железохромовых катализаторов при температуре 300-350°C. Железохромовые катализаторы не устойчивы к действию сернистых соединений, соединений фосфора, кремния и хлора.

В настоящее время в промышленности широко применяют низкотемпературные катализаторы, позволяющие проводить процесс при 180-250°C. Низкотемпературные катализаторы представляют собой двух-, трех- и многокомпонентные системы, содержащие медь, цинк, алюминий и хром. Содержание меди колеблется от 20 до 50%. Наличие в низкопроцентных катализаторах соединений магния и марганца сильно повышает их стабильность и устойчивость к повышению температуры. Перед использованием катализатор восстанавливают в токе водорода.

Схема каталитического обезвреживания газовых выбросов от оксидов азота представлена на рис 2.7.

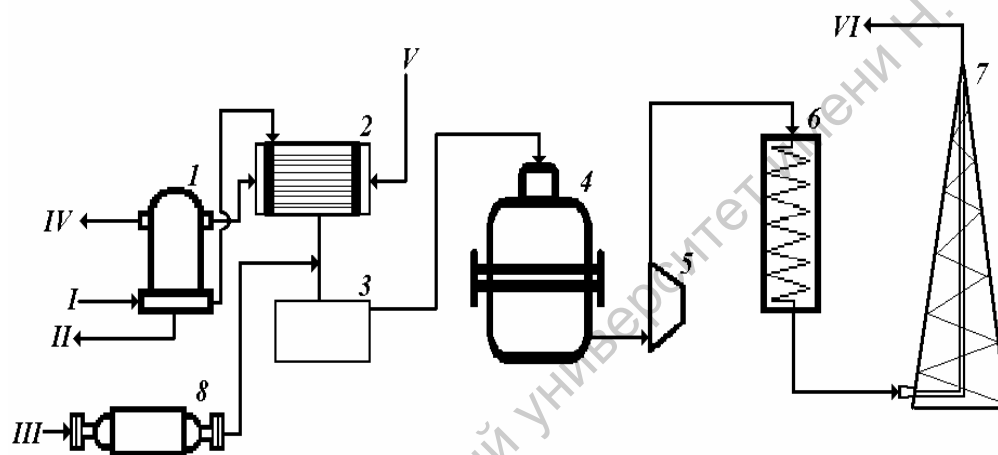


Рис. 2.7. Схема установки каталитического обезвреживания отходящих нитрозных газов производств слабой азотной кислоты под давлением 0.73 МПа:

1 - подогреватель - сепаратор, 2 - теплообменник, 3 - смеситель, 4 - реактор, 5 - рекуперационная турбина, 6 - котел-утилизатор, 7 - выхлопная труба, 8 - топка; I - нитрозные газы на стадии адсорбции, II - азотная кислота, III - смесь природного газа и воздуха, IV - нитрозные газы на адсорбцию, V - нитрозные газы, VI - в атмосферу.

Для обезвреживания нитрозные газы подают в подогревательсепаратор(1), где очищают от паров азотной кислоты и нагревают до 50°C теплом технологических нитрозных газов, затем нагревают до 110-135°C в теплообменнике(2), после чего смешивают(3) с горячими топочными газами из топки(8), получая газовую смесь при температуре 390-500°C. В эту смесь вводят природный газ с таким расчетом, чтобы отношение  $\text{CH}_4 : \text{O}_2$  составляло 0,55-0,6. Получаемую смесь направляют в реактор(4), где на палладийсодержащем катализаторе сжигают водородсодержащие компоненты природного газа и восстанавливают оксиды азота до элементарного азота. Этот процесс проводят при 700-730°C под давлением  $(4,5-5,7) \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

Обезвреженные нитрозные газы из реактора направляют в турбину(5), где рекуперировывают их энергию, получая на выходе расширенные газы при 390-410°C, которые подают в котел-утилизатор(6), где получают перегретый пар при температуре 230°C под давлением  $13 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Температура газа при этом снижается до 185°C, после чего газы выбрасывают в атмосферу через выхлопную 150-метровую трубу.

В их составе содержится, в % об. :  $\text{NO}_x$  - 0,005-0,01;  $\text{CO}$  - 0,13;  $\text{CH}_4$  - 0,4;  $\text{O}_2$  - 0,15.

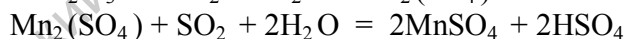
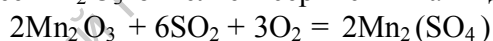
#### 2.5.4. Очистка газа от диоксида серы

Известно несколько разновидностей методов каталитической очистки газов от  $\text{SO}_2$ , отличающиеся по механизму и природе применяемых катализаторов:

- пирролюзитный,
- озоно-каталитический,
- жидкостно-контактный,
- радикально-каталитический.

**Пирролюзитный метод** очистки газов основан на окислении сернистого ангидрида кислородом до  $\text{SO}_3$  в жидкой фазе в присутствии катализатора - пирролюзита. Этот процесс протекает с достаточно высокой скоростью при содержании в растворе 0,025-0,03% оксида марганца. Ионы железа усиливают активность катализатора, а ионы меди, наоборот, ослабляют ее. Ионы цинка, хрома, никеля и щелочных металлов не изменяют каталитического действия пирролюзита.

При изучении механизма каталитического окисления диоксида серы было установлено, что при наличии кислорода  $\text{Mn}^{2+}$  окисляется до  $\text{Mn}^{3+}$ , при этом одновременно происходит индуктивное окисление  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ . Далее  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  окисляет сернистый ангидрид переходя снова в  $\text{Mn}^{2+}$ :



Марганцевый катализатор весьма чувствителен к посторонним примесям. Особенно сильным каталитическим ядом является фенол. При детальном исследовании пирролюзитного метода на реальных газах было уста-

новлено, что при повышении кислотности раствора процесс постепенно замедляется и при достижении содержания в растворе 20% серной кислоты практически прекращается. Это объясняется тем, что растворимость кислорода и диоксида серы в растворе снижается и нарушается цепной механизм процесса.

Схема пиролюзитного метода очистки промышленных газовых выбросов от диоксида серы представлена на рис. 2.8.

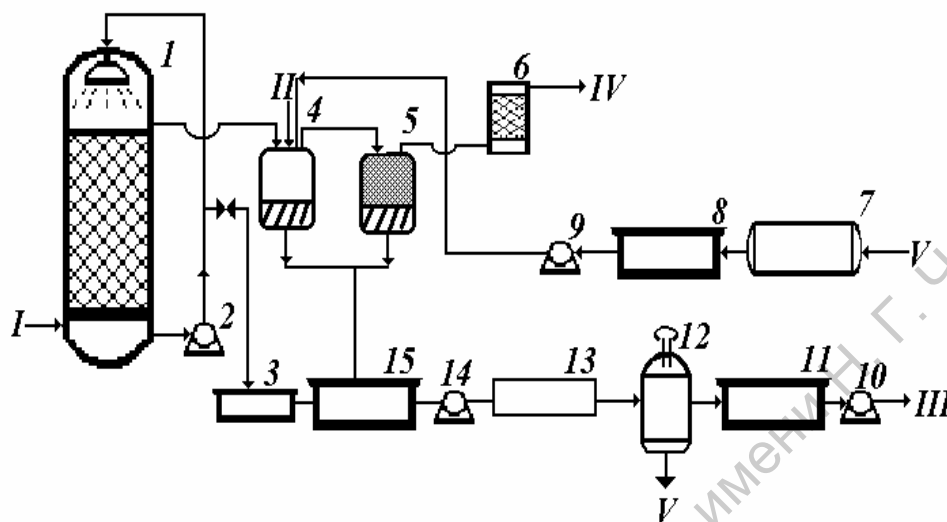


Рис. 2.8. Технологическая схема пиролюзитного метода очистки газов от  $\text{SO}_2$ .

1 - башня с насадкой из колец Рашига, 2 - насос, 3 - сборник, 4 - барботер 1 ступени, 5 - барботер 2 ступени, 6 - электрофильтр, 7 - шаровая мельница, 8 - сборник пиролюзита, 9 - насос для суспензии пиролюзита, 10 - насос готовой продукции, 11 - центрифуга, 13 - напорный бак, 14 - насос, 15 - сборник слабой серной кислоты; I - газ, содержащий  $\text{SO}_2$ , II - вода, III - в цех смешения, IV - в атмосферу, V - пиролюзит.

Отходящие газы поступают в башню(1), орошаемую разбавленной серной кислотой. Они имеют температуру 110-115°C и содержат 14,5 г/м  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,2% $\text{SO}_2$ , 24,9% водяных паров. В башне газы охлаждаются до 60-65°C, при этом происходит частичная конденсация паров воды. Поскольку башня работает по замкнутому циклу, то в результате многократной циркуляции разбавленной серной кислоты концентрация ее увеличивается. Часть циркулируемой кислоты выводится в сборнике(3) в объеме равном количеству сконцентрировавшихся водяных паров. Очищенный от примесей газ

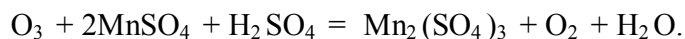
поступает далее в два последовательно установленных барбатера (4,5), на рабочих тарелках которых размещен катализатор - пирролюзит.

Затем газ из барбатов направляется в электрофильтр(6) и затем выбрасывается в атмосферу. Серная кислота из кбарбатов и сборника(3) направляется в сборник(15), откуда с помощью насоса (14) поступает в центрифугу(12) для отделения катализатора. Очищенная от катализатора серная кислота собирается в сборник (11).

**Озоно-каталитический метод** отличается простотой технологической схемы и возможностью получения более концентрированной серной кислоты (до 60%). Озоно-каталитический метод является дальнейшим развитием пирролюзитного метода и отличается тем, что окисление  $Mn^{2+}$  до  $Mn^{3+}$  осуществляется озоно-воздушной смесью.

Озон, являясь более сильным окислителем, чем кислород, способен окислять  $Mn^{2+}$  даже в кислой среде, кроме того он разрушает каталитические яды, в частности, фенол.

При окислении  $Mn^{2+}$  до  $Mn^{3+}$  озоном в кислой среде протекает реакция

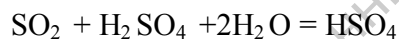


Максимальная степень поглощения диоксида серы наблюдается при концентрации серной кислоты не выше 40%. При повышении концентрации серной кислоты до 60% степень поглощения диоксида серы снижается.

**Радикально-каталитический метод.** Окисление диоксида серы можно осуществить электрохимическим путем. Процесс протекает с достаточной скоростью на платиновом электроде. В качестве промежуточных продуктов образуются радикалы  $OH^\cdot$ , обладающие высокой реакционной способностью и окисляющие диоксид серы в жидкой фазе:



В качестве окислителя диоксида серы в жидкой фазе может быть использована надсерная кислота, образующаяся при электролизе серной кислоты:



**Жидкостно – контактный метод** предусматривает окисление диоксида серы в жидкой фазе на поверхности катализатора, например, активированного угля. При очистке газовой смеси, содержащей 2%  $SO_2$  и 80% воздуха, на активном угле при 20°C было установлено, что в начальный период реакция кислотообразования протекает сравнительно быстро. По мере увеличения концентрации серной кислоты процесс замедляется. По достижении концентрации серной кислоты 40% процесс окисления практически прекращается.

Уменьшение скорости кислотообразования при увеличении концентрации серной кислоты объясняется тем, что лимитирующим фактором является диффузия газов к катализатору через жидкую пленку. В кислой среде

проницаемость пленки для диоксида серы и кислорода уменьшается вследствие увеличения вязкости серной кислоты и уменьшения в ней растворимости газов.

Таким образом, жидкостно-контактный метод не позволяет получить серную кислоту высокой концентрации и, кроме того, для предотвращения затухания процесса необходимо периодически регенерировать катализатор.

### **Глава 3. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

#### **3.1. Антропогенное воздействие на гидросферу и классификация сточных вод.**

Гидросфера – водная оболочка земли, представляющая собой совокупность океанов, морей, озер, рек, прудов, болот и подземных вод. Общее количество воды на Земле составляет 1386 млн км<sup>3</sup>. Из общего количества воды на Земле доля пресных вод составляет лишь 2,5 %, или 35 млн км<sup>3</sup>. Это более 8 млн м<sup>3</sup> пресной воды на каждого жителя планеты. Однако подавляющая часть пресной воды труднодоступна. Потребление воды промышленностью в настоящее время достигло огромных размеров. По оценкам специалистов ежегодно расходуется 3000 км<sup>3</sup> пресной воды, причем безвозвратное водопотребление составляет около 150 км<sup>3</sup> в год. По расчетам, потребность в воде на Земле до 2000 года будет возрастать в среднем на 3,1% в год.

В зависимости от степени минерализованности (г/л) воды делятся: на пресные (с содержанием солей < 1), солоноватые (1-10), соленые (10-50) и рассолы (> 50). В свою очередь пресные воды подразделяются на воды малой минерализованности (до 200 мг/л), средней минерализованности (200-500 мг/л) и повышенной минерализованности (500-1000 мг/л).

По преобладающему аниону все воды делятся на гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные.

Вследствие антропогенного воздействия природная вода загрязняется различными веществами, что приводит к ухудшению ее качества. Следует выделить следующие тенденции в изменении качества природных вод под влиянием хозяйственной деятельности людей:

- снижение рН пресных вод в результате их загрязнения серной и азотной кислотами из атмосферы, увеличение содержания в них сульфатов и нитратов;
- повышение содержания ионов Ca, Mg, Si вследствие вымывания и растворения кислыми дождями карбонатных пород;
- повышение содержания ионов тяжелых металлов, а также фосфатов, нитратов и нитритов;

– повышение содержания в водах органических соединений, прежде всего биологически стойких (ПАВ, пестицидов, канцерогенных и мутагенных веществ);

– снижение содержания кислорода в природных водах в результате его расхода на окислительные процессы;

– потенциальная опасность загрязнения природных вод радиоактивными изотопами химических элементов.

Природная вода, подвергаемая антропогенному загрязнению называется денатурированной или природно-антропогенной.

В промышленности вода используется для приготовления растворов, охлаждения и нагревания жидкостей и газов, очистки растворов и газовых смесей, для транспортировки сырья, для теплоэнергетических целей, для удаления отходов, мытья оборудования, тары и др. Потребность в воде многотонажных производств очень велика. Так, на производство 1 т серной кислоты расходуется 25-80 м<sup>3</sup> воды, азотной кислоты - 80-180 м<sup>3</sup>, а синтетического каучука - 2000-3000 м<sup>3</sup>. Средний химический комбинат ежедневно расходует 1-2 млн м<sup>3</sup> воды.

Качество воды – это совокупность физических, химических, биологических и бактериологических показателей, обуславливающих пригодность воды для использования в промышленном производстве и быту. Требования к качеству воды, используемой на производственные цели, устанавливаются в каждом конкретном случае в зависимости от назначения воды и особенностей технологического процесса.

С увеличением потребления воды растет и количество сточных вод. Ежегодно в мире образуется около 1000 млрд м<sup>3</sup> сточных вод. Примерно 1/3 из них – промышленные сточные воды, загрязненные различными веществами. Только половина промышленных жидких отходов подвергается очистке, другая половина сбрасывается в водоемы без какой-либо очистки.

Наиболее перспективный путь уменьшения потребления свежей воды – это создание оборотных и замкнутых систем водоснабжения. При оборотном водоснабжении предусматривается очистка сточных вод, охлаждение оборотной воды, обработка и повторное использование сточной воды. Применение оборотного водоснабжения позволяет в 10-50 раз уменьшить потребление природной воды.

Например, при выработке 1т каучука при прямоточном водоснабжении в старых производствах требуется 2100 м<sup>3</sup> свежей воды, а при оборотном водоснабжении – лишь 165 м<sup>3</sup>. Во всех отраслях химической промышленности доля оборотной воды возрастает и составляет в настоящее время 85%.

Эффективность использования воды в производстве оценивается рядом показателей:

процент оборота воды:

$$P_{об} = \frac{Q_{об}}{\dots} \quad (3.1)$$



$$\text{коэффициент использования воды:} \\ K_{\text{и}} = \frac{Q_{\text{об}} + Q_{\text{и}} - Q_{\text{сб}}}{Q_{\text{и}}} \leq 1 \quad (3.2)$$

$$\text{Кратность использования воды:} \\ n = \frac{Q_{\text{сб}} + Q_{\text{и}} + Q_{\text{с}}}{Q_{\text{и}} + Q_{\text{с}}} > 1 \quad (3.3)$$

Безвозвратное потребление воды и ее потери в производстве, %:

$$K_{\text{п}} = \frac{Q_{\text{и}} - Q_{\text{сб}}}{Q_{\text{об}} + Q_{\text{и}}}, \quad (3.4)$$

где  $Q_{\text{об}}$  - количество оборотной воды, м<sup>3</sup>/ч;  $Q_{\text{и}}$  - количество воды, забираемой из источника водоснабжения, м<sup>3</sup>/ч;  $Q_{\text{сб}}$  - количество воды, сбрасываемое предприятием, м<sup>3</sup>/ч;  $Q_{\text{с}}$  - поступление воды из сырья, м<sup>3</sup>/ч.

Оборотная вода должна соответствовать определенным значениям показателей: карбонатная жесткость, рН, содержание взвешенных веществ и биогенных элементов, значение химической потребности в кислороде.

Оборотную воду в основном используют в теплообменной аппаратуре для отведения избыточного тепла. Она многократно нагревается до 40-45°С и охлаждается в вентиляционных градирнях и брызгальных бассейнах.

Качество воды, используемой для технологических процессов, должно быть выше, чем воды, находящейся в оборотных системах.

Сточная вода - вода, бывшая в бытовом, производственном и сельскохозяйственном употреблении.

В технологических процессах образуются следующие основные виды сточных вод:

**Реакционные воды** - характерны для реакций, протекающих с образованием воды. Загрязнены как исходными веществами, так и продуктами реакции. Очистка этих вод обычно является серьезной проблемой.

**Воды, содержащиеся в сырье и исходных продуктах** - свободная или связанная вода, содержащаяся во многих видах сырья (угле, нефти, сланцах) и исходных продуктах, в процессе технологической переработки загрязняется всевозможными органическими веществами.

**Промывные воды** - после промывки сырья, продуктов, тары, оборудования, маточные водные растворы.

**Водные экстракты и абсорбционные жидкости** - образуются при использовании воды в качестве экстрагента или абсорбента. Содержат значительные количества химических веществ. Особенно большое количество абсорбционных жидкостей образуется при мокрой очистке отходящих газов.

**Охлаждающие воды** - образуются на химических предприятиях при охлаждении продуктов и аппаратов. Вода, не соприкасающаяся с технологическими продуктами, используется в системах оборотного водоснабжения. Приведенная классификация не позволяет произвести систематизацию примесей сточных вод для последующей разработки принципов выбора эффективных схем очистки.

Сущность другой классификации заключается в том, что все примеси воды по их отношению к дисперсионной среде разделены на четыре группы:

группа I - сточные воды содержат нерастворимые в воде примеси с величиной частиц  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  м и более;

группа II - сточные воды, представляющие собой коллоидные растворы;

группа III - сточные воды содержат растворенные газы и молекулярно-растворимые органические вещества;

группа IV - сточные воды содержат вещества, диссоциирующие на ионы.

Фазово-дисперсная характеристика примесей сточных вод позволяет предложить для каждой группы определенные методы очистки.

### **3.2. Методы очистки сточных вод**

Очистку сточных вод химических производств осуществляют механическими, физико-химическими, биологическими и термическими методами.

Располагая данными по расходам сточных вод, их подробную характеристику, в том числе по содержанию примесей, а также требования к очищаемой воде, можно по схеме отобрать оптимальный метод или комплекс нескольких методов для очистки сточных вод.

Сточные воды подвергаются очистке механическими, химическими, физико-химическими, биологическими и термическими методами. Указанные методы очистки подразделяются на рекуперационные и деструктивные. Рекуперационные методы предусматривают извлечение из сточных вод и дальнейшую переработку ценных веществ.

В деструктивных методах вещества, загрязняющие воду, подвергаются разрушению путем окисления или восстановления.

#### **3.2.1. Удаление взвешенных частиц из сточных вод**

Сточные воды наряду с растворенными веществами содержат взвешенные грубодисперсные и мелкодисперсные примеси. Грубодисперсные примеси выделяют из сточных вод чаще всего отстаиванием, флотацией и другими методами, мелкодисперсные - фильтрованием осаждением в центробежном поле и т.д. Выбор методов осветления сточных вод зависит от дисперсности частиц, физико-химических свойств и концентрации примесей, расхода сточных вод и требуемой степени осветления.

**Процеживание и отстаивание.** Перед тонкой очисткой сточные воды процеживают через решетки и сита, которые устанавливают перед отстойниками. Отстаивание применяют для осаждения из сточных вод

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

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

Конструкции используемых отстойников различны. Используются горизонтальные отстойники, радиальные, пластинчатые.

Процесс отстаивания используют и для очистки производственных сточных вод от нефти, масел, смол, жиров. Очистка от нефти осуществляется в нефтеловушках.

**Фильтрация.** Фильтрация применяют для выделения из сточных вод тонкодисперсных твердых и жидких веществ, удаление отстаиванием которых затруднено. Разделение проводят при помощи пористых перегородок, пропускающих жидкость и задерживающих диспергированную фазу. Процесс идет под действием гидростатического давления столба жидкости, повышенного давления над перегородкой или вакуума после перегородки.

В качестве перегородки используют металлические перфорированные листы и сетки из нержавеющей стали, алюминия, никеля, меди и латуни, а также разнообразные тканевые перегородки (асбестовые, стеклянные, хлопчатобумажные, из искусственных или синтетических волокон). Фильтровальные перегородки, задерживающие частицы, должны обладать минимальным гидравлическим сопротивлением, химической стойкостью, не должны набухать и разрушаться при заданных условиях фильтрации. По материалу, из которого изготавливают перегородки, их разделяют на органические и неорганические, по принципу действия - на поверхностные и глубинные, а по структуре - на гибкие и негибкие.

В промышленности нашли широкое применение фильтры, обеспечивающие 80% степень очистки. Такие фильтры применяют для удаления мелких ферромагнитных частиц (0,5-5 мкм) из жидкостей. Помимо магнитных частиц фильтры улавливают абразивные частицы, песок и другие загрязнения.

**Удаление взвешенных частиц под действием центробежных сил.** Осаждение под действием центробежных сил проводят в гидроциклонах и центрифугах. Гидроциклоны просты по устройству, компактны, легки в обслуживании, отличаются высокой производительностью и небольшой стоимостью. При вращении жидкости в гидроциклонах на частицы действуют центробежные силы, отбрасывающие тяжелые частицы к периферии потока, гравитационные силы и силы инерции.

Если в очищаемых водах наряду с твердыми частицами присутствует нефть и масла, то для очистки используют многоярусный гидроциклон.

**Флотация.** Процесс очистки сточных вод от грубо- и мелкодисперсных частиц флотацией заключается в образовании комплексов частицы-пузырьки, всплывании этих комплексов и удалении образовавшегося слоя с поверхности воды.

Флотацию применяют для удаления диспергированных примесей, которые самопроизвольно плохо отстаиваются. А в некоторых случаях и для удаления растворенных веществ, например ПАВ. Ее используют также для выделения активного ила после биохимической очистки.

Достоинством флотации являются непрерывность процесса, широкий диапазон применения, простота аппаратуры, селективность выделения примесей, высокая степень очистки, возможность рекуперации удаляемых веществ.

Процесс образования комплекса частицы-пузырьки, протекающий на границе трех фаз ( частица-воздух-вода), складывается из стадий: 1) сближение частицы с пузырьком воздуха (при всплывании пузырьков); 2) контакт частицы с пузырьком и 3) закрепление пузырька на частице (прилипание). Прочность образовавшегося комплекса зависит от размеров частиц и пузырьков, физико-химических свойств частиц и жидкости (гидрофобность поверхности частиц и их плотность, поверхностное натяжение), гидродинамических условий и т.д.

При закреплении пузырька образуется трехфазный периметр-линия, ограничивающий площадь прилипания пузырька и являющийся границей трех фаз - твердой, жидкой и газообразной. Касательная к поверхности пузырька в точке трехфазного периметра и поверхность твердого тела образуют обращенный в воду угол  $\theta$ , называемый краевым углом смачивания (рис.3.1).

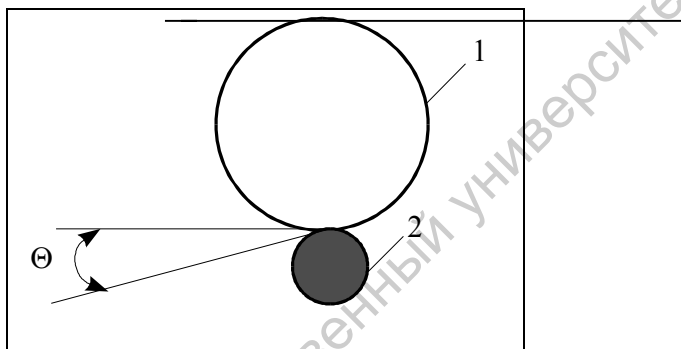


Рис. 3.1. Элементарный акт флотации  
(1-пузырек газа; 2-твердая частица)

Энергия образования комплекса пузырек-частица равна:

$$A = \sigma (1 - \cos \theta) \quad (3.1)$$

где  $\sigma$  - поверхностное натяжение воды на границе с воздухом.

Смачиваемость твердой частицы, а следовательно, и вероятность прилипания, характеризуется величиной краевого угла  $\theta$ . Чем больше краевой угол смачивания, тем больше вероятность прилипания и прочность удерживания пузырька на поверхности частицы. Прилипание происходит при столкновении пузырька с частицей или при образовании пузырька из раствора на поверхности частицы. На величину смачиваемости поверхности взвешенных частиц влияют адсорбционные явления и присутствие в воде примесей поверхностно-активных веществ и электролитов. Поверхностно-активные вещества - реагенты собиратели, адсорбируясь на частицах, понижает их смачиваемость, т.е. делают их гидрофобными. В качестве реагентов собирателей используют масла, жирные кислоты и их соли, меркаптаны, ксантогенаты, амины и др.

Эффект разделения флотацией зависит от размера и количества пузырьков воздуха. Оптимальный размер пузырьков равен 15-30 мкм. Удельный расход воздуха снижается с повышением концентрации примесей, т.к. увеличивается вероятность столкновения и прилипания. Большое значение имеет стабилизация размеров пузырьков в процессе флотации. Для этой цели вводят различные пенообразователи, которые уменьшают поверхностную энергию раздела фаз. К ним относятся сосновое масло, крезол, фенол, алкилсульфат натрия. Вес частиц не должен превышать силы прилипания ее к пузырьку и подъемной силы пузырька.

В соответствии с методами получения пузырьков воздуха в воде существуют следующие способы флотационной очистки сточных вод:

- 1) флотация пузырьками, образующимися путем механического дробления воздуха (механическими турбинками-импеллерами, форсунками, с помощью пластин и каскадным методом);
- 2) флотация пузырьками, образующимися из пересыщенных растворов воздуха в воде (вакуумная, напорная);
- 3) электрофлотация.

При очистки сточных вод применяют химическую, биологическую и ионную флотацию.

**Химическая флотация.** При введении в сточную воду некоторых веществ для ее обработки могут протекать химические процессы с выделением газов (кислорода, диоксида углерода, хлора). Пузырьки этих газов при некоторых условиях могут прилипать к нерастворимым взвешенным частицам и выносить их в пенный слой. Такое явление наблюдается при обработке сточных вод хлорной известью с введением коагулянтов. Недостаток метода - большой расход реагента.

**Ионная флотация.** Этот процесс ведут следующим образом. В сточную воду вводят воздух, разбивая его на пузырьки и собиратель (ПАВ). 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. Пену удаляют из

флотационной камеры и разрушают; из нее извлекают сконцентрированные ионы удаляемого вещества. Этот процесс используют для извлечения из сточных вод металлов (Mo, W, Pt, Re, Ce). Процесс эффективен при низких концентрациях извлекаемых ионов -  $10^{-3}$  моль/л.

В процессах биологической флотации пузырьки газа выделяются в результате жизнедеятельности микроорганизмов.

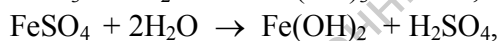
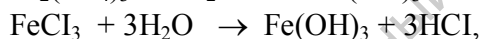
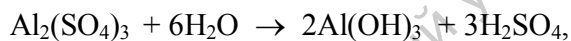
### 3.2.2. Очистка сточных вод физико-химическими методами

Применяемые методы очистки механической очистки сточных вод (отстаивание, фильтрация, флотация) позволяют удалить частицы размером более 10-50 мкм. Для очистки сточных вод от мелкодисперсных и коллоидных частиц используют методы коагуляции и флокуляции, способствующие слипанию частиц с образованием крупных агрегатов, которые легко удаляются из воды механическими методами.

**Коагуляция** - это процесс укрупнения дисперсных частиц в результате их взаимодействия и объединения в агрегаты. Коагуляция наиболее эффективна для удаления из воды коллоидно-дисперсных частиц, т.е. частиц размером 1-100 мкм. Коагуляция может происходить самопроизвольно или под влиянием химических и физических процессов.

К основным методам коагуляционной очистки относятся коагуляция электролитами, гетерокоагуляция, в том числе взаимная коагуляция коллоидов, а также коагуляция под действием физических и химических факторов (перемешивание, нагревание, замораживание). Гетерокоагуляция - взаимодействие коллоидных и мелкодисперсных частиц с агрегатами, образующимися при введении коагулянтов (солей алюминия и железа) в воду, является основным процессом коагуляционной очистки сточных вод.

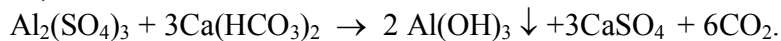
При введении в воду солей алюминия и железа в результате реакции гидролиза образуются малорастворимые в воде гидроксиды железа и алюминия:



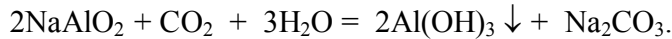
Серная или соляная кислоты должны быть нейтрализованы, иначе равновесие реакции будет сдвинуто влево. Образующиеся хлопья гидроксидов металлов быстро оседают под действием силы тяжести. Хлопья обладают способностью улавливать коллоидные и взвешенные частицы и агрегатировать их. Т.к. коллоидные частицы имеют слабый отрицательный заряд, а хлопья коагулянтов слабый положительный заряд, то между ними возникает взаимное притяжение.

В качестве коагулянтов используют сульфат алюминия, алюминат натрия, гидроксихлорид алюминия и алюмокалиевые квасцы. Наиболее распространен сульфат алюминия, эффективный в интервале значений pH=5-

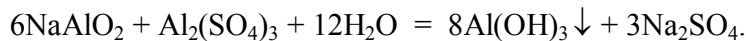
7.5. При коагулировании сульфат алюминия взаимодействует с гидрокарбонатами, имеющимися в воде:



Алюминат натрия применяют в сухом виде или в виде 45%-раствора. Он является щелочным реагентом, при pH=9,3-9,8 образует быстроосаждающиеся хлопья. Для нейтрализации избыточной щелочности можно использовать кислоты или дымовые газы, содержащие диоксид углерода:

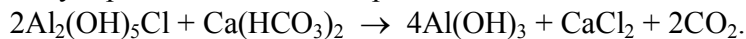


В большинстве случаев используют смесь алюмината натрия и сульфата алюминия в соотношении 10:1 - 20:1. Процесс осуществляется по реакции:



Совместное употребление этих солей дает возможность повысить эффект осветления, увеличить плотность и скорость осаждения хлопьев, расширить оптимальную область pH среды.

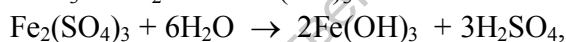
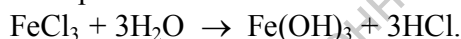
Оксихлорид алюминия обладает меньшей кислотностью и поэтому пригоден для очистки слабощелочных вод. Ввиду высокого содержания в нем водорастворимого алюминия ускоряется хлопьеобразование и осаждение коагулированной взвеси по реакции:



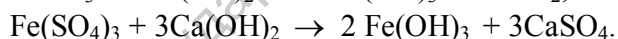
Эффективным является коагулянт, получаемый из водорастворимых основных солей алюминия с общей формулой  $\text{Al}_n\text{OH}_m\text{X}_{3n-m}$ , в которой X - анион одновалентной минеральной кислоты ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др.);  $3n > m$ . Этот коагулянт превосходит оксихлорид алюминия по рабочему диапазону pH, скорости хлопьеобразования и отстаивания, размерам осевших частиц, прозрачности полученной воды.

Для рекуперации белковых веществ из сточных вод применяется в качестве коагулянта лигносульфонат алюминия, получаемый из лигносульфата натрия или кальция путем ионнообменной реакции.

Из солей железа в качестве коагулянтов используют сульфаты железа, а также хлорное железо:



при подщелачивании:



Доза коагулянта зависит от pH сточных вод.

Коагуляция с использованием солей железа неприемлема для сточных вод, содержащих фенолы, так как образующиеся растворимые в воде феноляты железа интенсивно окрашены. Кроме того гидроксид железа является катализатором, способствующим окислению некоторых органических веществ и образующим комплексные окрашенные соединения, растворимые в воде.



Соли железа как коагулянты, имеют ряд преимуществ перед солями алюминия: лучше действие при низких температурах воды, более широкая область оптимальных значений рН среды, возможность использования для вод с более широким диапазоном солевого состава, способность устранять вредные запахи и привкусы, обусловленные присутствием сероводорода.

Однако имеются и недостатки: образование при реакции катионов железа с некоторыми органическими соединениями сильно окрашивающих растворимых комплексов. Лучший результат коагулирования достигается при использовании смесей сульфата алюминия и хлорида железа в соотношениях от 1:1 до 1:2.

Кроме названных коагулянтов для обработки сточных вод могут быть использованы различные глины, алюминийсодержащие отходы производства, травильные растворы, шлаки, содержащие оксид кремния.

Очистку коагуляцией осуществляют под воздействием физико-химических факторов. Для коагуляции дисперсной системы сточных вод применяют: окисление, введение химических веществ, которые взаимодействуют с частицами или стабилизаторами системы, радиационную обработку, воздействие электрического и магнитных полей и электрогидравлического удара.

Процесс очистки сточных вод от коллоидных частиц и мелкодисперсных примесей гетерокоагуляцией с использованием коагулянтов - гидроксидов металлов (алюминия, железа) - можно осуществлять, пропуская сточные воды через электролизер с анодами из указанных металлов. Металл анодов под действием постоянного тока ионизируется и переходит в очищаемую воду. Образующиеся в воде гидроксиды алюминия и железа коагулируют дисперсную систему. Процессу коагуляции способствуют наличие электрического поля, а также электрохимические реакции в межэлектродном пространстве, приводящее к снижению устойчивости дисперсной системы. На процесс электрохимической коагуляции оказывают влияние многие факторы: материал электродов, скорость движения воды в межэлектродном пространстве, расстояние между электродами, плотность тока, температура, состав примесей сточной воды и т. д .

С целью снижения расхода электроэнергии обычно рекомендуется проводить очистку при плотности тока не более  $10 \text{ A/m}^2$ , расстояние между электродами не более 20 мм и скорость движения воды между электродами не менее 0,5 м/с.

Снижение содержания органических примесей в сточных водах происходит вследствие протекания окислительных и других реакций, причем степень снижения зависит не только от численного значения напряжения на электродах, но и вида электрического поля. Для ускорения процесса электрокоагуляции предложено через часть сточных вод пропускать переменный ток. Затем обработанная часть смешивается с остальными сточными водами и подвергается действию постоянного электрического поля.

Метод электрохимической коагуляции используется для обработки сточных вод, содержащих хроматы и фосфат-ионы. Его отличают многие достоинства: компактность установок, отсутствие необходимости в реагентах, простота обслуживания и экономичность.

Недостатком метода является повышенный расход металла, а также электроэнергии, вследствие образования оксидной пленки на поверхности электродов и их механического загрязнения примесями сточных вод. Кроме того, в процессе очистки происходит нагревание воды, что также увеличивает расход электроэнергии.

**Флокуляция** - это процесс агрегации взвешенных частиц при добавлении в сточную воду высокомолекулярных соединений, называемых флокулянтами. В отличие от коагуляции при флокуляции агрегация происходит не только при непосредственном контакте частиц, но и в результате взаимодействия молекул адсорбированного на частицах флокулянта.

Механизм флокуляции основан на адсорбции макромолекулы флокулянта на нескольких частицах с образованием полимерных мостиков, связывающих частицы между собой. В соответствии с этой теорией, разработанной Ла Мером процесс протекает в две ступени: сначала каждая макромолекула прикрепляется несколькими сегментами к одной частице (первичная адсорбция), затем свободные сегменты закрепляются на поверхности других частиц, связывая их полимерными мостиками (вторичная адсорбция). Образование сетчатой структуры - процесс ретикуляции - приводит к слипанию коллоидных частиц за счет сил Ван-дер-Ваальса. При действии флокулянтов между коллоидными частицами образуются трехмерные структуры, способные к более быстрому и полному отделению от жидкой фазы.

Согласно теории флокуляции, основанной на электростатическом взаимодействии молекул флокулянта и частиц, основное значение имеет знак и величина заряда макроионов и частиц. Вследствие большого электрического заряда макроионов полимер способен адсорбироваться на поверхности частиц, вытесняя ионы простых электролитов.

Установлено, что введение в воду, содержащую отрицательно заряженные частицы коллоидных примесей, анионных полиэлектролитов (полиакриламида) не приводит к хлопьеобразованию независимо от дозы флокулянта и условий флокуляции (рН, температуры). Для успешной флокуляции необходимо предварительное снижение агрегативной устойчивости дисперсной системы путем коагуляции электролитами, гетерокоагуляции.

Катионные флокулянты способны снижать агрегативную устойчивость дисперсных систем, иногда без введения коагулянтов.

Эффективность любого флокулянта рассчитывается по формуле:

$$\eta_{\phi} = (\omega_{\text{сф}} - \omega) / \omega \cdot g \quad (3.2)$$

где  $\omega_{сф}$  и  $\omega$  - скорость осаждения сфлокулированного и несфлокулированного шлама соответственно, мм/с;  $g$  - расход флокулянта на 1 т твердого вещества, г.

Использование флокулянтов позволяет снизить дозы коагулянтов, уменьшить продолжительность коагуляции и повысить скорость осаждения образующихся хлопьев.

Для очистки сточных вод используют природные и синтетические флокулянты. К природным флокулянтам относятся крахмал, декстрин, эфиры целлюлозы. Активный диоксид кремния является наиболее распространенным неорганическим флокулянтом. Из синтетических органических флокулянтов наибольшее распространение нашел полиакриламид. Полиакриламид выпускается в виде 7-9% геля, застудневающего при температуре ниже 273°К. При добавлении полиакриламида к воде ее вязкость резко возрастает.

Кроме полиакриламида при очистке сточных вод применение нашли полиэтиленмин, полиоксы, натриевые соли полиакриловой и полиметакриловой кислот, четвертичные полиаммониевые соли на основе полистирола и поливинилтолуола.

**Адсорбция** – один из наиболее эффективных методов очистки промышленных сточных вод. Адсорбционные методы широко применяются для глубокой очистки сточных вод от растворимых органических веществ с одновременной утилизацией или деструктивным разрушением извлеченных веществ-загрязнителей. Преимуществами метода является возможность проводить адсорбцию веществ из многокомпонентных смесей, высокая эффективность, особенно при очистке низкоконцентрированных сточных вод.

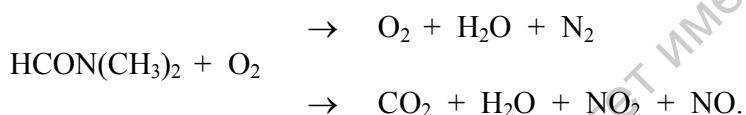
В качестве сорбентов используют активные угли, синтетические сорбенты и некоторые отходы производства (золу, шлаки, опилки). Наиболее универсальными из адсорбентов являются угли, которые в силу своей специфичности адсорбируют из воды преимущественно органические вещества. Высокая адсорбционная активность углей объясняется их сильно развитой поверхностью и пористостью.

Адсорбционная очистка сточных вод от нитропродуктов, содержание которых в воде находится в пределах 100-400 мг/л, проводят углями марки КАД до остаточного их содержания 20 мг/л. Уголь регенерируют растворителями (бензолл, толуол, метанол, метиленхлорид). Растворитель и нитропродукты разделяют перегонкой. Остатки растворителя из угля удаляют острым паром.

При очистке сточных вод от фенола используют высокоселективные малозольные угли с высокой пористой структурой - КАД (иодный) и БАУ. Степень извлечения достигает 99%.

Практически полной дефенолизации сточных вод достигают, используя в качестве сорбента сульфат железа, модифицированный полиакриламидом.

Лигнин, пропитанный хлористым железом, способен сорбировать до 92% фенола при концентрации его 2-9 мг/л. В некоторых случаях очистку сточных вод от фенола возможно проводить с применением таких сорбентов как диатомит, трепел, торф, кварцевый песок. Однако адсорбционная емкость их невелика. Природные минералы широко используются для очистки сточных вод от тяжелых металлов. В частности, при очистке сточных вод гальванических производств, содержащих медь, никель, цинк, хром, применяется природный минерал - Саратовская опока, состоящая из оксидов алюминия, кремния, железа, кальция и магния. После очистки сточных вод гальванических производств на ее поверхности адсорбируется до 5 % металлов. Отработанный адсорбент, после дополнительной обработки, может использоваться в качестве катализаторов в процессе очистки промышленных газовых выбросов от органических растворителей (диметилформамида, бензола, толуола). Преимуществом катализатора на основе отработанного сорбента при очистке от диметилформамида является протекание глубокого окисления последнего не до токсичных оксидов азота, а с образованием азота и диоксида углерода:



**Очистка методом ионного обмена.** Ионнообменная очистка применяется для извлечения из сточных вод металлов (цинка, хрома, меди, никеля, свинца, ртути, кадмия, вольфрама, марганца), а также соединений мышьяка, фосфора, цианистых соединений и радиоактивных веществ.

Ионный обмен представляет собой процесс взаимодействия раствора с твердой фазой, обладающей свойствами обменивать ионы, содержащиеся в ней на другие ионы, присутствующие в воде. Твердое вещество - ионит, нерастворимо в воде.

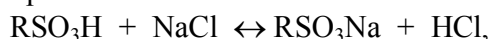
Иониты, которые способны поглощать из растворов электролитов положительные ионы, называются катионитами, отрицательные иониты - аниониты. Первые обладают кислотными свойствами, вторые - основными.

Иониты подразделяются на неорганические (минеральные) и органические. К неорганическим, природным ионитам относятся цеолиты, глины, полевые шпаты, различные слюды. К неорганическим синтетическим ионитам относятся силикагели, пермутиты, оксиды и гидроксиды металлов (алюминия, хрома, циркония). Органические иониты - это глутаминовые кислоты почв и углей, ионнообменные смолы с развитой поверхностью. Они-то и приобрели наибольшее практическое значение. Ионнообменные

смолы состоят из пространственно сшитых нерастворимых в воде углеводородных цепей (матрицы) с фиксированными на них активными ионогенными группами, имеющими заряд, который нейтрализуется расположенными внутри полимера ионами противоположного знака - противоионами, способными вступать в реакции обмена с ионами того же знака, находящимися в растворе. Каждый противоион соединен с противоположно заряженными ионами, называемыми фиксированными или анкерными. Сульфокатиониты записывают как  $RSO_3H$ , где R - матрица, H - противоион,  $SO_3$  - анкерный ион.

Реакция ионного обмена протекает следующим образом:

при контакте с катионитом



при контакте с анионитом



В соответствии с моделью пограничного диффузионного слоя процесс ионного обмена можно рассматривать в виде нескольких последовательных 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 и диффузия противоионов от поверхности ионита в раствор.

При малой концентрации ионов в растворе ( $< 0,003$  М) лимитирующей стадией ионнообменного процесса является диффузия ионов через жидкостную пленку (пленочная кинетика), при концентрации более  $0,1$  М - диффузия ионов внутри зерна (гелевая кинетика), а при концентрации  $0,003 - 0,1$  М имеет значение пленочная и гелевая кинетика. При рассмотрении кинетики процесса ионного обмена необходимо учитывать такие факторы, как температура, степень использования обменной емкости ионита и особенности структуры.

Различают следующие виды ионитов:

1. Сильнокислотные катиониты, содержащие сульфогруппы или фосфорнокислые группы, и сильноосновные аниониты, содержащие четвертичные аммониевые основания. К этому классу ионитов относятся катионит КУ-2 и анионит АВ-17.

2. Слабокислотные катиониты, содержащие карбоксильные и фенольные группы, диссоциирующие при  $pH > 7$ , а также слабоосновные аниониты, содержащие аминогруппы, диссоциирующие при  $pH < 7$ .

3. Иониты смешанного типа, проявляющие свойства смеси сильной и слабой кислот или оснований.

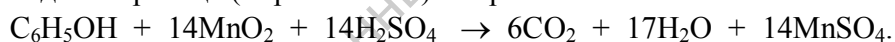
4. Иониты, обменная емкость которых постепенно изменяется в широком интервале pH. Они ведут себя подобно смеси кислот и оснований различной силы.

Одной из основных характеристик ионитов является обменная емкость, предельная величина которой определяется числом ионогенных групп. Полная емкость ионита - количество грамм-эквивалентов ионов, находящихся в воде, которое может поглотить 1 м<sup>3</sup> ионита до полного насыщения. Рабочая емкость ионита - количество грамм-эквивалентов ионов, которое может поглотить 1 м<sup>3</sup> ионита в фильтре при обработке воды до начала проскока в фильтрат поглощаемых ионов. При определении емкости ионита в статистических и динамических условиях различают статистическую (равновесную) и динамическую обменную емкость ионитов. Важной для практического использования особенностью ионитов является их обратимость, т.е. возможность проведения реакции в обратном направлении. Благодаря этому свойству можно проводить регенерацию ионитов. Катиониты регенерируют 2-8% растворами кислот, аниониты 2-6% растворами щелочи.

Метод ионного обмена применяют для очистки сточных вод многих химических производств: электрохимических (от ионов тяжелых металлов, цианидов), синтетических волокон (от ионов цинка), азотных удобрений (от аммиака, меди), коксохимических (от тиосульфатов, роданидов), искусственных и естественных изотопов (от радиоактивных веществ).

**Экстракция.** Жидкостную экстракцию применяют для очистки сточных вод, содержащих фенолы, масла, органические кислоты, ионы металлов. Целесообразность использования экстракции для очистки сточных вод определяется концентрацией органических примесей в них. Рациональным является применение экстракции при концентрации загрязняющих веществ больше 3-4 г/л.

При содержании в сточной воде нескольких примесей целесообразно извлекать экстракцией сначала один из компонентов - наиболее ценный или токсичный, а затем другие. При этом для каждого компонента может быть разный экстрагент. Для экстракции фенола из сточных вод применяют простые и сложные эфиры. Степень очистки достигает 92-97%. Остаточное содержание фенолов составляет до 800 мг/л. Доочистку проводят окислением диоксидом марганца (пиролюзитом) в серной кислоте:



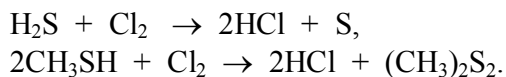
**Десорбция летучих примесей.** Многие сточные воды загрязнены летучими примесями: сероводородом, диоксидом серы, аммиаком, диоксидом углерода, сероуглеродом. При пропускании воздуха или другого инертного растворимого в воде газа (азот, топочные дымовые газы) через сточную воду летучий компонент диффундирует в газовую фазу. Десорбируемое из воды вещество направляют на адсорбцию или на каталитическое дожигание.

Очистка сточных вод от хлорбензола десорбцией азотом, в случае содержания еще и метанола, ароматических аминов, формальдегида и хлорида натрия проводится в барбатажных колоннах при начальной концентрации 1,8-2 мг/л до ПДК (0,02 мг/л).

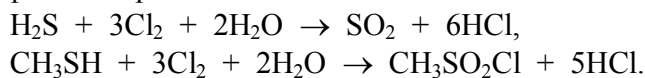
**Дезодорация.** В некоторых сточных водах содержатся меркаптаны, амины, аммиак, сероводород, альдегиды, углеводороды, которые придают им дурной запах. Для очистки дурнопахнущих сточных вод применяют различные методы: аэрацию, хлорирование, ректификацию, окисление кислородом под давлением, озонирование, экстракцию.

Наиболее эффективным считается метод аэрации, который заключается в продувании воздуха через сточную воду. Иногда применяют продувку остры паром.

Промышленное применение имеет и хлорирование дурнопахнущих вод. При этом происходит окисление хлором серосодержащих соединений. В случае недостатка хлора образуется диметилдисульфид с неприятным запахом:



При избытке хлора образуется диоксид серы, хлорид водорода и метансульфонилхлорид:



Для удаления запахов из сточных вод могут быть использованы процессы озонирования и адсорбции. Эффективно происходит очистка при одновременном введении в воду озона или диоксида хлора и фильтровании воды через слой активного угля.

**Обратный осмос и ультрафильтрация.** Обратным осмосом и ультрафильтрацией называют процессы фильтрования растворов через полупроницаемые мембраны под давлением, превышающем осмотическое давление. Мембраны пропускают молекулы растворителя, задерживая растворенные вещества. При обратном осмосе отделяются частицы (молекулы, гидратированные ионы), размеры которых не превышают размеры молекул растворителя. При ультрафильтрации размер отдельных частиц на порядок больше. От обычной фильтрации такие процессы отличаются отделением частиц меньших размеров. Давление, необходимое для проведения процесса обратного осмоса (6-10 МПа), значительно больше, чем для процесса ультрафильтрации (0,1-0,5 МПа).

Достоинствами метода являются: отсутствие фазовых переходов при отделении примесей, что позволяет вести процесс при небольшом расходе энергии; возможность проведения процесса при комнатной температуре без применения или с небольшими добавками реагентов; простота конструкций аппаратуры.

Недостатки метода заключаются в возникновении явления концентрационной поляризации, которое заключается в росте концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны. Это приводит к уменьшению производительности установки, степени разделения компонентов и срока службы мембран. Эффективность процесса зависит от свойств применяемых

мембран. Они должны обладать следующими достоинствами: высокой разделяющей способностью (селективностью), большой удельной производительностью (проницаемостью), устойчивостью к действию среды, механической прочностью, низкой стоимостью. Селективность процесса разделения определяют по формуле:

$$\varphi = \frac{100 \cdot (C_o - C_\phi)}{C_o} = 100 \left( 1 - \frac{C_\phi}{C_o} \right) \quad (3.3)$$

где  $C_o$ ,  $C_\phi$  - концентрация растворенного вещества в исходной сточной воде и в фильтрате.

Предложено несколько вариантов механизмов обратного осмоса. По одному из них мембраны собирают воду, которая в поверхностном слое не обладает растворяющей способностью. Если толщина слоя адсорбированных молекул воды составляет половину или более половины диаметра пор мембраны, то под давлением через поры будет проходить только чистая вода, не смотря на то, что размер многих ионов меньше, чем размер молекул воды. Проницанию таких ионов через поры препятствует возникающая у них гидратная оболочка. Размер гидратных оболочек различен у разных ионов. Если толщина адсорбированного слоя молекул воды меньше половины диаметра пор, то вместе с водой через мембрану будут проникать и растворенные вещества.

Для ультрафильтрации предложен другой механизм разделения. Растворенные вещества задерживаются на мембране потому, что размер молекул их больше, чем размер пор, или вследствие трения молекул о стенки пор мембран.

Для проведения процесса применяют различные мембраны. Наибольшее распространение получили полимерные мембраны из ацетатцеллюлозы. Разработаны мембраны из полиэтилена, политетрафторэтилена, пористого стекла, ацетобутирата целлюлозы.

Обратный осмос рекомендуется при следующей концентрации электролитов: для одновалентных солей - не более 5-10%; для двухвалентных - 10-15%; для многовалентных - 15-20%. Для органических веществ указанные пределы несколько выше.

Конструкция аппаратов для проведения процессов обратного осмоса и ультрафильтрации должна обеспечивать большую поверхность мембран в единице объема.

**Электрохимические методы.** Для очистки сточных вод от различных растворителей и диспергированных примесей применяют процессы анодного окисления и катодного восстановления, электрокоагуляции, электрофлокуляции и электродиализа. Все эти процессы протекают на электродах при пропускании через сточную воду постоянного электрического тока.



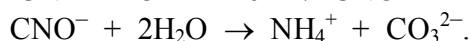
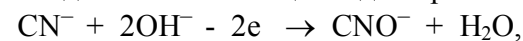
Электрохимические методы разработаны для очистки сточных вод от растворенных примесей - цианидов, роданидов, аминов, спиртов, альдегидов, нитросоединений, азокрасителей, сульфидов, меркаптанов.

В процессах электрохимического окисления веществ, находящихся в сточных водах, они полностью распадаются с образованием диоксида углерода, аммиака и воды или образуются более простые и нетоксичные вещества. В качестве анодов используют различные электролитически нерастворимые материалы: графит, магнезит, диоксиды свинца, марганца и рутения, которые наносят на титановую основу.

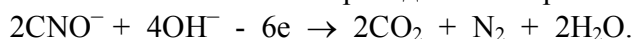
Катоды изготавливаются из молибдена, сплава вольфрама с железом или никелем. Иногда из графита, стали и других металлов, покрытых молибденом, вольфрамом, их сплавами.

Сточные воды предприятий машиностроения, черной и цветной металлургии, химической промышленности, содержат цианиды калия и натрия, а также комплексные цианиды цинка, железа, меди, концентрация которых колеблется от 10 до 600 мг/л.

Анодное окисление цианидов протекает по реакции:

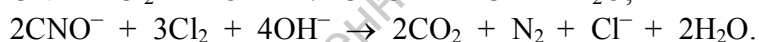
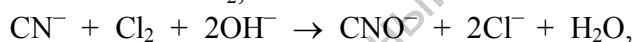
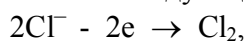


Окисление может быть проведено и с образованием азота:

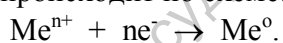


Для повышения электропроводности сточных вод и снижения расхода энергии к водам добавляют хлорид натрия. При концентрации  $\text{CN}^-$  1 г/л добавляют 20-30 г/л хлорида натрия. В этом процессе используют графитовый анод и стальной катод. Степень очистки при анодной плотности тока 3-4 А/дм<sup>2</sup> составляет 100%.

Разрушение цианидов происходит в результате электрохимического окисления на аноде в результате разложения хлорида натрия. Этот процесс описывается следующими реакциями:



Катодное восстановление применяют для удаления из сточных вод ионов металлов с получением осадков. Его можно использовать для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Катодное восстановление металлов происходит по схеме:



При этом металлы осаждаются на катоде и могут быть рекуперированы.

### 3.2.3. Химические методы очистки сточных вод

К химическим методам очистки сточных вод относят нейтрализацию, окисление и восстановление. Все эти методы связаны с расходом различных реагентов, поэтому дороги. Их применяют для удаления растворимых веществ. Химическую очистку проводят иногда как предварительную перед биологической очисткой или после нее, как метод доочистки сточных вод.

**Нейтрализация.** Сточные воды, содержащие минеральные кислоты или щелочи, перед сбросом в водоем или использованием в технологическом процессе с целью предотвращения коррозии трубопроводов подвергаются нейтрализации. Практически нейтральными считаются воды, имеющие  $pH = 6,5 - 8,5$ .

Применяют следующие способы нейтрализации:

- а) смешение кислых и щелочных стоков, если таковые имеются на данном предприятии;
- б) нейтрализация реагентами;
- в) фильтрование кислых вод через нейтрализующие материалы;
- г) абсорбция кислых газов щелочными методами или абсорбция аммиака кислыми водами.

Выбор метода нейтрализации зависит от объема и концентрации сточных вод, от режимов их поступления и реагентов. В процессе нейтрализации могут образовываться осадки, количество которых зависит от концентрации и состава сточных вод.

Нейтрализация фильтрованием кислых вод через нейтрализующие материалы осуществляется с использованием в качестве фильтров магнезита, доломита, известняка, шлака и золы. Процесс ведут в фильтрах-нейтрализаторах, которые могут быть горизонтальными или вертикальными. Способ нейтрализации путем фильтрования сточных вод через нейтрализующие материалы не получил широкого распространения из-за возникающих трудностей, обусловленных слеживаемостью и цементированием загрузки, выносом частиц с нейтрализованной водой.

При наличии на предприятии только кислых или щелочных сточных вод их нейтрализацию проводят реагентами. Для нейтрализации кислых вод используют гидроксиды натрия и калия, карбонаты натрия, кальция и магния, гидроксид аммония и доломит. Однако наиболее дешевым реагентом является гидроксид кальция с содержанием активной извести 5-10%. Иногда для нейтрализации применяют различные отходы производства. Например, шлаки сталеплавильного, феррохромового и доменного производств используют для нейтрализации вод, содержащих серную кислоту.

Нейтрализующие реагенты выбирают в зависимости от состава и концентрации сточной воды. При этом учитывают, будет ли в процессе образо-

вываться осадок или нет. Различают три вида кислотосодержащих сточных вод:

- 1) воды, содержащие слабые кислоты (угольную и уксусную кислоты);
- 2) воды, содержащие сильные кислоты (соляную и азотную кислоты);

Для их нейтрализации может быть использован любой названный выше реагент. Соли этих кислот хорошо растворимы в воде.

- 3) воды, содержащие серную и сернистую кислоты.

Кальциевые соли этих кислот плохо растворимы в воде и выпадают в осадок. При нейтрализации сточных вод, содержащих серную кислоту, известковым молоком в осадок выпадает гипс, растворимость которого мало меняется от температуры. При перемешивании таких растворов происходит отложение гипса на стенках трубопроводов и их забивка. Для устранения забивки трубопровода необходимо промывать их чистой водой или добавлять в сточные воды специальные умягчители, например гексаметафосфат.

Для нейтрализации щелочных стоков вод в последнее время начинают использовать отходящие газы, содержащие диоксид углерода, диоксид серы, оксиды азота. Применение кислых газов позволяет не только нейтрализовать сточные воды, но и одновременно производить высокоэффективную очистку самих газов от вредных компонентов.

Использование для нейтрализации щелочных стоков диоксида углерода имеет ряд преимуществ по сравнению с применением серной и соляной кислот, т. к. позволяет резко снизить стоимость процесса нейтрализации. Вследствие плохой растворимости диоксида углерода уменьшается опасность переокисления нейтрализованных вод. Образующиеся карбонаты находят большее применение по сравнению с сульфатами или хлоридами. Кроме того коррозионные и токсичные воздействия карбонат-ионов в воде меньше, чем сульфат- и хлорид-ионов.

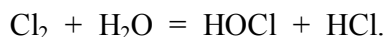
Для очистки сточных вод широко применяются **методы окисления и восстановления.**

Деструктивный окислительный метод применяют для обезвреживания сточных вод, содержащих токсичные примеси (цианиды) или для дезодорации дурнопахнущих сточных вод (сернисто-щелочных). Для очистки сточных вод используют следующие окислители: газообразный и сжиженный хлор, диоксид хлора, хлорат кальция, гипохлориты кальция и натрия, перманганат калия, перекись водорода, кислород воздуха, озон, пиролюзит и другие окислители.

В процессе окисления токсичные загрязнители, содержащиеся в сточных водах, в результате химических реакций переходя в менее токсичные, которые удаляют из воды. Очистка окислителями связана с большим расходом реагентов, поэтому ее применяют только в тех случаях, когда вещества, загрязняющие сточные воды, нецелесообразно или нельзя извлечь другими способами. Например, очистка от цианидов и растворенных соединений мышьяка.

Активность вещества как окислителя определяется величиной окислительного потенциала. Из всех известных в природе окислителей первое место занимает фтор, который, однако, из-за высокой агрессивности не может быть использован на практике.

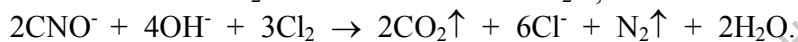
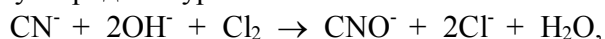
Метод окисления примесей соединениями хлора является одним из более распространенных. Соединения хлора используют для очистки сточных вод от сероводорода, гидросульфида кальция, метилсернистых соединений, фенолов и цианидов. При введении хлора в воду образуются хлорноватистая и соляная кислоты:



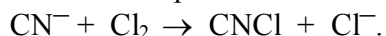
Далее происходит диссоциация хлорноватистой кислоты, степень которой зависит от pH среды.

В сильно кислой среде возможно присутствие только молекулярного хлора. По мере уменьшения кислотности появляется хлорноватистая кислота, а при щелочном pH - гипохлориты.

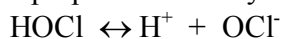
При обезвреживании вод от цианидов процесс проводят в щелочной среде (pH  $\geq$  9-10). Цианиды можно окислить до элементарного азота и диоксида углерода по уравнению:



При снижении pH возможно протекание реакции прямого хлорирования цианида с образованием очень токсичного хлорциана:



При pH = 4 молекулярный хлор практически отсутствует:



Сумма  $\text{Cl}_2 + \text{HOCl} + \text{OCl}^-$  - называется свободным "активным" хлором.

Следует отметить, что окисление цианидов и сероводорода протекает с большой скоростью - в течение 1-3 мин.

В присутствии аммонийных соединений в воде образуется хлорноватистая кислота, хлорамин и дихлорамин. Хлор в виде хлорамина называется связанным "активным" хлором.

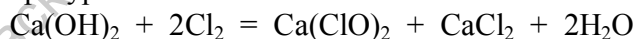
Источником "активного" хлора может быть диоксид хлора и хлорная известь. Ее получают при взаимодействии гидроксида кальция с хлором:



Гипохлорит натрия образуется при пропускании газообразного хлора через раствор щелочи:

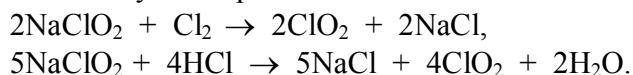


Гипохлорит кальция получают хлорированием гидроксида кальция при температуре 25-30°C:

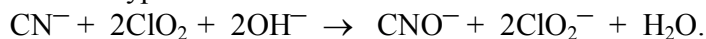


Сильным окислителем является хлорит натрия, который разлагается с выделением диоксида хлора. Диоксид хлора зеленовато-желтый ядовитый

газ, обладающий более интенсивным запахом, чем хлор. Для его получения проводят следующие реакции:



Диоксид хлора обладает высокой окислительной способностью. Окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{ClO}_2 - \text{Cl}^-$  составляет 1,5 В (в кислой среде). Водные растворы диоксида хлора относительно устойчивы в течение длительного времени. При очистке сточных вод диоксидом хлора не образуются токсичных продуктов хлорирования (хлорциан, хлорфенолы) в любом диапазоне pH. Окисление цианидов диоксидом хлора протекает по уравнению:



При этом окисление протекает полностью только при дозе 2 моля диоксида углерода на 1 моль  $\text{CN}^-$ , что соответствует стехиометрическому количеству по данному уравнению. До тех пор, пока концентрация цианидов в растворе остается высокой, окисление до азота и диоксида углерода не происходит. Цианаты начинают окисляться, когда остаточное содержание цианидов достигает 2,5-3 мг/л при дозе  $\text{ClO}_2$ , близкой к теоретической.

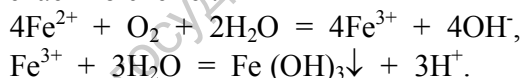
Потребность реагентов  $x_1$  (в кг/сутки) для окисления подсчитывается по формуле:

$$x_1 = x_{\text{cl}} \cdot Q \cdot n / a \quad (3.4)$$

где  $x_{\text{cl}}$  - расход "активного" хлора, необходимого для окисления цианидов, кг/м<sup>3</sup>; Q - расход воды, м<sup>3</sup>/сут.; n - коэффициент избытка реагента (n = 1,2 - 1,3); a - содержание "активного" хлора в реагенте, в долях единиц.

Для окисления нитритов, альдегидов, фенолов, цианидов, серосодержащих отходов, активных красителей применяют пероксид водорода. В разбавленных растворах процесс окисления органических веществ протекает медленно, поэтому используют катализаторы - ионы металлов переходной валентности ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ).

Кислород воздуха используют при очистке воды от железа для окисления соединений двухвалентного железа в трехвалентное с последующим отделением от воды гидроксида железа. Реакция окисления в водном растворе протекает по схеме:



Широкое распространение получил способ окисления в жидкой фазе кислородом воздуха под давлением. Кислородом воздуха окисляют сульфидные стоки целлюлозных, нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. Процесс окисления гидросульфидной и сульфидной серы протекает через ряд стадий при изменении валентности серы с -2 до +6:



При pH = 7,0 - 13,75 основным продуктом окисления сероводорода, гидросульфида натрия и сульфида натрия является гидросульфат. В кислой среде образуется значительное количество полиотионовых кислот. В процессе окисления pH сточной воды понижается.

**Озонирование.** Высокая окислительная способность озона позволяет использовать его для очистки сточных вод. Окисление озоном позволяет одновременно обесцвечивать воду, устранять привкус и запахи и обезвреживать ее. Озонированием можно очистить сточные воды от фенолов, нефтепродуктов, сероводорода, соединений мышьяка, поверхностно-активных веществ, цианидов, красителей, канцерогенных ароматических углеводов и пестицидов.

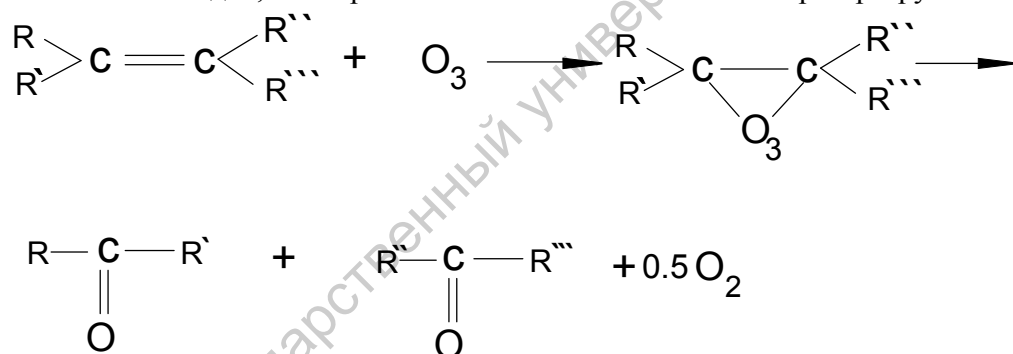
Процесс озонирования осуществляется по трем направлениям: непосредственное окисление одним атомом кислорода, присоединение к окисляемому веществу всей молекулы озона с образованием озонидов и каталитическое усиление окисляющего действия кислорода воздуха.

Окисление веществ при озонировании может быть прямое и непрямое, может осуществляться катализом и озонлизом.

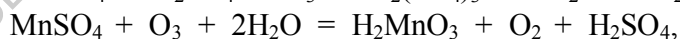
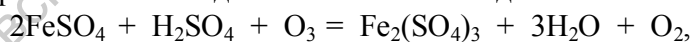
Прямое окисление - окисление ряда органических веществ, соединений железа и марганца, которые в результате озонирования выделяются в виде нерастворимых гидрооксидов, диоксидов и перманганатов.

Непрямое окисление - окисление радикалами, образующимися при переходе озона из газовой фазы в жидкость и его саморазложении.

Озonoлиз представляет собой процесс фиксации озона на двойной или тройной углеродной связи органического соединения с ее разрыв с образованием озонидов, которые весьма нестойки и быстро разрушаются:

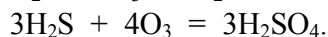
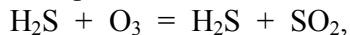


Неорганические соединения окисляются до высшей валентности:

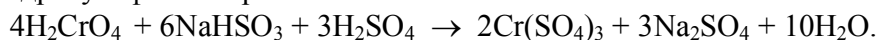




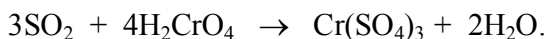
Сероводород может окисляться озоном по следующим реакциям:



Метод восстановительной очистки сточных вод применяют в тех случаях, когда они содержат легко восстанавливаемые вещества, которые в восстановленной форме менее токсичны и легко удаляются из сточной воды. Эти методы широко используют для удаления из сточных вод соединений ртути, хрома, мышьяка. Для восстановления ртути и ее соединений предложено применять сульфид железа, железный порошок, сероводород, алюминиевую пуру. Метод очистки от веществ, содержащих  $\text{Cr}^{6+}$ , основан на восстановлении его до трехвалентного с последующим осаждением в виде гидроксида в щелочной среде. В качестве восстановителей используются активный уголь, сульфат железа, бисульфит натрия, водород, диоксид серы, пиритный огарок. На практике для восстановления часто используют растворы гидросульфита натрия:



Перспективным является применение в качестве восстановителя диоксида серы:



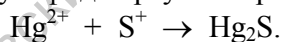
Очистку проводят на установках периодического и непрерывного действия.

#### 3.2.4. Удаление ионов тяжелых металлов

Для удаления ионов тяжелых металлов наиболее распространены реагентные методы очистки, сущность которых заключается в переводе растворимых в воде веществ в нерастворимые при добавлении различных реагентов с последующим отделением их от воды в виде осадков. В качестве реагентов для удаления из сточных вод ионов тяжелых металлов используют гидроксиды кальция и натрия, карбонат и сульфиды натрия, различные отходы, например, феррохромный шлак.

**Очистка от соединений ртути.** В производственных сточных водах может присутствовать металлическая ртуть, неорганические и органические ее соединения. Металлическая ртуть удаляется из сточных вод в процессах отстаивания или фильтрования. Частицы, не успевшие осесть, окисляют хлором до хлорида ртути. Затем воду обрабатывают восстановителем для связывания остатков свободного хлора.

Глубокая очистка от ионов ртути проводится путем их осаждения в виде сульфидов ртути по реакции:



В результате осаждения образуются коллоидные частицы сульфида ртути, выделение которых из воды проводится коагуляцией сульфатом алю-

миния или железа. Остаточная концентрация ртути после такой очистки не превышает 0,07 мг/л.

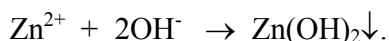
Весьма эффективным является ионный обмен с винилпиридиновыми сорбентами, емкость которых доходит до 40%.

Кроме методов осаждения и ионного обмена для очистки сточных вод от соединений ртути могут быть использованы и сорбционные методы.

#### **Очистка от соединений цинка, меди, свинца, кадмия, кобальта.**

Соли этих металлов содержатся в сточных водах горнообогатительных фабрик, металлургических, химических, лакокрасочных заводов.

При обработке кислых вод оксидом кальция и гидроксидом натрия ионы указанных металлов связываются в труднорастворимые соединения. Так выделение ионов  $Zn^{2+}$  щелочами основано на переводе их в гидроксид цинка:



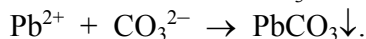
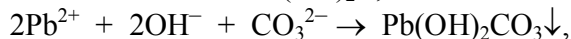
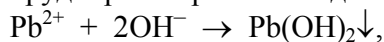
Началу выпадения осадка соответствует  $pH = 5,4$ .

Очистка сточных вод от меди связана с осаждением ее в виде гидроксида или гидроксид-карбоната:



Осаждение соединений меди происходит при  $pH = 5,3$ .

Очистка от никеля и свинца основана на выделении их в виде одного из трех труднорастворимых соединений:



После отделения осадка сточная вода с небольшим содержанием ионов тяжелых металлов возвращается в систему оборотного водоснабжения.

Более глубокая очистка от тяжелых металлов достигается при обработке сточных вод сульфидом натрия. Это связано с тем, что растворимость сульфидов тяжелых металлов значительно меньше растворимости других соединений. Осаждение сульфидов происходит при более низком значении  $pH$ . Например, сульфид цинка осаждается при  $pH = 1,5$ , сульфиды никеля и кобальта при  $pH = 3,3$ . Поскольку гидроксиды и сульфиды тяжелых металлов образуют коллоидные системы для интенсификации их осаждения необходимо вводить в сточные воды коагулянты и флокулянты.

**Очистка от мышьяка.** В сточной воде мышьяк присутствует в виде анионов тиосолей или кислородсодержащих анионов. Известно, что анионы мышьяковой ( $AsO_4^{3-}$ ) и мышьяковистой ( $AsO_2^{-}$ ) кислот, а также соли этих кислот существуют в слабокислых, нейтральных и щелочных средах в отсутствие сероводорода и сульфид-ионов. Анионы ( $AsS_2^{-}$ ) и ( $AsS_4^{3-}$ ) существуют только в присутствии свободных сульфид-ионов.

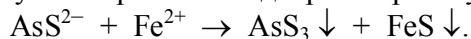
Очистка сточных вод от тиосолей мышьяка основана на том, что анионы диссоциируют в растворе с образованием сульфид-иона:





Удаляя сульфид-ионы из раствора, можно сдвинуть равновесие реакции в сторону образования нерастворимого в воде сульфида мышьяка.

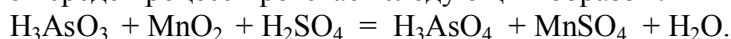
Осаждение сульфида с одновременным разложением тиосолей проводят путем обработки воды раствором сульфата железа:



Очистка сточных вод от солей мышьяковой и мышьяковистой кислот проводится обработкой их известковым молоком; при этом образуются труднорастворимые соли кальция.

Соединения пятивалентного мышьяка удаляются из сточных вод лучше, чем трехвалентного, и менее растворимы и токсичны. Поэтому соединения трехвалентного мышьяка целесообразно перед осаждением окислять до пятивалентного состояния. В качестве окислителей используют хлорную известь, хлор, гипохлоритную пульпу, перексид водорода, азотную кислоту, озон и пиролюзит.

Пиролюзит – природный материал, состоящий в основном из диоксида марганца, широко используют для окисления трехвалентного мышьяка. В кислой среде процесс протекает следующим образом:



После окисления мышьяка проводят его осаждение в виде арсенита марганца при нейтрализации гидроксидом кальция до pH =6-9.

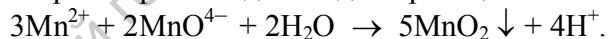
Стоки с небольшой концентрацией мышьяка окисляют путем фильтрации воды через слой пиролюзита.

Кроме окислительной способности пиролюзит обладает сорбционными свойствами. Сорбционная емкость его по трех- и пятивалентному мышьяку соответственно равна 12,6 и 20,9 мг/л.

**Очистка от соединений марганца и железа.** Многие производства предъявляют жесткие требования по присутствию соединений марганца в сточных водах. При содержании марганца более 0,05 мг/л вода окрашивается в темный цвет. Извлечение марганца из сточных вод достигается следующими методами:

- 1) обработка воды перманганатом калия;
- 2) аэрация, совмещенная с известкованием;
- 3) фильтрация воды через слой марганцевого песка или марганцевого катионита;
- 4) окисление озоном, хлором или диоксидом хлора.

При обработке воды перманганатом калия достигается одновременная очистка от марганца и железа. Перманганат калия окисляется с образованием малорастворимого диоксида марганца:



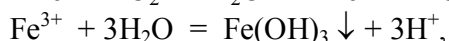
Осадок диоксида марганца удаляют фильтрованием.

Метод обработки перманганатом калия является наиболее перспективным, т.к. не требует сложного оборудования и просто контролируется.

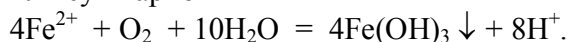
Удаление марганца аэрацией с подщелачиванием воды применяют при одновременном присутствии в ней марганца и железа. При аэрации воды удаляется часть диоксида углерода и происходит насыщение ее кислородом воздуха. При удалении диоксида углерода возрастает рН сточной воды, что способствует ускорению процессов окисления и гидролиза железа и, частично, марганца с образованием гидроксидов.

Двухвалентный марганец медленно окисляется в трех- и четырехвалентный растворенным в воде кислородом. Окисление марганца происходит при рН = 9 - 9,5. Образующийся гидроксид четырехвалентного марганца является катализатором окисления марганца.

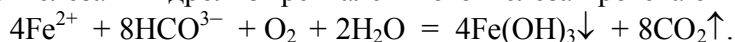
В процессе аэрации происходит окисление двухвалентного железа в трехвалентное. Реакция окисления в водном растворе протекает по схеме:



или суммарно



В присутствии гидрокарбонатных ионов в воде окисление двухвалентного железа и гидролиз трехвалентного железа протекают по реакции:



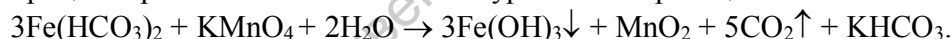
После аэрирования осадок гидроксида железа отделяют отстаиванием и фильтрованием. Его можно использовать для приготовления красок или для очистки от сероводорода.

В процессе осаждения гидроксида железа происходит уплотнение осадка амфотерного гидроксида в гематит  $\alpha$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

При высоком содержании железа в воде аэрационным методом его полностью удалить нельзя, поэтому необходимо использовать реагентные методы. Чаще всего используются для этой цели хлор и перманганат калия. Реагенты дозируются в воду перед осветлителями или отстойниками. При взаимодействии с хлором протекает следующая реакция:

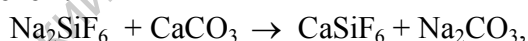


В случае использования в качестве окислителя перманганата калия процесс протекает в соответствии с уравнением реакции:



Если железо присутствует в сточной воде в виде органического соединения или коллоидных частиц, применяют озонирование.

**Очистка от фтора.** В сточных водах фтор находится обычно в виде фтористоводородной и кремнефтористоводородной кислот и их солей. Их удаление осуществляется обработкой молотым известняком и известковым молоком:



В результате этих реакций соединения фтора переходят в труднорастворимый фторид кальция, растворимость которого в воде при 20°C составляет 16 мг/л.

### 3.2.5. Биохимическая очистка сточных вод

Биохимический метод применяют для очистки сточных вод от многих растворенных органических и некоторых неорганических веществ (сероводорода, сульфидов металлов, аммиака, нитратов). Процесс очистки основан на способности микроорганизмов использовать токсичные вещества для питания в процессе жизнедеятельности. Органические вещества для микроорганизмов являются источником углерода.

Контактируя с органическими веществами, микроорганизмы частично разрушают их, превращая в воду, диоксид углерода, нитрит- и сульфат-ионы. Другая часть вещества идет на образование биомассы. Некоторые органические вещества способны легко окисляться, а некоторые не окисляются совсем или окисляются очень медленно. Для установления возможности подачи сточных вод на биохимическую очистку устанавливают максимальные концентрации токсичных веществ, которые не влияют на процессы биохимического окисления ( $MK_6$ ) и на работу биологических очистных сооружений ( $MK_{6,о.с.}$ ). При отсутствии таких данных возможность биохимического окисления устанавливается по отношению биологической потребности в кислороде до начала процессов нитрификации ( $BPK_{полн.}$ ) и химической потребности в кислороде ( $XPK$ ). Эти величины выражаются в мг  $O_2$  на 1 мг вещества.

При отношении ( $BPK / XPK$ )  $\cdot 100 = 50\%$  вещества поддаются биохимическому окислению. При этом необходимо, чтобы воды не содержали ядовитых веществ и примесей тяжелых металлов.

Биологическая очистка сточных вод может проводиться в аэробных и анаэробных условиях. Аэробные методы, получившие наибольшее распространение, основаны на использовании аэробных микроорганизмов, для жизнедеятельности которых необходимо присутствие в воде кислорода. Микроорганизмы культивируются в активном иле или биопленке. При анаэробной очистке, т.е. без доступа кислорода воздуха, органические вещества разрушаются анаэробными микроорганизмами. Анаэробный метод (сбраживание) редко применяется для очистки производственных сточных вод, а используется в основном для сбраживания осадков и в ряде случаев для денитрификации сточных вод.

Очистка сточных вод микроорганизмами от органических примесей включает три стадии:

1) массопередача органического вещества и кислорода из жидкости к поверхности клетки;

2) диффузия вещества и кислорода через полупроницаемую мембрану клетки;

3) метаболизм диффундированных продуктов, сопровождающийся приростом биомассы, выделением энергии, диоксида углерода и т.д.

Процессы сорбции органических веществ микроорганизмами существенного значения в механизме биологической очистки сточных вод не имеет. Основная роль принадлежит превращению вещества внутри клетки.

Эффективность процесса биологической очистки сточных вод определяется скоростью размножения бактерий.

Сточные воды представляют собой многокомпонентные смеси (субстраты). При очистке в нестерильных условиях в них попадают микроорганизмы разнообразных видов, способные и неспособные к развитию за счет использования одного (моноауксия), двух (диауксия) или нескольких веществ (полиауксия) и, кроме того, способны занять определенную экологическую нишу в складывающейся экосистеме в связи с наличием приспособительных механизмов, обеспечивающих выживание в борьбе за существование.

В процессе биологической очистки формируются биоценозы микроорганизмов - активный ил и биопленка. Активный ил состоит из живых организмов и твердого субстрата. Живые организмы представлены бактериями, простейшими червями, плесневыми грибами, водорослями и дрожжами. Сообщество всех живых организмов, населяющих ил, называется биоценозом. Биоценоз активного ила представлен двенадцатью видами микроорганизмов и простейших. По внешнему виду - мелкие хлопья коричневого цвета, состоящие из большого числа многослойно расположенных или флокулированных клеток. Активный ил представляет собой амфотерную коллоидную систему, имеющую рН = 4-9.

Химический состав активного ила  $C_{50-90} H_{150-220} O_{50-100} N_{5-30} S_{1-10}$ .

Биопленка растет на наполнителе биофильтра и имеет вид слизистых обростаний толщиной 1-3 мм.

Внутри клеток микроорганизмов происходит непрерывный и очень сложный процесс химических превращений. В строгой последовательности с большой скоростью протекает огромное число реакций. Скорость реакций зависит от вида и содержания ферментов, которые выполняют роль катализаторов. Ферменты (энзимы) представляют собой сложные белковые соединения с молекулярной массой, достигающей сотен тысяч и миллионов. Каталитические реакции протекают на поверхности молекул ферментов, на которой возникают активные центры. По сравнению с химическими катализаторами ферменты способны действовать в более мягких условиях, т.е. при невысоких температурах, нормальном давлении и реакции среды, близкой к нейтральной, при чем, каждую реакцию катализирует один соответствующий фермент. При этом продукт одной реакции служит субстратом для следующей.

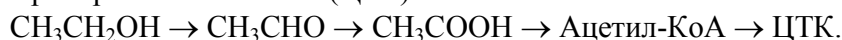
К числу веществ, которые повышают активность ферментов, относят многие витамины, катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . В тоже время соли тяжелых металлов, синильная кислота, антибиотики блокируют активные центры ферментов, препятствуя его реакции с субстратом, резко снижая его активность.

Если в сточных водах находится нескольких веществ, то процесс окисления будет зависеть от содержания и структуры всех веществ. В первую очередь будут окисляться вещества, которые необходимы для создания клеточного материала и для получения энергии. Другие вещества потребляются микроорганизмами в зависимости от набора ферментов.

Окисление органических веществ происходит в несколько стадий. Метан окисляется по схеме:

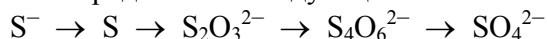


Этиловый спирт микроорганизмы превращают в уксусную кислоту, которая после реакции с ацетил-коферментом А (ацетил-КоА) включается в цикл трикарбоновых кислот (ЦТК):

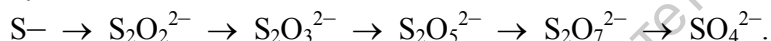


Серу, сероводород, тиосульфаты, полиитонаты и другие серосодержащие соединения серные бактерии окисляют до серной кислоты и сульфатов.

Процесс окисления сернистых соединений тионовыми бактериями может быть представлен следующими схемами:



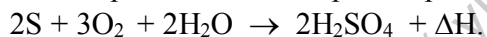
или



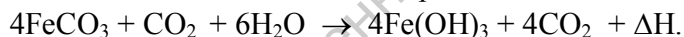
При окислении сероводорода сначала образуется сера, которая накапливается в клетках в виде запасного вещества:



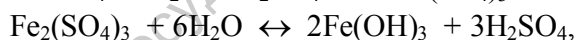
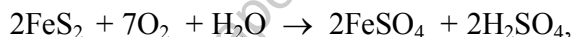
Затем при недостатке сероводорода идет реакция:



Железобактерии получают энергию в результате окисления солей двухвалентного железа до соединений трехвалентного железа:



Имеются микроорганизмы, которые способны восстанавливать  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ :



Существуют бактерии, которые устойчивы к действию тяжелых металлов.

Поверхностно-активные вещества подразделяются на биологически “жесткие” - не поддающиеся окислению или трудноокисляющиеся с помощью микроорганизмов, и биологически “мягкие” вещества. Алкилсульфаты легко окисляются микроорганизмами: на первой стадии окисления образуют-

ся соответствующие спирты и серная кислота. Эффективность биологического окисления алкилбензолсульфонатов зависит от длины и степени разветвленности алкильной группы и положения атома углерода, к которому присоединена алкильная группа. Первичные алкилбензолсульфонаты с прямой алкильной цепочкой окисляются быстрее, вторичные - медленнее, третичные - устойчивы к биологическому окислению. На скорость расщепления алкилбензолсульфонатов оказывает влияние положение сульфонатной группы в бензольном кольце. Соединения в пара-положении окисляются быстрее, чем в мета и орто-положении.

В настоящее время биологически "жесткие" ПАВ заменяются в производстве биологически "мягкими" веществами.

**Анаэробные методы** применяются для предварительной очистки концентрированных сточных вод, содержащих органические вещества, которые разрушаются анаэробными бактериями в процессах брожения, и для сбраживания осадков, образующихся при биологической очистке.

Под действием фермента гидрогеназы активируется водород, акцептируемый диоксидом углерода с образованием метана. В первой фазе брожения расщепляются сложные органические вещества с образованием органических кислот, в результате чего сточные воды подкисляются до pH = 5-6. Затем под действием метановых бактерий кислоты разрушаются.

### 3.2.6. Термические методы очистки сточных вод

Сточные воды, содержащие минеральные соли и органические вещества подвергаются очистке с помощью термических методов. Термические методы очистки сточных вод подразделяются на:

- концентрирование с последующим выделением растворенных веществ;
- окисление органических веществ в присутствии катализаторов при повышенном или атмосферном давлении;
- жидкофазное окисление органических веществ;
- огневой метод.

Процесс очистки включает две основные стадии - концентрирование и выделение сухих веществ. Концентрирование сточных вод осуществляется в выпарных установках поверхностного типа, в установках с аппаратами контактного типа и в холодильных концентраторах. Выбор аппарата определяется составом сточных вод, их коррозионной активностью, заданной степенью упаривания.

Выделение веществ из концентрированных растворов проводится методом кристаллизации и сушки. Существует две разновидности кристаллизации: политермическая - кристаллизация при охлаждении насыщенных растворов, растворимость которых возрастает с повышением температуры и изогидрическая - кристаллизация, протекающая при неизменном содержании воды в системе. Вещества, малоизменяющие растворимость при изме-

нении температуры, кристаллизуют испарением воды при постоянной температуре (изотермическая кристаллизация). Иногда кристаллизацию проводят путем высаливания за счет введение в концентрированный раствор веществ уменьшающих растворимость вещества-загрязнителя.

В основе процессов кристаллизации лежит выделение кристаллов из пересыщенных растворов. Образование кристаллов происходит сначала при возникновении в пересыщенном растворе центров кристаллизации-зародышей кристаллов, а затем рост кристаллов на базе возникших зародышей. Интенсивность образования зародышей возрастает с повышением температуры и этому способствует перемешивание, механическая вибрация, воздействие акустического и магнитного полей.

Скорость образования зародышей определяется по эмпирической зависимости:

$$I = K_1 \cdot (c^n - c^*)^m \quad (3.5)$$

где  $K_1$  - коэффициент пропорциональности;  $c^n$  и  $c^*$  - концентрации пересыщенного и насыщенного растворов;  $m$ - 3,5-4,5 (определяется экспериментально).

Если конечной целью процесса очистки является получение твердого остатка, то используют распылительные сушилки, аппараты с кипящим слоем материала, различные печи и кристаллизаторы. Сушильным агентом является горячий воздух или дымовые газы. Отработанный сушильный агент после очистки от пыли выбрасывается в атмосферу.

**Термоокислительный метод.** Существует несколько разновидностей термоокислительного метода: "огневой" метод, жидкофазное окисление и парофазное каталитическое окисление. Сущность методов состоит в окислении примесей органических веществ до нетоксичных соединений кислородом воздуха при повышенной температуре. Они являются самыми надежными при очистки сточных вод, т.к. термоокислительное обезвреживание протекает без образования остатков или с образованием твердого остатка, либо жидкого расплава.

Выбор метода зависит от объема сточных вод, их состава и теплотворной способности, а также требований, предъявляемых к очищенным водам.

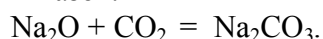
Промышленные сточные воды по теплотворной способности делятся на сточные воды, способные гореть самостоятельно, и на воды, для термоокислительного обезвреживания которых необходимо добавлять топливо (с теплотворной способностью ниже 8400 кДж/кг).

При "огневом" методе сточная вода, вводимая в распыленном состоянии в высокотемпературные (900-1000°C) продукты горения топлива, испаряется и органические примеси воды сгорают, образуя продукты полного сгорания. Минеральные примеси при этом образуют твердые или расплавленные частицы, которые выводятся из рабочей камеры печи или уносятся дымовыми газам. Недостатком метода является высокий расход топлива и перегрев водяного пара. Поэтому "огневой метод" применяется для очистки

небольших количеств сточных вод, содержащих высокотоксичные органические примеси, извлечение и обезвреживание которых другими методами невозможно или не экономично.

Термический метод широко используется для обезвреживания хлорорганических сточных вод. При “огневом” обезвреживании сточных вод, содержащих хлорорганические вещества, хлорид железа, образуется соляная кислота, которую извлекают из отходящих газов абсорбцией, концентрируют и используют на производстве.

Чаще всего “огневой” метод используют для обезвреживания сточных вод, содержащих только минеральные вещества. В процессе обезвреживания вод различного состава могут образовываться оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, которые взаимодействуют с компонентами дымовых газов:



Из сточных вод, содержащих нитросоединения, выделяются оксиды азота, а при очистке от серосодержащих соединений - оксиды серы. В связи с этим возникает необходимость очистки отходящих дымовых газов.

Очистка сточных вод по данному методу проводится в печах различного типа: шахтных, камерных, циклонных и с псевдоожиженным слоем. Процесс очистки может осуществляться с рекуперацией тепла или без таковой, иногда, с рекуперацией твердых отходов.

Жидкофазное окисление органических веществ, растворенных в воде, проводится при температуре 100-350°C и давлении 2-28 МПа. Повышение давления способствует возрастанию растворимости кислорода в воде, что ускоряет окисление органических веществ. Эффективность процесса окисления увеличивается с повышением температуры. В парогазовой фазе окисляются летучие вещества, а нелетучие - в жидкой фазе. Жидкофазное окисление сточных вод используется при очистке сточных вод азотной, нефтеперерабатывающей, фармацевтической и целлюлозно-бумажной промышленности.

Достоинствами метода является возможность очистки большого объема сточных вод без предварительного концентрирования, возможность комбинирования с другими методами, отсутствие в продуктах окисления органических веществ и безопасность в работе. К недостаткам метода относится высокая стоимость оборудования установок и высокая коррозия его в кислых средах.

Парофазное каталитическое окисление основано на гетерогенном каталитическом окислении кислородом воздуха при высокой температуре летучих органических веществ, находящихся в промышленных сточных водах. Процесс протекает в присутствии медно-хромового, цинк-хромового и медно-марганцевого катализаторов. Степень очистки сточных вод при парофазном каталитическом окислении достигает 99,8%. Вышеуказанные катализаторы требуют предварительного удаления из сточных вод каталитических



ядов - соединений фосфора, фтора, серы, что является существенным недостатком метода.

## **Глава 4. ЗАЩИТА ЛИТОСФЕРЫ ОТ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

### **4.1. Антропогенное воздействие на литосферу и его нормирование**

Верхние слои литосферы (до 2-3 км, по некоторым данным - до 8,5 км), называемые литобиосферой подвергаются сильной трансформации в результате эксплуатации месторождений полезных ископаемых, захоронения в недрах жидких и твердых промышленных отходов. Захоронения, а также подземные ядерные испытания могут инициировать так называемые “наведенные” землетрясения. В твердых и жидких промышленных отходах постоянно присутствуют вещества, оказывающие токсическое воздействие на живые организмы и их сообщества.

Загрязнение почв связано с загрязнением атмосферы и вод. Основными загрязняющими почву веществами являются металлы и их соединения, радиоактивные вещества, удобрения и пестициды. Значительный вклад в загрязнение литосферы вносит автотранспорт. При работе двигателей внутреннего сгорания интенсивно выделяются оксиды азота, свинец, углеводороды и другие вещества, оседающие на поверхности почвы или поглощаемые растениями.

Самоочищение почв – медленный процесс. В почвах накапливаются соединения металлов, например, ртути, железа, свинца и меди. Суммарные неконтролируемые выбросы ртути составляют 4-5 тыс. т в год, а из каждой тонны добываемого свинца до 25 кг поступает в окружающую среду. Огромное количество свинца выделяется в атмосферу с выхлопными газами автомобилей.

Химическое преобразование атмосферы иллюстрируется следующими данными за столетие (1870 - 1970 гг.) на земную поверхность осело свыше 20 млрд т шлаков, 3 млрд т золы. Выбросы цинка, сурьмы составили по 600 тыс. т, мышьяка - 1,5 млн т, кобальта - свыше 0,9 млн т, никеля - более 1 млн т.

Накопление твердых отходов промышленности обусловлено уровнем технологии переработки соответствующего сырья и недостаточностью его комплексного использования. По имеющимся оценкам в отвалах и шламохранилищах накоплены десятки тонн золошлаковых отходов теплоэлектростанций, металлургических шлаков, галита и фосфогипса. Вместе с тем уровень утилизации твердых отходов низок, в оборот вовлекается лишь пятая часть металлошлаков и 10-12% фосфогипса.

Нормирование загрязняющих веществ в почве имеет несколько направлений, одним из которых является нормирование накопления токсичных веществ на территории предприятия. Нормативы накопления токсических

отходов на территории предприятия устанавливаются на основе совокупности показателей, включающих размеры территории складирования, токсичность и химическую активность соединений, присутствующих в отходах. Обычно нормируется два показателя: предельное количество токсичных промышленных отходов на территории предприятия и предельное содержание токсичных соединений в промышленных отходах.

Предельное количество отходов на территории предприятия - это такое их количество, которое можно размещать при условии, что возможное выделение вредных веществ в воздух не превысит 30% от ПДК в воздухе рабочей зоны предприятия ПДК<sub>р.з.</sub>. При этом вещества, наиболее опасные и даже хранимые в герметизированной таре, а также токсичные отходы очистных сооружений удаляются с территории предприятия в течение суток.

Предельное количество отходов определяют путем замеров содержания токсичных веществ в воздухе, получением средневзвешенной концентрации и делением ее на соответствующее значение ПДК (30 % от ПДК<sub>р.з.</sub>). Если отношение

$$C / 0,3 \text{ ПДК}_{\text{р.з.}} > 1, \quad (4.1)$$

то количество отходов, находящееся на территории является предельным и они подлежат немедленному удалению.

Предельное содержание токсичных соединений (г/кг или мг/кг) в отходах определяет класс опасности этих отходов.

#### **4.2. Методы переработки твердых отходов**

К твердым отходам относятся остатки непрореагировавшего твердого сырья, побочные продукты, смолы, кубовые остатки от перегонки, различные осадки и шламы, адсорбенты, не подлежащие регенерации, отработанные катализаторы, фильтровальные материалы, непригодные для повторного использования и др.

В настоящее время отсутствует общая научная классификация твердых отходов промышленности. Имеющиеся классификации многообразны и односторонни. Твердые отходы классифицируют по отраслям промышленности (химической, металлургической, топливной), по конкретным производствам, ценностным показателям, степени использования, способности к возгоранию и воздействию на окружающую среду.

Разнообразие твердых отходов значительно усложняет задачу их утилизации в качестве вторичных материальных ресурсов. При выборе метода переработки твердых отходов существенную роль играют их состав и количество.

Переработка твердых отходов осуществляется по трем направлениям: извлечение полезных веществ, обезвреживание, уничтожение.

Для извлечения полезных компонентов наиболее распространенными методами являются экстрагирование и кристаллизация.

**Экстрагирование** (выщелачивание) – извлечение одного или нескольких компонентов из твердых тел с помощью избирательных растворителей - экстрагентов.

Экстрагирование используется для извлечения соединений редких металлов из твердых отходов, активных дорогостоящих компонентов из отработанных катализаторов, для выделения органических соединений.

По характеру физико-химических процессов, протекающих при выщелачивании, различают простое растворение, когда извлекаемый компонент переходит в раствор в исходном состоянии, и выщелачивание с химической реакцией (целевой компонент, находящийся в исходном материале в составе малорастворимого соединения, переходит в хорошо растворимую форму).

К используемому в качестве экстрагента растворителю предъявляются определенные требования в отношении селективности, величины коэффициента распределения и диффузии, плотности, горючести, коррозионной активности, токсичности и ряду других показателей.

Экстракционные процессы осуществляются периодически или непрерывно. Периодические процессы проводят настаиванием извлекаемого компонента экстрагентом определенное время с последующим сливом экстрагента и заменой его свежим. В случае вытеснительной экстракции (перколяции) образующийся экстракт непрерывно вытесняется из слоя материала чистым растворителем. Непрерывное экстрагирование проводят путем многоступенчатого контакта прямоточным, противоточным и комбинированным способом.

Для экстрагирования применяют специальные аппараты - экстракторы различного типа: колонные, шнековые, ковшовые, ротационные и другие.

При расчете производительности реактора выщелачивания любого типа основываются на заданной степени извлечения или остаточном содержании целевого компонента в обрабатываемом твердом материале  $C_{ост}$ , определяя необходимое время выщелачивания ( $\tau_0$ ) по кинетической кривой  $C_{ост} = f(\tau)$ .

Производительность аппарата по пульпе для заданных условий выщелачивания определяют по формуле:

$$Q = V / (\tau_0 + \Delta\tau), \quad (4.2)$$

где  $V$  - полезная емкость реактора;  $\Delta\tau$  - суммарное время загрузки, выхода на режим и выгрузки реактора.

**Кристаллизация** используется для разделения твердых отходов, содержащих два или более компонентов. В этом случае отходы растворяют в растворителе при нагревании или расплавляют. При последующем охлаждении раствора или расплава выпадают кристаллы менее растворимого компонента, которые затем отфильтровывают. В большинстве случаев выделенный кристаллический продукт утилизируют, а фильтрат подвергают дальнейшей переработке.

Для оценки поведения растворов при их кристаллизации и рационального выбора способа проведения процесса используют диаграммы состояния растворов, выражающие зависимость растворимости соответствующих солей от температуры. Скорость процесса кристаллизации зависит от многих факторов (степени пересыщения раствора, температуры, интенсивности перемешивания, содержания примесей) и изменяется во времени, проходя через максимум. Соотношение скоростей основных параллельных процессов возникновения зародышей кристаллов и их роста определяет величину суммарной поверхности зерен образующейся твердой фазы. Необходимое для кристаллизации пересыщение раствора обеспечивается двумя основными приемами: охлаждением горячих насыщенных растворов (изогедрическая кристаллизация) и удалением частиц растворителя путем выпаривания (изотермическая кристаллизация) или комбинацией (вакуумная кристаллизация, фракционированная кристаллизация, кристаллизация с испарением растворителя в токе воздуха или другого газа-носителя). Кроме того иногда используют кристаллизацию высаливанием (введение в раствор солей понижающих растворимость), вымораживанием (охлаждение растворов до отрицательных температур с выделением кристаллов соли или их концентрирование удалением частиц в виде льда) или за счет химических реакций, обеспечивающих пересыщение раствора, а также высокотемпературную (автоклавную) кристаллизацию, обеспечивающую возможность получения кристаллогидратов с минимальным содержанием кристаллизационной воды.

Распространенными методами переработки твердых отходов являются термические, позволяющие использовать топливный потенциал отходов, а при комплексной переработке твердых смесей извлекать из продуктов термической обработки различные вещества, применяемые в промышленности.

Процесс осуществляют в печах в печах различных конструкций (шахтные, циклонные, с псевдоожиженным слоем).

Существенным недостатком метода сжигания является образование токсичных газообразных веществ, поэтому возникает проблема дополнительной очистки отходящих газов.

В ряде случаев при термической переработке твердых отходов органические соединения подвергают пиролизу с получением продуктов, используемых в качестве топлива.

Химические методы позволяют получать из твердых отходов новые продукты. Например, твердые органические отходы гидрированием превращают в жидкое и газообразное топливо.

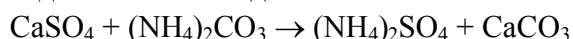
### **3.3. Переработка отходов химических производств**

До сих пор, к сожалению, существует наземное складирование твердых отходов – потенциального сырья химической и других отраслей промышленности, хотя уже найдены рациональные способы переработки некоторых

наземных отходов. Примером может служить переработка фосфогипса – твердых отходов производства фосфорных удобрений сернокислотным способом. Фосфогипс представляет собой сульфат кальция с примесями фосфатов, мелкокристаллический комкующийся порошок серого цвета влажностью 20-40%. Фосфогипс, содержащий 22% серы, являющейся питательным элементом в агрохимии, может быть использован как минеральное удобрение.

В цементной промышленности утилизация фосфогипса возможна в качестве минерализатора при обжиге и добавки к цементному клинкеру. Фосфогипс в цементном производстве гранулируют и сушат до содержания гигроскопической влаги около 5%. Использование его в этом производстве уменьшает расход топлива и повышает качество цементного клинкера.

За рубежом налажено производство сульфата аммония из фосфогипса и карбоната аммония при атмосферном или повышенном давлении. Существует два способа: жидкостной



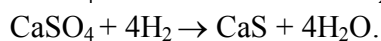
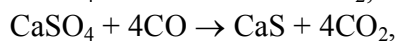
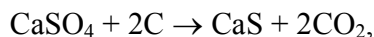
и газовый



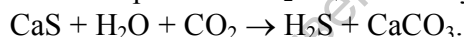
Обе реакции экзотермические. При утилизации фосфогипса предпочтение отдается жидкостному способу, т.к. при его реализации легче обеспечить отвод тепла путем циркуляции раствора карбоната аммония.

Переработка фосфогипса в сульфат аммония позволяет получить высококачественный осажденный мел, который используют в производстве строительных материалов и при известковании почв.

Одним из направлений утилизации фосфогипса является переработка его в элементную серу и известь, в серную кислоту и известь. Сульфат кальция восстанавливают коксом или продуктами его конверсии (CO, H<sub>2</sub>):



Образовавшийся сульфид кальция обрабатывается в виде водной суспензии газообразным CO<sub>2</sub> с целью получения сероводорода:



Выделяющийся сероводород может быть полностью сожжен до диоксида серы с последующим получением серной кислоты или частично окислен для получения элементной серы по методу Клауса.

Весьма актуальным для предотвращения загрязнения окружающей среды и снижения потребления первичного сырья является утилизация полимерных отходов. Переработку их осуществляют по двум основным направлениям: уничтожение и использование отходов. Наиболее распространены следующие методы уничтожения отходов: непосредственное сжигание, фото- и биодеструкция, захоронение.

Сжигание является неэкономичным и малоэффективным способом утилизации полимерных отходов, т.к. возникает необходимость в регенерации продуктов сгорания.

В последние годы применяются методы фотодеструкции (саморазложения) и регенерацию пластмасс.

При регенерации термопластичных смол отходы дробят и добавляют в количестве 5-10% к первичному сырью. Введение до 20% измельченных до порошкообразного состояния терморезистивных пластмасс не требует изменения технологии литья под давлением.

Разработан способ регенерации многоатомных спиртов из отходов жестких пенополиуретанов и пенополиизоциануратов. Измельченный отход нагревают в реакторе, заполненном растворителем, содержащем 90-95% алифатического гликоля и 5-10% диалканоламина. Гидролиз вязкой жидкости ведут в течение 20 ч в атмосфере азота до образования гомогенной смеси. Регенерированный продукт без очистки направляют в производство пенополиуретанов.

Перспективным методом утилизации пластмассовых отходов является их термического разложения – пиролиз. Пиролиз осуществляют в бескислородной среде при температуре 970-1270К. Пиролизом полиэтилена при 1013К получают этилен, метан, бензол и пропилен.

## Литература

1. Родионов А. И., Клушин В. Н., Торошечников Н. С. Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1989. - 512 с.
2. Проскуряков В. А., Шмидт Л. И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, 1977. - 464 с.
3. Очистка производственных сточных вод: Учебное пособие для студентов вузов / Яковлев С.В., Карелин Я. А., Ласков Ю. М., Воронцов Ю. В. М.: Стройиздат, 1979. 320 с.
4. Зайцев В. А., Макаров С. В., Кузнецов В. А. Промышленная экология. М.: Химия, 1988. - 136 с.
5. Очистка технологических газов / Под ред. Семеновой Т. А., Лейтеса И. Я. М.: Химия, 1977. - 488 с.
6. Власенко В. М. Каталитическая очистка газов. Киев: Техника, 1973. 199 с.
7. Славин С.И. Защита атмосферы от промышленных загрязнений. Методические указания к практическим занятиям.- М: ГАНГ, 1995. - 67 с.
8. Стадницкий Г. В., Родионов А. И. Экология. Сб: Химия, 1997. - 240 с.

- 9 *Страус В.* Промышленная очистка газов. М.: Химия, 1981. - 616 с.
10. *Проскуряков В. А., Шмидт Л.И.* Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, 1977. - 464 с.
11. *Заугольников С. Д., Кочанов М. М.* Охрана биосферы от вредных химических веществ. Природа, 1970. № 8. С. 24-27.
12. *Попова Н. М.* Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия, 1991. - 176 с.

#### Дополнительная литература

1. *Израэль Ю.А.* Экология и контроль состояния природной среды. М.: Гидрометиздат, 1984, 374 с.
2. *Скуратов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А.* Введение в экологическую химию. М.: Высш. шк., 1994, 400 с.
3. *Аникеев Р.А., Копп И.З., Скалкин Ф.А.* Технологические аспекты окружающей среды. Л.: Гидромет, 1982. 256 с.
4. *Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г.* Общая химическая технология. М.: Высш. шк., 1990, 520 с.
5. *Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А.* Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. Л.: Химия, 1985, 528 с.
6. *Эльтерман В.М.* Охрана воздушной среды на химических и нефтехимических предприятиях. М.: Химия, 1985, 160 с.