

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Владимирский государственный университет  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

Е. С. ПИКАЛОВ

# ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Физико-химические методы очистки  
промышленных выбросов в атмосферу  
и гидросферу

Учебное пособие



Владимир 2016

УДК 66.013.8:628.5  
ББК 35.11+28.081.4  
ПЗ2

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор  
зав. кафедрой химии  
Владимирского государственного университета  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых  
*Б. А. Кухтин*

Кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной экологии  
Ивановского государственного химико-технологического университета  
*Е. С. Бобкова*

Печатается по решению редакционно-издательского совета ВлГУ

**Пикалов, Е. С.**

ПЗ2      Процессы и аппараты защиты окружающей среды. Физико-химические методы очистки промышленных выбросов в атмосферу и гидросферу : учеб. пособие / Е. С. Пикалов ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2016. – 87 с.

ISBN 978-5-9984-0692-8

Рассмотрены основные закономерности физико-химических процессов по защите атмосферы и гидросферы, а также конструкции и принцип действия аппаратов для проведения этих процессов.

Предназначено для бакалавров всех форм обучения направления 241000 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Ил. 47. Библиогр.: 9 назв.

УДК 66.013.8:628.5  
ББК 35.11+28.081.4

ISBN 978-5-9984-0692-8

© ВлГУ, 2016

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной является проблема защиты окружающей среды от антропогенного воздействия, которая заключается в рациональном природопользовании и в ограничении загрязнения окружающей среды различными отходами. Для решения этой проблемы необходимо развитие и совершенствование технологических процессов, направленное на снижение количества образующихся отходов путём максимального использования сырьевых материалов, и применение эффективных методов по очистке выбросов от вредных для окружающей среды соединений.

Эффективность применения того или иного метода очистки промышленных выбросов зависит от химического и фазового состава компонентов выброса, а также от содержания вредных примесей и степени их однородности по отношению к основной массе выброса.

В учебном пособии приведён обзор основных физико-химических методов очистки промышленных выбросов в атмосферу и гидросферу. Эти методы широко применяются для очистки выбросов от однородных примесей, которые не могут быть удалены при помощи механических и физических методов.

Под физико-химическими методами понимаются процессы, в которых могут изменяться не только физические свойства выброса, но и его химический состав. К таким методам относятся массообменные процессы, в которых вредные примеси удаляются в результате их перехода из одной фазы, составляющей выброс, в другую, входящую в состав оборотной системы по рекуперации или утилизации примесей. К физико-химическим также относятся методы, сопровождающиеся химическими превращениями вредных примесей в безвредные или легкоудаляемые соединения.

Книга предназначена для изучения теоретического материала по курсу "Процессы и аппараты защиты окружающей среды" и при освоении дисциплин, связанных с влиянием человека на окружающую среду и созданием малоотходных технологий.

В библиографическом списке приведена литература, применявшаяся при составлении пособия, она может быть рекомендована как дополнительная для глубокого изучения изложенного материала.

# Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ЗАЩИТЫ АТМОСФЕРЫ

## 1.1. Абсорбционная очистка газов

### 1.1.1. Закономерности абсорбции

#### *Основные понятия и определения*

Абсорбция – избирательное поглощение газов или паров жидким поглотителем. Различают два вида абсорбции:

Физическая абсорбция – поглощение компонентов из газовой смеси жидкой фазой за счет их растворения без химического взаимодействия между жидкой фазой и поглощаемым веществом.

Химическая абсорбция (хемосорбция) – поглощение компонентов из газовой смеси жидкой фазой в результате химической реакции между ними с образованием новых химических соединений в жидкой фазе.

Вещество, которое содержится в газовой фазе и при абсорбции не переходит в жидкую фазу, называют газом-носителем, а вещество, в котором происходит растворение абсорбируемых компонентов, называют растворителем, поглотителем или абсорбентом. Поглощаемый компонент в газе-носителе называют абсорбтивом, а поглощаемое вещество в объеме поглотителя – абсорбатом.

Абсорбционные процессы являются обратимыми, а удаление абсорбата из жидкой фазы называется дегазацией, или де(аб)сорбцией. Таким образом, сочетая абсорбцию с десорбцией, можно многократно использовать почти без потерь жидкий поглотитель (абсорбент) в замкнутом контуре аппаратов: абсорбер – десорбер – абсорбер. Десорбцию проводят с использованием подвода теплоты и снижения давления.

#### *Кинетические закономерности абсорбции*

Движущей силой абсорбции является разность между парциальным давлением растворимого газа в газовой смеси и его равновесным давлением над пленкой жидкости, контактирующей с газом. Чем больше разница между этими давлениями, тем больше движущая сила и тем с большей скоростью протекает абсорбция. Если значение представляет отрицательную величину, то происходит десорбция, и количество загрязнителей в обрабатываемом газе может возрасти.

В случае, если концентрация компонента в газе незначительна, то применим закон Генри для идеальных газов, по которому парциальное давление растворенного газа  $p_i$  при данной температуре прямо пропорционально его мольной доле в растворе  $x_i$

$$x_i = \frac{p_i}{E_i},$$

где  $E$  – коэффициент Генри, Па.

Величина коэффициента Генри для данного газа не зависит от общего давления в системе, но зависит от типа жидкости, газа и температуры.

В соответствии с законом Дальтона парциальное давление компонента газовой смеси прямо пропорционально его мольной доле в смеси  $y_i$

$$p_i = y_i p_{\text{общ}},$$

где  $p_{\text{общ}}$  – общее давление газовой смеси, Па.

Анализ и расчёт процесса абсорбции удобно проводить, выражая концентрации распределяемого газа в относительных единицах, так как в этом случае расчётные значения потоков газовой и жидкой фаз постоянны. Поэтому в уравнениях равновесия концентрации  $x$  и  $y$ , выраженные в мольных долях, заменяют на  $X$  и  $Y$ , выраженные в относительных мольных долях:

$$Y = \frac{y}{1-y}; \quad X = \frac{x}{1-x}; \quad y = \frac{Y}{1+Y}; \quad x = \frac{X}{1+X}.$$

Из законов Генри и Дальтона следует уравнение межфазового равновесия:

$$y_i^* = \frac{E_i x_i}{p_{\text{общ}}} = m x_i \quad \text{или} \quad Y_i^* = \frac{m X_i}{1 + (1-m) X_i},$$

где  $y^*$ ,  $Y^*$  – равновесная концентрация  $i$ -го компонента в газовой смеси;  $m$  – константа фазового равновесия.

Если смесь не подчиняется законам идеального газа или концентрация велика, то эту зависимость определяют экспериментально.

К факторам, улучшающим растворимость газов в жидкостях, то есть смещающим равновесные концентрации в сторону жидкой фазы, относятся повышенное давление и пониженная температура, а к факторам, способствующим десорбции, – пониженное давление, повы-

шенная температура и прибавление к абсорбенту добавок, уменьшающих растворимость газов в жидкостях.

При протекании химической реакции в жидкой фазе возрастает градиент концентраций у поверхности раздела (поверхностная конвекция) и скорость поглощения увеличивается. Коэффициент ускорения абсорбции в жидкой фазе при протекании химической реакции равен

$$k = \frac{\beta'_{\text{ж}}}{\beta_{\text{ж}}},$$

где  $\beta_{\text{ж}}$  и  $\beta'_{\text{ж}}$  – коэффициенты массоотдачи в жидкой фазе для физической абсорбции и хемосорбции.

Коэффициент ускорения зависит от скорости химической реакции и степени турбулизации жидкости. По мере протекания хемосорбции коэффициент массоотдачи в жидкой фазе  $\beta'_{\text{ж}}$  уменьшается, что затрудняет вычисление движущей силы.

#### *Тепловой баланс абсорбции*

Так как подвижность молекул вещества в газовой фазе больше, чем в жидкой фазе, в процессе абсорбции энергия понижается и выделяется тепло. Количество выделяющегося тепла составляет

$$Q = Mq_{\text{д}} = q_{\text{д}}L(X_{\text{к}} - X_{\text{н}}),$$

где  $M$  – количество поглощенного компонента, кг/с;  $q_{\text{д}}$  – дифференциальная теплота растворения, равная количеству тепла, выделяющемуся при поглощении 1 кг компонента в растворе данной концентрации, Дж/кг.

Для технических расчётов пренебрегают нагреванием газа и считают, что всё выделяющееся тепло идет на нагревание жидкости. Тогда температура жидкости в сечении абсорбера, в котором состав жидкости равен  $X$

$$t = t_{\text{н}} + \frac{q_{\text{д}}(X - X_{\text{н}})}{c},$$

где  $c$  – удельная теплоемкость жидкости, Дж/(кг·К);  $t_{\text{н}}$  – температура жидкости на входе в абсорбер, °С.

С помощью этого уравнения определяют значения температур для различных концентраций по высоте аппарата, а затем по справочным данным определяют  $y^*$  и строят кривую равновесия.

### *1.1.2. Промышленные абсорбенты*

Главным условием при выборе абсорбента является способность поглощать загрязнитель из газовой фазы. Кроме того, абсорбент должен отвечать ряду требований: 1) необходимая поглотительная способность (абсорбционная ёмкость), 2) высокая селективность (избирательность) по отношению к поглощаемому компоненту, 3) невысокая летучесть, 4) небольшая вязкость, 5) способность к регенерации, 6) термохимическая устойчивость, 7) отсутствие коррозионной активности, 8) доступность и невысокая стоимость. Желательно, чтобы поглотительный раствор имел более высокую, чем вода, температуру кипения.

При физической абсорбции наиболее часто в качестве растворителя используется вода как дешевый и доступный абсорбент для очистки больших объемов газа. Для поглощения газов, плохо растворимых в воде, можно применять малолетучие растворители с низким давлением пара, не реагирующие с извлекаемыми компонентами и их водными растворами, например углеводороды.

При хемосорбции в качестве абсорбента используют водные растворы солей, органические вещества и водные суспензии различных веществ. Вода обладает высокой эффективностью при удалении кислых растворимых газов, таких как  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  и  $\text{SiF}_4$  при использовании слабощелочной воды для улавливания аммиака  $\text{NH}_3$  подкисленной водой. Газы с меньшей растворимостью, например  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , легче абсорбируются не чистой водой, а щелочными растворами, в частности, разбавленным  $\text{NaOH}$  или водным раствором (суспензией) извести. Для удаления органических газообразных загрязнителей, не растворимых в воде, могут использоваться как абсорбенты высококипящие вещества, такие как этаноламины и тяжелые предельные углеводороды (минеральные масла). Использование таких абсорбентов ограничено системами, не содержащими твердых частиц, поскольку твердые вещества загрязняют органические жидкости. До обработки органическим абсорбентом из газов необходимо удалить дисперсные примеси.

### *1.1.3. Устройство и принцип действия абсорберов*

#### *Классификация абсорберов*

Аппараты, применяемые для процесса абсорбции представляют собой колонные аппараты, которые должны обеспечить развитую поверхность контакта между жидкой и газовой фазами. По способу образования этой поверхности, что непосредственно связано с конструктивными особенностями аппаратов, их разделяют на четыре основные группы:

1) распыливающие абсорберы, аналогичные по своей конструкции и принципу действия полым скрубберам и схожие с полыми (распылительными) экстракторами;

2) пленочные абсорберы, аналогичные по своей конструкции и принципу действия пленочным ректификационным колоннам;

3) насадочные абсорберы, аналогичные по своей конструкции и принципу действия насадочным скрубберам, насадочным ректификационным колоннам и схожие с насадочными экстракторами;

4) тарельчатые абсорберы, аналогичные по своей конструкции и принципу действия тарельчатым ректификационным колоннам и схожие с тарельчатыми экстракторами.

#### *Пленочные абсорберы*

Для хорошо растворимых газов и при большой производительности по газу используют пленочные абсорберы, в которых поверхностью контакта фаз является поверхность жидкости, текущей по твердой, обычно вертикальной стенке.

В трубчатом абсорбере (рис. 1, *a*) абсорбент поступает на верхнюю трубчатую решетку и распределяется по трубам, стекая по их внутренней поверхности в виде тонкой пленки. Газ движется по трубам противотоком к жидкости. Теплота абсорбции отводится за счёт поступающего в межтрубное пространство охлаждающего агента (воды). Для улучшения распределения абсорбента по трубам применяются распределительные устройства.

В абсорберах с листовой (плоскопараллельной) насадкой (рис. 1, б) абсорбент стекает с двух сторон вертикальных листов из металла, пластмассы и др. Эти абсорберы обладают малым гидравлическим сопротивлением и невысокой степенью извлечения.

### Тарельчатые абсорберы

Тарельчатые абсорберы представляют собой вертикальные цилиндрические колонны, по высоте которых на определенном расстоянии друг от друга размещены горизонтальные перегородки – тарелки для развития поверхности контакта фаз.

Процесс массопереноса в таких колоннах осуществляется в газожидкостной среде, которая создается на тарелках. Следовательно, процесс проходит ступенчато в отличие от насадочных колонн, в которых массоперенос происходит непрерывно.

По способу слива жидкости с тарелки аппараты подразделяются на колонны с тарелками со сливными устройствами и без сливных устройств – «провальные» (рис. 2). В «провальных» тарелках отсутствуют переливные трубы. При этом одновременно с взаимодействием фаз на тарелке происходит сток жидкости на нижерасположенную тарелку – «проваливание» жидкости.

В зависимости от скорости газа различают три гидродинамических режима работы тарельчатых аппаратов.

Пузырьковый (барботажный) режим возникает при небольших скоростях газа, когда он движется через слой жидкости в виде отдельных пузырьков. Поверхность контакта в этом режиме невелика.

Пенный режим возникает при увеличении скорости газа, когда на тарелке образуется газожидкостная система – пена. Поверхность контакта в этом режиме наибольшая.

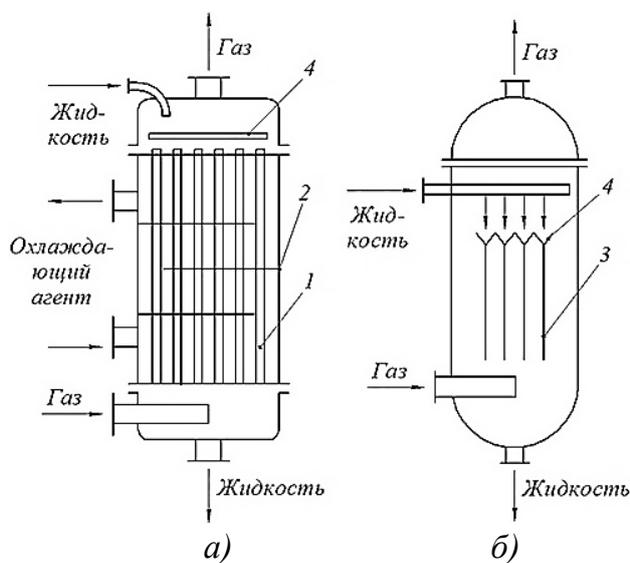


Рис. 1. Пленочные абсорберы: а – трубчатый; б – с листовой насадкой; 1 – трубки; 2 – перегородки; 3 – пакеты листовой насадки; 4 – распределительное устройство

Струйный (инжекционный) режим возникает при дальнейшем увеличении скорости газа, который проходит через газожидкостный

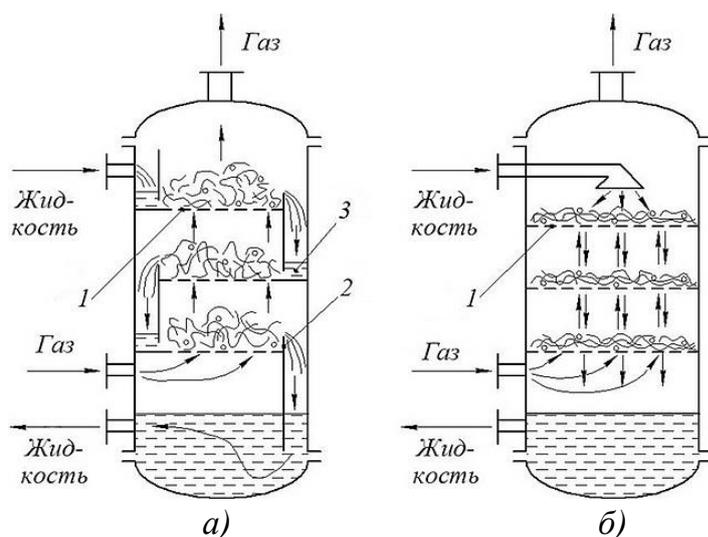


Рис. 2. Тарельчатые абсорберы: а – с сетчатыми переточными тарелками; б – с дырчатыми провальными тарелками; 1 – тарелки; 2 – переточные перегородки (трубы с порогами); 3 – гидравлические затворы

слоя в виде газовых струй, не разрушаясь и с образованием большого количества брызг. Поверхность контакта в этом режиме намного меньше, чем в пенном.

Поверхность контакта фаз на тарелке также зависит от числа отверстий: чем их больше, тем больше струек газа будет поступать в слой жидкости. Гидродинамические режимы работы провальных тарелок специфичны тем, что нормальная их

### Насадочные абсорберы

Насадочные абсорберы получили наибольшее применение в промышленности, так как обладают развитой поверхностью контакта фаз. Сечение этих аппаратов (рис. 3, а) заполнено насадкой, по которой в виде пленки стекает жидкость, а противотоком к ней движется газ, подаваемый в нижнюю часть колонны.

Поверхностью контакта является смоченная поверхность насадки. При перетекании жидкости с одного элемента насадки на другой пленка разрушается и часть жидкости проходит вниз в виде струй и брызг, а в местах соприкосновения элементов образуется неподвижная жидкость. На нижележащих элементах образуется новая пленка.

В качестве насадки наиболее широко применяют тонкостенные кольца Рашига, имеющие высоту, равную диаметру. Насадка может укладываться правильными рядами, сдвинутыми друг относительно друга (регулярная насадка, рис. 3, б) или навалом засыпаться в колон-

ну. Регулярная насадка обладает меньшим гидравлическим сопротивлением и допускает большие скорости газа, но требует более сложных оросителей. С увеличением размеров элементов насадки повышается скорость газов и снижается гидравлическое сопротивление, но более мелкая насадка лучше подходит для плохо растворимых газов.

При работе насадочных аппаратов наблюдаются следующие гидродинамические режимы, возникающие с повышением скорости газа и характеризующиеся увеличением гидравлического сопротивления:

Пленочный режим наблюдается при небольших плотностях орошения. При этом режиме газ не влияет на течение жидкости. Этот режим наименее интенсивный, но наиболее распространен из-за низкого гидравлического сопротивления.

Режим подвисяния (торможения) характеризуется подтормаживанием жидкости газовым потоком. В результате скорость течения жидкости уменьшается, а толщина пленки и количество удерживаемой жидкости увеличиваются. Газ и жидкость наиболее турбулизованы, образуются завихрения и брызги, увеличиваются смоченная поверхность насадки и коэффициент массопередачи.

Режим эмульгирования соответствует максимальной эффективности насадочных колонн вследствие увеличения контакта фаз. В этом режиме накопление жидкости в свободном объеме насадки достигает максимального значения и наступает инверсия фаз – жидкость становится сплошной фазой, а газ проскакивает через нее в виде пузырьков. Этот режим обладает недостатками: его трудно поддерживать, резко повышается гидравлическое сопротивление, снижается движущая сила процесса.

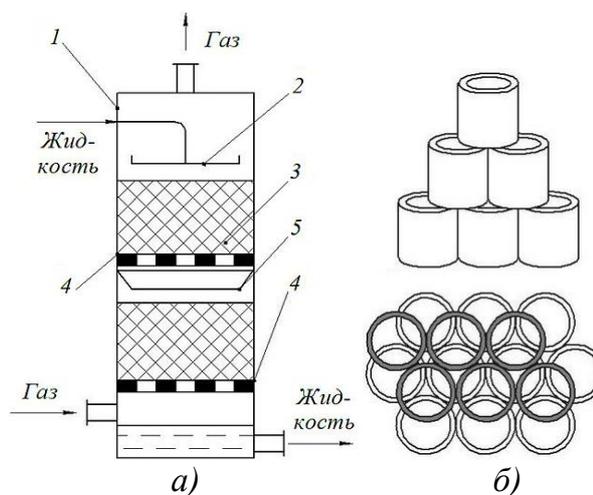


Рис. 3. Насадочный абсорбер с секционной загрузкой насадки: а – схема абсорбера; б – регулярная насадка из колец Рашига; 1 – корпус; 2 – распределитель жидкости; 3 – насадка; 4 – опорные решетки; 5 – перераспределитель жидкости

Режим уноса, или обращенного движения жидкости, выносимой из аппарата, считается нерабочим, а пределом устойчивой работы колонны является скорость, соответствующая инверсии фаз (захлебыванию).

#### 1.1.4. Типовые схемы абсорбции

По взаимному направлению движения фаз различают (рис. 4):

- прямоточную абсорбцию (рис. 4, а), при которой гидравлическое сопротивление аппарата ниже, а движущая сила достигает наибольшего значения, что позволяет применять абсорберы малых размеров;

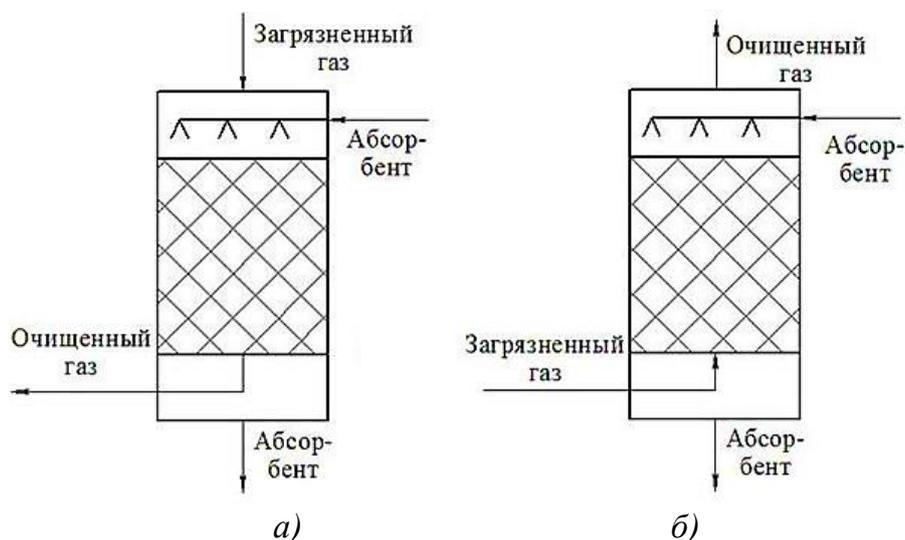


Рис. 4. Прямоточная (а) и противоточная (б) схемы абсорбции

- противоточную абсорбцию (рис. 4, б), при которой получают более концентрированные растворы при меньшем расходе абсорбента и одинаковых начальных концентрациях веществ.

Для использования достоинств обеих схем применяют секционные аппараты, где по всей колонне осуществляется противоток, а в секциях прямоток.

По кратности использования абсорбента различают:

- абсорбцию с однократным использованием абсорбента, применяемую для очистки газов от вредных примесей. При этом абсорбент должен быть недорогим, а концентрация абсорбтива невысокой;

- абсорбцию с многократным использованием абсорбента (рис. 5), которая предполагает десорбцию и рециркуляцию абсорбента. Это позволяет увеличить смачиваемость насадки, но требует наличия дополнительного оборудования и затрат на его работу. Движущая сила абсорбции по этой схеме меньше.

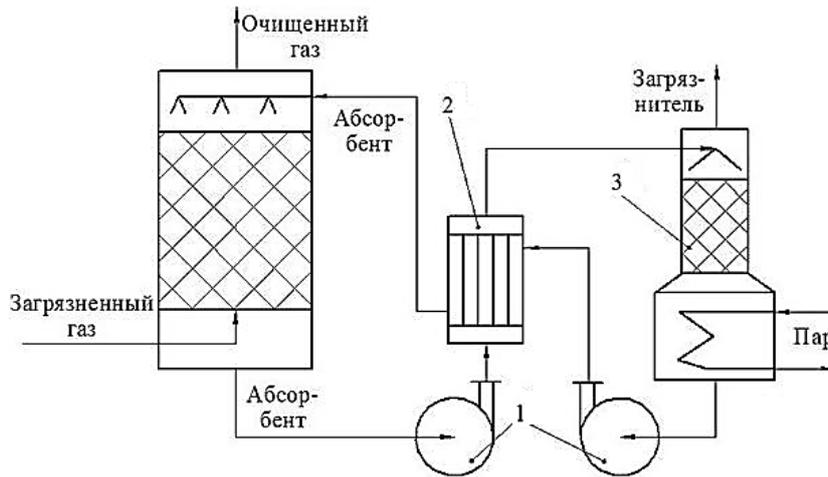


Рис. 5. Схема абсорбции с рециркуляцией и регенерацией абсорбента: 1 – насосы; 2 – теплообменник; 3 – десорбер

По количеству применяемых абсорберов различают одноступенчатую и многоступенчатую абсорбции. Многоступенчатые схемы (рис. 6) применяют в тех случаях, когда требуется аппарат большой высоты, который разбивают на два аппарата меньших размеров. Кроме того, такая схема обеспечивает большую движущую силу процесса.

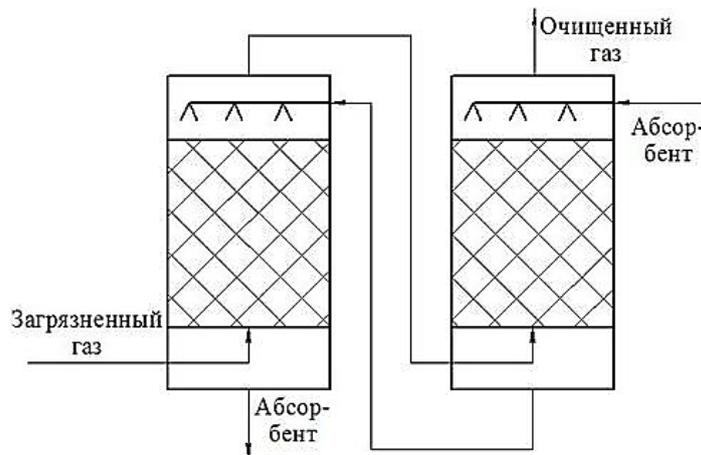


Рис. 6. Схема противоточной двухступенчатой абсорбции

## 1.2. Адсорбционная очистка газов

### 1.2.1. Закономерности адсорбции

#### *Основные понятия и определения*

Адсорбция – избирательное поглощение газов, паров или растворенных в жидкости веществ поверхностью или объемом пор твердого поглотителя, способного поглощать одно или несколько веществ из смеси. Адсорбцию применяют для извлечения того или иного вещества (или веществ) достаточно низкой концентрации из их смеси.

Процесс, обратный адсорбции, то есть выделение сорбированного вещества из твердого поглотителя называют де(ад)сорбцией.

По аналогии с процессом абсорбции газовая среда, из которой происходит поглощение компонента, называется газом-носителем, твердое вещество, поглощающее компонент – адсорбентом, целевой поглощаемый компонент, находящийся в очищаемом газе, называют адсорбтивом, этот же компонент в адсорбированном состоянии – адсорбатом.

В отличие от абсорбционных методов адсорбция позволяет проводить очистку газов при повышенных температурах. При адсорбции возможны очень большие скорости поглощения и извлечение компонентов, выделение которых путем абсорбции было бы невозможно из-за их малой концентрации. Различают два вида адсорбции.

Физическая адсорбция – процесс, обусловленный поверхностными силами межмолекулярного взаимодействия (дисперсионный или ван-дер-ваальсовый, ориентационный и индукционный эффекты). Для физической адсорбции характерны высокая скорость и малая прочность связи. Такой процесс является обратимым и позволяет чередовать стадии адсорбции и де(ад)сорбции.

Силы взаимодействия между молекулами при физической адсорбции возникают за счет неуравновешенных поверхностных сил (высокой свободной поверхностной энергии) адсорбента, которые уравниваются молекулами адсорбата. При этом выделяется незначительное количество тепла.

Химическая адсорбция (хемосорбция) – процесс, при котором адсорбтив вступает в химическое взаимодействие с адсорбентом с об-

разованием на его поверхности химических соединений. Десорбция практически неосуществима. Хемосорбция осуществляется за счет ненасыщенных валентных сил поверхностного слоя. Поскольку хемосорбция требует значительной энергии активации, ее иногда называют активированной адсорбцией.

Хемосорбция осуществляется за счет ненасыщенных валентных сил поверхностного слоя. При химической адсорбции выделяется значительно больше теплоты, чем при физической.

К разновидностям адсорбции также относятся:

- капиллярная конденсация – процесс конденсации пара в порах адсорбента, происходящий в тех случаях, когда жидкость смачивает его поверхность;
- ионный обмен – хемосорбция между твердым ионообменным сорбентом (ионитом) и раствором электролита.

#### *Равновесие при адсорбции*

Согласно основным положениям массопередачи равновесные соотношения при адсорбции выражают зависимости между концентрацией адсорбата и равновесной концентрацией адсорбтива. Если поглощаемым веществом является газ или пар, то равновесную концентрацию в парогазовой смеси можно заменить парциальным давлением. Равновесные соотношения при адсорбции выражаются уравнением Ленгмюра

$$X^* = \frac{abp}{1 + bp}$$

или уравнением Фрейндлиха

$$X^* = kp^n = A(Y^*)^{\frac{1}{n}},$$

где  $p$  – парциальное давление поглощенного вещества в парогазовой смеси, Н/м<sup>2</sup>;  $Y^*$  – равновесная концентрация в парогазовой смеси или растворе, кг/кг инертного газа;  $X^*$  – равновесная концентрация в адсорбенте, кг/кг инертного газа;  $a, b, k, A, n$  – константы, определяемые опытным путем.

Зависимость величины адсорбции целевого компонента в условиях равновесия между фазами при постоянной температуре называют изотермой адсорбции. Наиболее характерными являются выпнутые и вогнутые изотермы (рис. 7), начальные участки которых прямо-

линейны. Выгнутая форма изотермы адсорбции, характерная для микропористых адсорбентов, встречается наиболее часто.

### Кинетика адсорбции

Адсорбционные явления развиваются на границе твердой или жидкой фазы с другой жидкой фазой или газом. Наибольшее практическое значение имеет адсорбция на поверхности твердых частиц. В расчетах адсорберов с неподвижным адсорбентом широко используется модель адсорбционной волны.

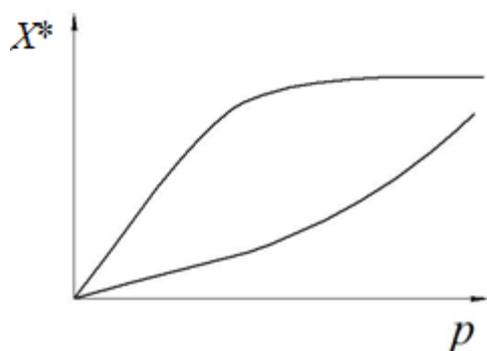


Рис. 7. Выгнутая и вогнутая изотермы адсорбции

Полагают, что при прохождении потока газа через адсорбент (рис. 8) сначала участвует в работе лишь слой высотой  $h_0$ , в котором начальная концентрация извлекаемого вещества снижается до нуля (работающий слой, или зона массопередачи). Нижний слой адсорбента быстро насыщается до состояния, близкого к равновесному. Концентрация загрязнителя по мере прохождения отбросных газов через следующие слои адсорбента понижается по некоторому закону, выраженному графически кривой распределения концентраций (фронтом адсорбции) 1, и на определенной высоте  $h_1$  становится равной нулю.

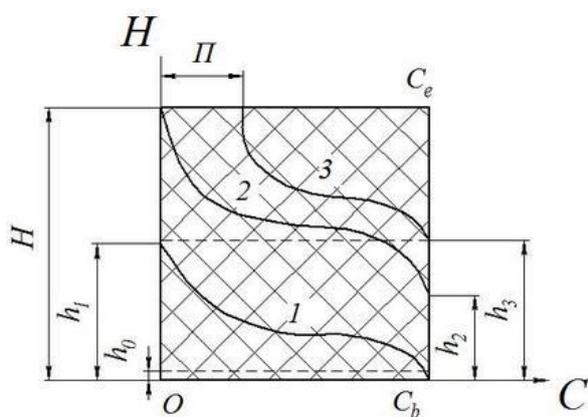


Рис. 8. Модель «адсорбционной волны»

Далее через слой чистого адсорбента высотой  $(H - h_1)$  фильтруется чистый газ. Через определенное время волна насыщения адсорбента доходит до высоты  $h_2$ , а отбросные газы полностью освобождаются от загрязнителя на высоте  $H$ , то есть на выходе из слоя адсорбента (кривая 2). Процесс адсорбции прекращают, когда концентрация загрязнителя в отбросных газах на выходе из слоя достигает заранее заданной величины «проскока»  $\Pi$  (кривая 3) и адсорбент перестает поглощать его. При этом волна насыщения адсорбента достигает высоты  $h_3$  и его направляют на регенерацию.

Далее через слой чистого адсорбента высотой  $(H - h_1)$  фильтруется чистый газ. Через определенное время волна насыщения адсорбента доходит до высоты  $h_2$ , а отбросные газы полностью освобождаются от загрязнителя на высоте  $H$ , то есть на выходе из слоя адсорбента (кривая 2). Процесс адсорбции прекращают, когда концентрация загрязнителя в отбросных газах на выходе из слоя достигает заранее заданной величины «проскока»  $\Pi$  (кривая 3) и адсорбент перестает поглощать его. При этом волна насыщения адсорбента достигает высоты  $h_3$  и его направляют на регенерацию.

Продолжительность процесса до появления «проскока» характеризуется способностью адсорбента поглощать вещество – активностью адсорбента.

Динамическая активность адсорбента – количество вещества, поглощенное единицей массы (объема) адсорбента за время от начала адсорбции до начала проскока.

Статическая активность адсорбента – количество вещества, поглощенное тем же количеством адсорбента за время от начала адсорбции до установления равновесия.

Динамическая активность всегда меньше статической, поэтому расход адсорбента определяется по его динамической активности. От активности адсорбента зависят размеры адсорбционной аппаратуры, эффективность очистки газов.

Процесс адсорбции в течение определенного времени протекает при постоянном значении степени поглощения адсорбируемого вещества. Это время называется временем защитного действия слоя адсорбента:

$$\tau = kH - \tau_0 = k(H - h); \quad k = \frac{1}{w}; \quad \tau_0 = kh = k(H - h_0),$$

где  $k$  – коэффициент защитного действия слоя;  $w$  – скорость перемещения фронта адсорбции;  $\tau_0$  – время потери защитного действия слоя;  $h$  – высота неиспользованной емкости слоя адсорбента.

Для построения рабочей линии процесса необходимо располагать величинами динамической адсорбционной емкости адсорбента  $a_d$  по извлекаемому компоненту для заданных концентраций адсорбента на входе в адсорбер и выходе из него

$$a_d = Y_0 w_0 \tau,$$

где  $Y_0$  – концентрация примеси в очищаемом газе на входе в адсорбер;  $w_0$  – приведенная к сечению аппарата скорость газа;  $\tau$  – время защитного действия слоя адсорбента.

### ***1.2.2. Промышленные адсорбенты***

Промышленные адсорбенты используют в дробленном, гранулированном или порошкообразном виде. Требования, предъявляемые к адсорбентам, направлены на снижение энергетических и материальных затрат на проведение процесса: 1) высокая сорбционная емкость

(возможность поглощать большое количество адсорбтива при его малой концентрации в фазе-носителе); 2) высокая селективность в отношении адсорбтива; 3) способность выдерживать большое количество циклов адсорбция – десорбция без существенной потери активности; 4) достаточная механическая прочность; 5) малое аэродинамическое сопротивление слоя; 6) малая плотность и высокая порозность засыпки; 7) обтекаемая форма частиц.

Адсорбент для физической сорбции должен быть химически инертным по отношению к адсорбтиву, а для хемосорбции – вступать с адсорбтивом в химическую реакцию.

Ведущее место среди промышленных адсорбентов занимает активированный уголь, обладающий минимальной насыпной плотностью и высокой адсорбирующей поверхностью. Но этот адсорбент химически нестоек к кислороду, особенно при высоких температурах. Для поглощения влаги также широко используются силикагели – синтетические минеральные адсорбенты ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Они отличаются негорючестью, низкой температурой регенерации и высокой механической прочностью. Для поглощения влаги и ряда полярных органических жидкостей часто используют алюмогели – глинозем, каолин и некоторые алюмосиликаты ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Широкое распространение получили цеолиты – алюмосиликаты, содержащие оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Они отличаются регулярной структурой пор, размеры которых соизмеримы с размерами молекул адсорбируемых газов. Обладают также высокой селективностью.

Для процессов хемосорбции используется импрегнирование (пропитывание) приведенных сорбентов. Такие вещества могут вступать в реакции с определенными загрязнителями или катализировать реакции, ведущие к их обезвреживанию – распаду, окислению и т. д. Так, при взаимодействии активированного угля, обработанного тяжелыми галогенами (бромом, йодом), с метаном или этаном образуются тяжелые галогензамещенные углеводороды, которые затем легко адсорбируются. Алюмосиликаты, пропитанные оксидами железа, при температуре разложения галогенорганических соединений способствуют реакции хлора с оксидом металла. Образовавшиеся парообразные хлориды металлов могут быть в дальнейшем легко сконденсированы, так как имеют низкую упругость насыщенных паров.

### 1.2.3. Адсорбционные установки и аппараты

#### Адсорберы периодического действия

Наибольшее распространение в промышленности находят вертикальные и горизонтальные адсорбционные аппараты с неподвижным слоем адсорбента (рис. 9).

Загрязненный газ проходит через слой адсорбента сверху вниз. При десорбции водяным паром его подают через нижний штуцер, конденсат отводится через штуцер в днище, а пар вместе с десорбированным веществом уходит через штуцер в крышке. Несмотря на периодичность работы аппаратов с неподвижным слоем, адсорбционные установки работают непрерывно за счёт включения нескольких адсорберов одновременно. Число адсорберов зависит от продолжительности цикла, который может включать от двух (адсорбция, десорбция) до четырех (адсорбция, десорбция, сушка и (или) охлаждение) стадий.

Основными недостатками адсорберов периодического действия являются небольшие скорости газового потока в адсорбенте и относительно малая доля сорбента, активно участвующего в процессе. Преимущество подобных аппаратов в малом гидравлическом сопротивлении.

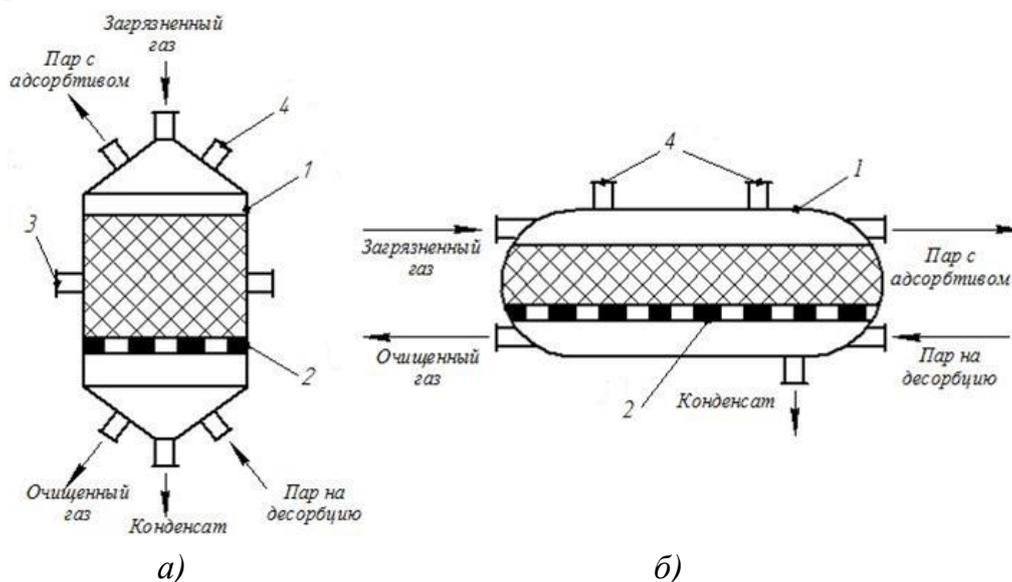


Рис. 9. Адсорберы с неподвижным слоем адсорбента: а – вертикальный; б – горизонтальный; 1 – корпус; 2 – опорно-распределительная решетка; 3 – люк для выгрузки адсорбента; 4 – люк для загрузки адсорбента

Применение адсорберов непрерывного действия позволяет устранить недостатки, связанные с периодичностью процесса, и получить следующие преимущества: отсутствие энергозатрат на периодическое нагревание и охлаждение в одном и том же аппарате, возможность полной автоматизации и простота обслуживания. К недостаткам непрерывных процессов относятся высокие требования к прочности зернистого сорбента (необходимо использовать высокопрочные адсорбенты сферической формы); необходимость применения дорогостоящего теплоносителя; эрозия аппаратуры; низкий коэффициент теплопередачи, что требует больших площадей теплообменных поверхностей в колонне (холодильник, десорбер).

#### *Адсорберы непрерывного действия*

К аппаратам непрерывной адсорбции относятся адсорберы с псевдооживленным (рис. 10) и плотно движущимся (рис. 11) слоем адсорбента.

Аппарат с псевдооживленным слоем адсорбента в целях снижения продольного перемешивания разделён распределительными решетками 2 на секции по высоте цилиндрического корпуса 1. Адсорбент входит в аппарат через верхнюю трубу и далее по переточным трубам движется противотоком по отношению к газовой фазе, подаваемой снизу и отводимой сверху. Твердая фаза отводится из аппарата с помощью затвора-регулятора.

Адсорбционный аппарат с плотно движущимся слоем адсорбента состоит из трех зон, разделенных распределительными решетками 1. Адсорбент непрерывно циркулирует в аппарате: сначала охлаждается в холодильнике 2, затем проходит адсорбционную зону *I*, где он преимущественно поглощает тяжелые компоненты, обогащая газ легкой фракцией, которую отбирают из этой зоны. При прохождении ректификационной зоны *II* частично поглощенная легкая фракция вытесняется парами тяжелой, выходящей из десорбционной зоны *III*. Тяжелую фракцию отбирают на выходе из зоны *III*. Регенерировавший в этой зоне горячий адсорбент пневмотранспортом с помощью газодувки 5 направляют в бункер 3, откуда он снова поступает в холодильник.

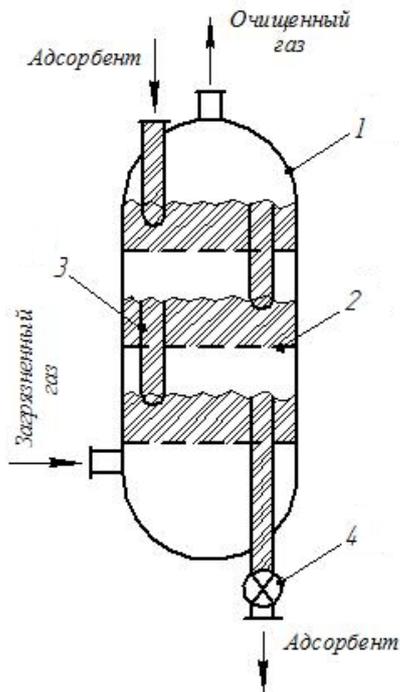


Рис. 10. Адсорбер с псевдо-ожиженным слоем адсорбента: 1 – корпус; 2 – распределительные решетки; 3 – переточная труба; 4 – затвор-регулятор

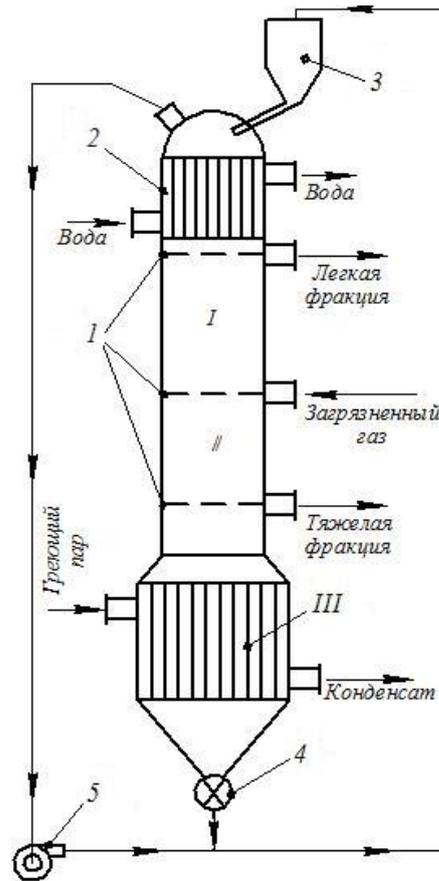


Рис. 11. Адсорбер с плотно движущимся слоем адсорбента: I – зона адсорбции; II – зона ректификации; III – зона десорбции; 1 – распределительные решетки; 2 – холодильник; 3 – бункер для подачи адсорбента; 4 – затвор-регулятор; 5 – газодувка

### Схема рекуперационной адсорбционной установки

Несмотря на периодичность работы аппаратов с неподвижным слоем, адсорбционные установки работают непрерывно из-за того, что состоят из нескольких адсорберов, число которых определяется продолжительностью адсорбционно-десорбционного цикла. В двухкорпусной рекуперационной установке (рис. 12) один из адсорберов участвует в процессе очистки газа, в то время как другой адсорбер проходит стадию десорбции водяным паром, который уносит пары адсорбата в конденсатор.

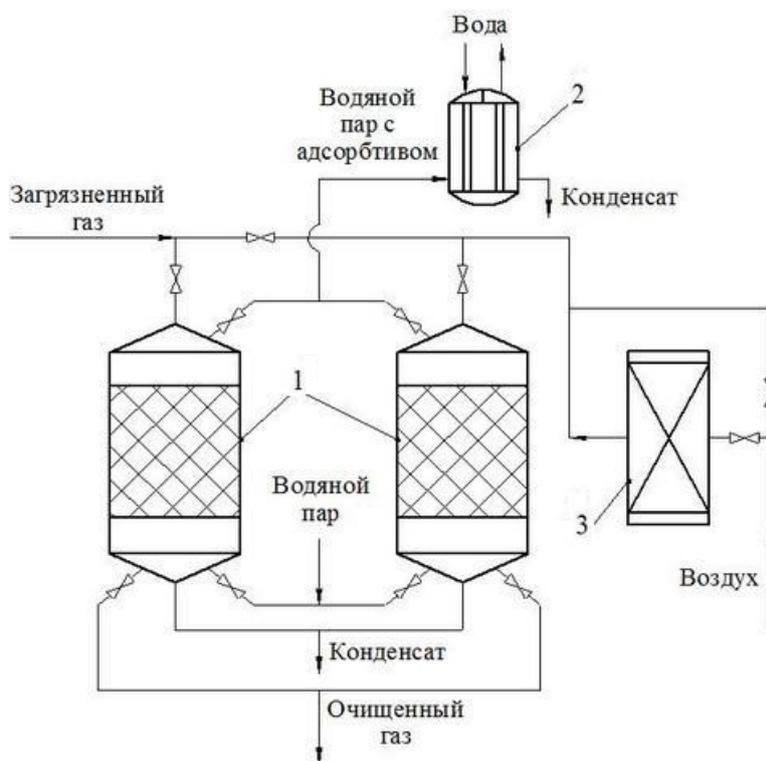


Рис. 12. Схема рекуперационной адсорбционной установки: 1 – адсорберы; 2 – конденсатор водяного пара и паров адсорбтива; 3 – калорифер

Конденсат адсорбата в смеси с водой идёт в дальнейшем на разделение. Адсорбент сушат горячим воздухом, подаваемым через калорифер, а охлаждают атмосферным воздухом, подаваемым по обводной линии.

### 1.3. Термохимическая очистка газов

#### *Каталитическая очистка газов*

Каталитическая очистка газов основана на взаимодействии удаляемых веществ с одним из компонентов, присутствующих в очищаемом газе, или со специально добавляемым в смесь веществом (газ-восстановителем) в присутствии катализатора. В результате этого взаимодействия (катализа) загрязнители превращаются в менее опасные или легко отделяемые методами абсорбции или адсорбции вещества. При помощи каталитической очистки нейтрализуют оксиды азота, серы, углерода и различные органические соединения при их небольшой концентрации в газе. В ряде случаев происходят автокатали-

тические реакции, при которых продукт реакции является катализатором, а в некоторых случаях необходимо присутствие газа-восстановителя (метана, водорода, аммиака и др.).

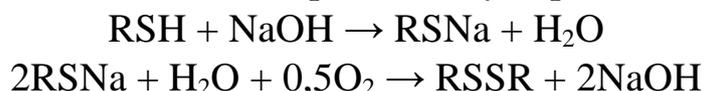
Катализаторы не смещают химического равновесия, а лишь ускоряют достижение реакцией равновесного состояния. Различают два вида катализа.

Гомогенный (однородный) катализ – реакция, в которой взаимодействующие вещества и катализатор находятся в одной фазе (обычно жидкой или газовой).

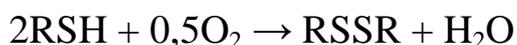
Гетерогенный (неоднородный, контактный) катализ – реакция, в которой взаимодействие веществ происходит на поверхности катализатора, представляющего собой другую фазу (обычно твердую).

При гомогенном катализе скорость химической реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора. Эти катализаторы снижают энергию активации, образуя с компонентами очищаемого газа промежуточное соединение (активированный комплекс), которое затем реагирует с этими компонентами с получением конечных продуктов и самого катализатора.

В качестве примера рассмотрим реакцию превращения меркаптанов (сернистых аналогов спиртов), обладающих коррозионно-агрессивными свойствами, в инертные дисульфиды:



При гетерогенном катализе скорость химической реакции прямо пропорциональна поверхности контакта взаимодействующих веществ и катализатора. В этом случае наличие катализатора не отражается уравнением реакции и реакция демеркаптанации будет выглядеть следующим образом:



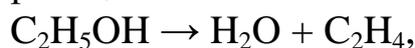
Гетерогенный катализ получил более широкое распространение в промышленности, а в качестве катализаторов в основном применяют металлы и их соединения, такие как платина Pt, медь Cu, серебро Ag, хром Cr, молибден Mo, железо Fe, кобальт Co, никель Ni и др. Твердые катализаторы изготавливают в виде гранул, таблеток или проволоки или наносят тонким слоем на поверхность пористых носителей, таких как силикагели, алюмосиликаты или активированный уголь.

На эффективность каталитических процессов оказывают влияние следующие факторы:

- присутствие каталитических ядов, снижающих активность катализаторов. Например, платиновые катализаторы отравляют соединения мышьяка, ртути, свинца и цианиды;
- присутствие промоторов, усиливающих действие катализаторов. Например, платиновые катализаторы промотируют добавками железа, алюминия и др.;
- температура проведения реакции должна быть выше температуры зажигания катализатора, при которой он начинает проявлять активность, и ниже температуры его разрушения.

При выборе катализатора стоит также учитывать его селективность к определенным реакциям из числа возможных в данной системе. В качестве примера рассмотрим разложение этилового спирта в присутствии разных катализаторов.

В присутствии алюминия происходит следующая реакция:



а в присутствии меди или никеля

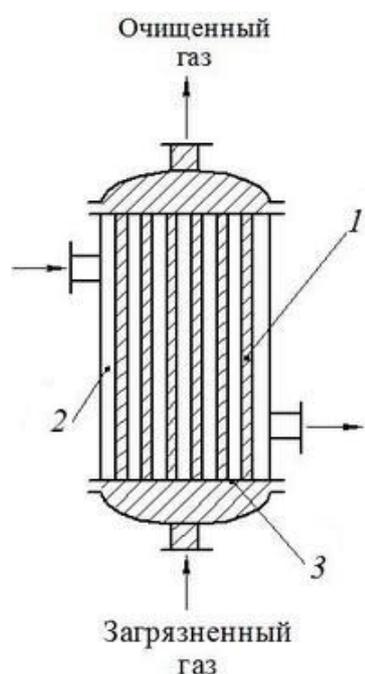


Рис. 13. Каталитический реактор с неподвижным слоем катализатора: 1 – трубное пространство; 2 – межтрубное пространство; 3 – трубные решетки

#### *Аппараты для каталитической очистки газов*

По способу взаимодействия газов с катализатором различают каталитические реакторы с неподвижным, псевдооживленным и плотно движущимся слоем катализатора. Наиболее перспективными из них считаются реакторы с неподвижным слоем катализатора, так как при движении газов через аппарат не происходит захвата наиболее мелких частиц и выноса их в газоход.

Каталитический реактор с неподвижным слоем катализатора представляет собой кожухотрубный аппарат (рис. 13), в трубном пространстве которого расположен катализатор. В межтрубное пространство аппарата подается теплоноситель для регулирования температу-

ры внутри корпуса. Очищаемый газ подаётся в трубное пространство реактора через нижний патрубок, по мере движения взаимодействует с катализатором и отводится из аппарата через верхний патрубок.

Каталитические реакторы с псевдоожиженным и плотно движущимся слоем катализатора по своей конструкции и принципу действия аналогичны рассмотренным адсорберам с псевдоожиженным и плотно движущимся слоем адсорбента.

### *Термическая очистка газов*

Широкое применение для очистки газовых выбросов от компонентов, состоящих из углерода С, кислорода О и водорода Н, получили методы термической нейтрализации (высокотемпературного дожигания). При помощи сжигания возможно обезвреживание перечисленных веществ в газообразном, жидком и твердом состояниях.

Загрязнители, содержащие серу S, фосфор P, галогены (элементы главной подгруппы VII группы таблицы химических элементов или элементы 17 группы по новой классификации) и металлы, не поддаются на термоокисление, так как продукты сгорания будут содержать высокотоксичные соединения.

Для осуществления процессов дожигания необходимо поддержание высоких температур очищаемого газа и наличие достаточного количества кислорода. Применяют два вида термической нейтрализации газовых выбросов:

- каталитическое сжигание (беспламенное сжигание, термокаталитическая очистка), заключающееся в проведении каталитических реакций компонентов газовых выбросов с добавлением кислорода при температурах 350 – 500 °С. Этот метод применяют для окисления газовых выбросов с большой температурой, содержащих продукты неполного сгорания (СО и С<sub>х</sub>Н<sub>у</sub>);

- прямое сжигание, заключающееся в непосредственной огневой обработке газа при температурах, превышающих температуру воспламенения его горючих компонентов (700 – 800 °С). Этот метод применяют для обезвреживания газов небольшой температуры, содержащих легко окисляющиеся углеводороды и их производные.

Стоит учитывать, что в результате прямого сжигания газовых выбросов образуются продукты неполного сгорания и происходят реакции окисления азота N, содержащегося в топливе для горелок и в воздухе, приводящие к образованию оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ). Возможности метода сжигания также ограничиваются содержанием в газе горючих компонентов. Если концентрация горючих компонентов невелика ("бедные" горючим выбросы), то их огневая обработка требует дополнительного расхода топлива на прогрев воздуха до температуры воспламенения. Для экономии топлива применяют предварительное концентрирование горючих компонентов до нижнего предела воспламенения: обрабатываемые газы пропускают через слой адсорбента, а насыщенный адсорбент продувают воздухом, который затем поступает на дожигание.

#### *Аппараты для термокаталитической очистки газов*

Прямое сжигание газов осуществляют на установках с открытым факелом или в печах различных конструкций с использованием газообразного или жидкого топлива. Для сжигания необходим избыток кислорода на 10...15 % больше стехиометрического количества. Если теплоты сгорания загрязнителей достаточно, то газы сжигают с добавлением воды в виде пара. В этом случае происходит реакция водяного пара с углеводородами, сопровождаемая образованием водорода и оксида углерода.

В установки для прямого сжигания компонентов газовых выбросов часто устанавливают твердые катализаторы, что позволяет проводить последовательно термическую и каталитическую нейтрализацию газа и продуктов горения.

Эти аппараты (рис. 14) предусматривают проведение процесса в несколько стадий. Если температура газа недостаточна, то вначале очищаемый газ подогревается в теплообменнике-рекуператоре, а затем попадает в подогреватель, где происходит прямое сжигание горючих компонентов. После термической очистки газ поступает в контактное устройство, где происходит процесс гетерогенного катализа, по завершении которого обезвреженный газ направляется в теплообменник-рекуператор, отдает избыток тепла газу, идущему на очистку, и выводится в атмосферу.

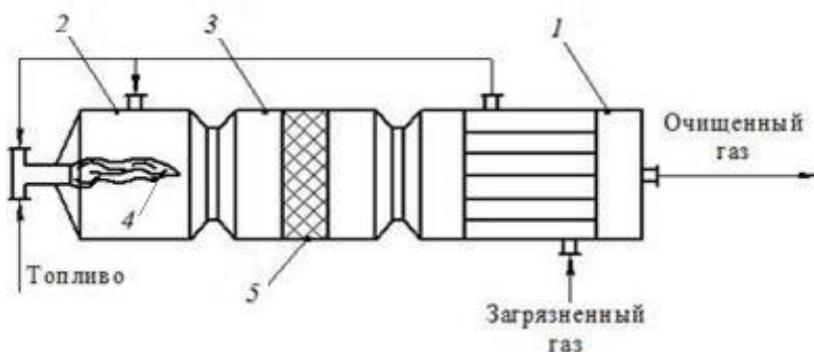
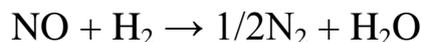
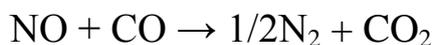


Рис. 14. Термокаталитический реактор: 1 – теплообменник-рекуператор; 2 – подогреватель; 3 – контактное устройство; 4 – пламя; 5 – катализатор

Установки для каталитического сжигания применяют в основном для обезвреживания дымовых газов от различных печей и выхлопных газов автомобилей непосредственно на выходе из цилиндров. Эти газы отличаются высокими начальными температурами и не нуждаются в подогреве. Для их обезвреживания применяют двухступенчатые каталитические реакторы (рис. 15), в которых отработанные газы вначале поступают на восстановительный катализатор, на котором происходит нейтрализация оксидов азота по следующим реакциям:



Затем отработанные газы для создания окислительной среды смешиваются с воздухом и подаются на окислительный катализатор, где происходит нейтрализация продуктов неполного сгорания:

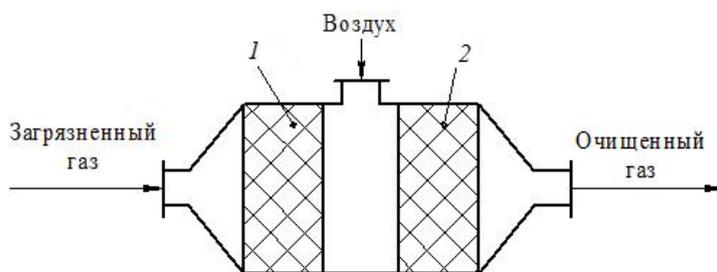
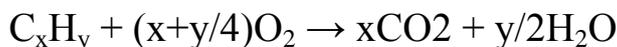


Рис. 15. Двухступенчатый каталитический нейтрализатор: 1 – восстановительный катализатор; 2 – окислительный катализатор

## Контрольные вопросы

1. Как повысить растворимость газа в жидкости?
2. Какие требования предъявляют к абсорбентам и адсорбентам?
3. Какой гидродинамический режим работы тарельчатого абсорбера обеспечивает наибольшую поверхность контакта фаз?
4. Дайте характеристику гидродинамическим режимам работы насадочного абсорбера.
5. Опишите конструкцию и принцип действия насадочного абсорбера.
6. Каковы преимущества и недостатки прямоточной и противоточной схем абсорбции?
7. В чём отличие абсорбционных процессов от адсорбционных?
8. Что называют временем защитного действия слоя адсорбента?
9. Опишите конструкцию и принцип действия адсорбера периодического действия.
10. Опишите механизм каталитической очистки газов.
11. В каких случаях применяют термокatalитическую очистку газов?

## Глава 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ЗАЩИТЫ ГИДРОСФЕРЫ

### 2.1. Ионный обмен

#### 2.1.1. Закономерности ионного обмена

##### *Основные понятия и определения*

Ионный обмен, или ионообменная сорбция, – разновидность хемосорбции, заключающаяся в обратимой химической реакции обмена между ионами, находящимися в растворе, и ионами твердой фазы – ионита.

Ионный обмен применяют для извлечения и утилизации ценных примесей, находящихся в низких концентрациях, а также тонкой очистки сточных вод с последующим ее использованием в технологических процессах или в системах оборотного водоснабжения.

В качестве ионитов применяют органические и неорганические вещества, практически нерастворимые в воде и большинстве растворителей. Ионит представляет собой трехмерный каркас (матрицу), в узлах которого находятся неподвижные ионные группы (ионогенные группы, или фиксированные ионы). Заряд фиксированных ионов матрицы компенсируется зарядом подвижных ионных групп (активные ионы, или противоионы). В зависимости от заряда ионов иониты делятся на три класса:

- катиониты, в которых фиксированные ионы заряжены отрицательно, а противоионы – положительно;
- аниониты, в которых фиксированные ионы заряжены положительно, а противоионы – отрицательно;
- амфолиты, содержащие противоионы разных зарядов и выступающие в роли катионитов и анионитов.

В соответствии со степенью ионизации катиониты делятся на две группы:

- сильнокислотные, способные к ионному обмену в щелочной, нейтральной и кислой средах. В качестве фиксированных ионов обычно содержат группу  $\text{SO}_3^-$ ;
- слабокислотные, способные к обмену катионов только в щелочных и нейтральных средах ( $\text{pH} \leq 7$ ). В качестве фиксированных ионов обычно содержат слабодиссоциирующие группировки  $\text{COO}^-$ .

Аниониты также делятся на две группы:

- сильноосновные, способные к обмену в широком диапазоне pH. В качестве фиксированных ионов наиболее часто содержат группу  $\text{N}^+$ ;
- слабоосновные, способные к обмену анионов только в кислых средах ( $\text{pH} < 7$ ). В качестве фиксированных ионов содержат различные аминогруппы  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NH}^+$ .

Иониты, содержащие одинаковые противоионы, называют монофункциональными, а иониты, которые содержат различные противоионы, называют полифункциональными. В зависимости от противоиона, которым насыщен монофункциональный ионит, различают Н-форму, Са-форму и тому подобное для катионитов и соответственно ОН-форму, СI-форму для анионитов. Полифункциональные иониты могут проявлять смешанные сильно- и слабоосновные свойства.

### *Факторы, определяющие эффективность ионного обмена*

Эффективность ионного обмена определяется тремя основными свойствами ионита.

Набухаемость – способность ионита при контакте со сточной водой поглощать некоторое количество воды, увеличиваясь в объеме до определенного предела. Набухание ионитов влияет на скорость и полноту обмена ионов, а также на селективность ионита.

Селективность – способность ионита поглощать из сточной воды определенного типа ионы.

Сорбционная способность – свойство ионита поглощать из сточной воды определенное количество ионов. Сорбционная способность характеризуется тремя показателями:

- полная обменная емкость – общее число противоионов на единицу массы или объема ионита (экв/г или экв/см<sup>3</sup>);
- рабочая обменная емкость – средняя рабочая концентрация сорбированного иона, отнесенная ко всему объему ионита в неподвижном слое при неравновесном процессе;
- равновесная обменная емкость – средняя концентрация сорбированного иона после завершения реакции двойного ионного обмена.

Последние две величины определяются химическим равновесием реакции ионного обмена, рН сточной воды, скоростью массопередачи и температурой. Стоит учитывать, что у каждого ионита есть температурный предел, выше которого его не рекомендуется использовать, так как возможно разрушение зерен и отщепление противоионов. Термическая устойчивость анионитов ниже, чем катионитов.

На набухаемость, кинетические свойства и обменную емкость ионитов влияют их структура и природа противоионов. Селективность ионного обмена зависит от величины давления набухания в порах и размера пор ионита. При малом размере пор большие ионы не могут достичь внутренних активных групп. По степени пористости иониты можно разделить на макропористые и гелевые. Макропористые иониты обладают более развитой пористой структурой и высокой скоростью массообмена внутри зерна.

Также следует учесть, что синтетические иониты набухают в воде больше и имеют бóльшую обменную емкость, чем природные. Срок службы синтетических катионитов значительно больше, чем анионитов.

### Селективность ионитов

В результате контакта ионита со сточной водой подвижные противоионы замещаются на эквивалентное количество ионов примесей таким образом, чтобы сохранить условие электронейтральности ионита. Извлечение ионов из сточной воды происходит в соответствии с рядом селективности ионита, в котором каждый последующий член ряда сорбируется сильнее и может вытеснять предыдущий.

Ряд селективности для сильнокислотного катионита



Ряд селективности для слабокислотного катионита зависит от рН сточной воды и валентности катиона:

- для однозарядных ионов



- для двухзарядных ионов



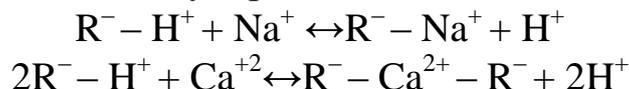
Ряд селективности для сильноосновного анионита отличается небольшой селективностью членов



Слабоосновные аниониты сорбируют ионы только сильных кислот, их селективность сильно зависит от рН сточной воды, и обладают сродством к группам  $\text{OH}^-$ .

Рассмотрим характерные реакции ионного обмена.

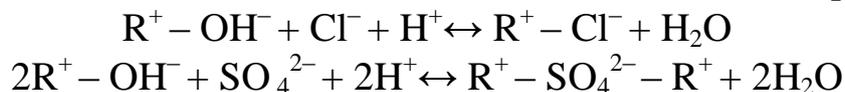
Если сильнокислотный катионит находится в водородной Н-форме, то извлекаются все катионы, находящиеся в сточной воде, а очищенная вода имеет кислую реакцию



Если катионит находится в солевой Na-форме, то извлекаются катионы, стоящие в ряду селективности правее Na, а вода остается практически нейтральной



Если анионит находится в гидроксильной  $\text{OH}^-$ -форме, то он применяется для очистки сточной воды от анионов уже после очистки воды при помощи катионита в Н-форме. В этом случае из сточной воды удаляются все анионы, а очищенная вода остается нейтральной



Если анионит находится в солевой Cl-форме, то извлекаются анионы, стоящие в ряду селективности правее Cl, а очищенная вода остаётся практически нейтральной



Все рассмотренные реакции идут до установления ионообменного равновесия.

### *Особенности кинетики ионного обмена*

Кинетика ионного обмена определяет скорость протекания всего процесса в целом. Ионообменный процесс складывается из пяти последовательных стадий:

- 1) перемещение сорбируемого иона к поверхности зерна ионита;
- 2) перемещение сорбируемого иона внутри зерна ионита;
- 3) химическая реакция двойного обмена;
- 4) перемещение вытесняемого иона внутри зерна ионита;
- 5) перемещение вытесняемого иона в сточную воду.

Первая и пятая стадии относятся к внешней диффузии, а вторая и четвертая – к внутренней, то есть определяются закономерностями, аналогичными для адсорбции. Третья стадия характеризуется химической кинетикой реакции ионного обмена.

Скорость многостадийного процесса определяется скоростью наиболее медленной (лимитирующей) стадии, которую определяют экспериментально.

Если лимитирующей стадией является реакция ионного обмена, то скорость процесса существенно зависит от размера зерен ионита. Если лимитирующей стадией будет внутренняя диффузия, то кроме размера зерен ионита на скорость процесса влияет их структура и проницаемость для ионов. Если лимитирующей стадией является внешняя диффузия, то скорость процесса зависит от интенсивности перемешивания в статических условиях или от скорости прохождения раствора в динамических.

При любой лимитирующей стадии на скорость ионного обмена существенно влияют температура и концентрация обменивающихся ионов. Скорость процесса также возрастает после перерывов в проведении процесса (явление «отдыха»).

### 2.1.2. Установки и аппараты для ионного обмена

Процессы ионообменной очистки сточных вод осуществляются в аппаратах периодического действия с неподвижным слоем ионита, называемых ионитными фильтрами, и в аппаратах непрерывного действия колонного типа с псевдооживленным и плотно движущимся слоем ионита. Аппараты с неподвижным и псевдооживленным слоем ионита аналогичны по конструкции и принципу действия адсорберам с подобными названиями, рассмотренными ранее.

Эффективность работы ионитных фильтров может быть повышена за счёт заполнения рабочего пространства разными ионитами. Поток воды, как правило, направлен по аппарату сверху вниз, поэтому сверху располагают слой низкоосновного (или слабокислого) ионита, а внизу – слой высокоосновного (или сильнокислого) ионита. Такое расположение связано с тем, что поток воды сначала попадает на ионит с более высокой ёмкостью.

При обессоливании воды широко применяют ионитные фильтры со смешанной загрузкой, в которых слой катионита располагают снизу, а сверху помещают слой анионита. Два слоя разделены между собой распределительной системой для разделения катионита и анионита при регенерации.

Ионообменная колонна непрерывного действия с плотно движущимся слоем ионита (рис. 16) представляет собой емкость в виде усеченного конуса, внутри которой находится другая емкость для регенерации ионита. Сточная вода подается в колонну снизу через коническую насадку, проходит через псевдооживленный слой ионита и выходит из верхней части колонны. Отработанный ионит осаждается в нижней

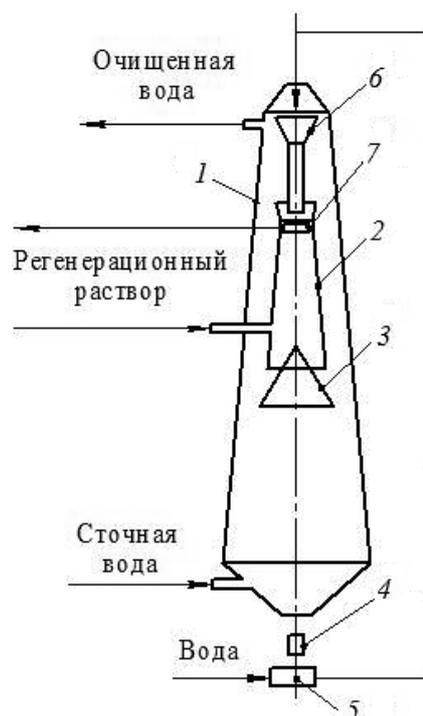


Рис. 16. Ионообменный аппарат с плотно движущимся слоем ионита: 1 – ионообменная колонна; 2 – внутренний корпус (регенератор); 3 – регулятор; 4 – устройство для отбора ионита; 5 – эжектор; 6 – воронка для приема ионита; 7 – устройство для отвода регенерационного раствора

части колонны, затем через трубчатое устройство с помощью эжектора подается в верхнюю часть регенератора через воронку. Скорость движения потока воды в регенераторе уменьшают с помощью регулятора, что способствует подаче отработанного ионита и его последующему осаждению в нижней (рабочей) части ионообменной колонны.

## **2.2. Жидкостная экстракция**

### ***2.2.1. Закономерности жидкостной экстракции***

#### *Основные понятия и определения*

Жидкостная экстракция (экстракция) наряду с перегонкой применяется для разделения жидких однородных систем (сточных вод) и является одним из основных способов извлечения и разделения ценных примесей, а также для очистки сточных вод. Экстракцию применяют в тех случаях, когда концентрация примесей невелика, так как при разделении той же смеси ректификацией понадобилось бы значительное число ступеней разделения (тарелок). Экстракция также применяется в случаях, когда примеси и очищаемая жидкость обладают близкими температурами кипения или являются термически нестойкими веществами.

Экстракция заключается в смешивании очищаемой смеси жидкостей с другой жидкостью (экстрагентом или растворителем), которая в значительно лучшей степени растворяет в себе целевой компонент и не смешивается (ограниченно смешивается) с исходной смесью. Для процесса экстракции также необходимо, чтобы плотность экстрагента отличалась от плотности очищаемой жидкости. В результате взаимодействия двух жидкостей целевой компонент перераспределяется между ними и образуется неоднородная смесь двух жидкостей (эмульсия): экстракта и рафината.

Экстракт – раствор извлеченного из исходной смеси компонента в экстрагенте.

Рафинат – очищенный исходный раствор, содержащий остаточное количество извлекаемого компонента и некоторую часть экстрагента при его ограниченной смешиваемости с очищаемой смесью жидкостей.

Полученная смесь экстракта и рафината разделяется одним из гидродинамических способов – отстаиванием или центрифугированием. Для последующего извлечения экстрагента из рафината и экстракта (регенерации экстрагента) применяют в основном ректификацию или любой из массообменных процессов разделения однородных смесей – простую перегонку с водяным паром, выпаривание, вторичную экстракцию (реэкстракцию).

Таким образом, экстракция связана с неизбежным загрязнением продуктов разделения и с необходимостью их дальнейшей очистки, что ограничивает область применения этого процесса.

### *Равновесие в системе «жидкость – жидкость»*

Если экстрагент не растворяется в очищаемой жидкости, то равновесие процесса жидкостной экстракции подчиняется закону распределения, согласно которому отношение концентраций распределяемого вещества между двумя жидкими фазами при постоянной температуре является постоянной величиной

$$m = \frac{y^*}{x},$$

где  $m$  – коэффициент распределения, зависящий от природы компонентов системы и температуры;  $y^*$ ,  $x$  – равновесные концентрации распределяемого вещества в экстракте и рафинате соответственно.

Следовательно, уравнение межфазового равновесия будет аналогично уравнению, применяемому при анализе процесса абсорбции, а равновесная экстракции будет изображаться линией в координатах  $y - x$ .

В большинстве случаев экстрагент и очищаемая жидкость частично растворимы друг в друге. В таких случаях каждая из фаз (экстракт и рафинат) состоит из трех компонентов: экстрагент – распределяемое вещество – очищаемая жидкость. Составы таких фаз представляют в треугольной системе координат (рис. 17). Обозначим концентрацию очищаемой жидкости через  $A$ , концентрацию экстрагента через  $C$ , а концентрацию распределяемого компонента через  $B$ . Стороны  $AB$ ,  $BC$  и  $CA$  соответствуют

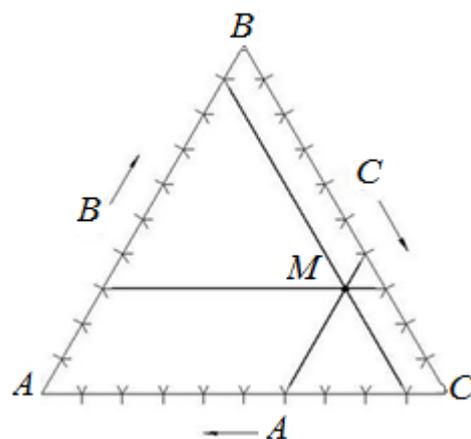


Рис. 17. Определение концентраций на треугольной диаграмме

двухкомпонентным растворам. Концентрация одного из веществ для некоторого трехкомпонентного раствора в точке  $M$  будет определяться по отрезкам, отсекаемым прямой, проведенной параллельно стороне, которая противоположна искомому веществу. Для рассматриваемого случая раствор в точке  $M$  будет состоять из 10 %  $A$ , 30 %  $B$  и 60 %  $C$ .

Равновесная линия процесса в этом случае строится из двух точек 1 и 2 (рис. 18), соответствующих бинарным растворам экстрагента в очищаемой жидкости и очищаемой жидкости в экстрагенте. Ли-

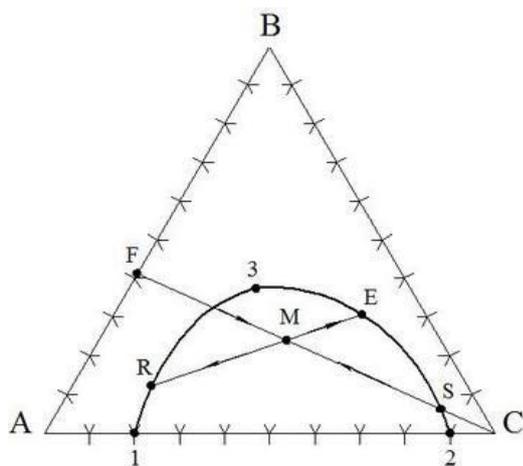


Рис. 18. К выводу уравнения материального баланса жидкостной экстракции

ния равновесия соответствует растворам, содержащим все три компонента, и определяется экспериментально или по справочным данным. Как следует из линии равновесия, с увеличением содержания распределяемого компонента в системе линии, выходящие из точек 1 и 2, постепенно сближаются, то есть улучшается взаимная растворимость компонентов  $A$  и  $C$ , пока не встречаются в некоторой точке 3, которая считается критической и соответствует образованию однофазного

раствора. Выше линии равновесия система является однофазной и не представляет интереса для процесса экстракции.

### *Материальный баланс процесса экстракции*

Если экстрагент не растворяется в очищаемой жидкости, то материальный баланс экстракции характеризуется уравнениями, общими для всех массообменных процессов:

$$F + S = M = R + E,$$

где  $F$ ,  $S$ ,  $M$ ,  $R$ ,  $E$  — количества исходного раствора, экстрагента, их смеси, рафината и экстракта соответственно, кг;  $F + S$  — процесс смешения;  $R + E$  — процесс разделения.

Уравнение рабочей линии в этом случае также является общим для всех массообменных процессов.

В случаях, когда очищаемая жидкость и экстрагент частично растворимы друг в друге, применяют построение материального ба-

ланса на треугольной диаграмме (см. рис. 18). По так называемому правилу рычага находят соотношения между количествами потоков:

$$\frac{F}{S} = \frac{SM}{FM}; \quad \frac{E}{R} = \frac{RM}{EM}.$$

Рассмотрим процесс разделения. Материальный баланс компонентов  $A$  и  $B$  в потоках, например экстракта и рафината, выразится так:

$$Rx_{AR} + Ex_{AE} = Mx_{AM}; \quad Rx_{BR} + Ex_{BE} = Mx_{BM}.$$

Так как сумма концентраций всех трех компонентов  $A$ ,  $B$  и  $C$  равна 100 %, то материальный баланс по экстрагенту не составляют. После преобразования получим уравнение рабочей линии процесса разделения

$$\frac{x_{AE} - x_{AM}}{x_{BE} - x_{BM}} = \frac{x_{AM} - x_{AR}}{x_{BM} - x_{BR}}.$$

### *Кинетика экстракции*

Кинетические закономерности экстракции определяются основными законами массопередачи. Для развития поверхности межфазового контакта одну из жидкостей, участвующих в экстракции, диспергируют в другой в виде капель. Следовательно, массоперенос складывается из трех стадий: массоперенос в сплошной фазе, массоперенос через сферическую поверхность капли и распределение вещества внутри капли. Так как размеры капель при дроблении могут быть различными, то соотношение между молекулярным и конвективным переносом в них может существенно изменяться.

Для мелких капель ( $Re < 1$ ) преобладающим видом массопереноса является молекулярная диффузия и основное сопротивление массопереносу сосредоточено внутри капли

$$K_y \approx \beta_d,$$

где  $\beta_d$  – коэффициент массоотдачи для дисперсионной фазы.

Для капель малого и среднего размера сопротивление диффузии распределено между сплошной и дисперсионной фазами. В этом случае применяют следующие критериальные уравнения:

$$- \text{при } Re < 200 \quad Nu'_d = 0,65(Pe'_d)^{0,5} \left(1 + \frac{\mu_d}{\mu_c}\right)^{0,5};$$

$$- \text{при } Re > 200 \quad Nu'_{\text{д}} = 0,32 \cdot Re^{0,6} (Pr'_{\text{д}})^{0,5} \left(1 + \frac{\mu_{\text{д}}}{\mu_{\text{с}}}\right)^{-0,5},$$

где  $Nu'_{\text{д}}$ ,  $Pe'_{\text{д}}$ ,  $Pr'_{\text{д}}$  – диффузионные критерии Нуссельта, Пекле и Прандтля для дисперсионной фазы соответственно;  $\mu_{\text{д}}$ ,  $\mu_{\text{с}}$  – коэффициенты динамической вязкости дисперсионной и сплошной фаз соответственно, Па·с.

Для расчета коэффициентов массоотдачи в сплошной фазе при отсутствии циркуляции в капле (т.е. при малом диаметре капли) применяется уравнение

$$Nu'_{\text{с}} = 2 + 0,76Re^{0,5}(Pr'_{\text{с}})^{0,33},$$

где  $Nu'_{\text{с}}$ ,  $Pr'_{\text{с}}$  – диффузионные критерии Нуссельта и Прандтля для дисперсионной и сплошной фаз соответственно.

Если коэффициент распределения и диаметр капель достаточно велики ( $m \gg 1$ ;  $Re \gg 200$ ), то преобладает турбулентная диффузия, а сопротивление массопереносу сосредоточено внутри сплошной фазы

$$K_x \approx \beta_{\text{с}},$$

где  $\beta_{\text{с}}$  – коэффициент массоотдачи для сплошной фазы.

Массоперенос при экстракции существенно ускоряется при обновлении поверхности межфазового контакта при дроблении или коалесценции капель. В случае возникновения градиента межфазового поверхностного натяжения или адсорбции поверхностно-активных веществ на поверхности капель приведенные выше уравнения заменяют на эмпирические зависимости, приводимые в справочной литературе.

### **2.2.2. Промышленные экстрагенты**

Основным свойством экстрагента является селективность, которая характеризует его способность растворять максимальное количество одного компонента и минимальное количество остальных. К экстрагентам также предъявляют следующие требования: легкость осуществления регенерации (летучесть и т. п.), хорошее расслоение фаз (для этого необходимы низкая вязкость, высокое поверхностное натяжение и большое отличие от плотности исходного раствора), безопасность применения (не должен быть токсичным и взрывоопасным), стабильность свойств при эксплуатации и хранении, а также низкая стоимость.

В зависимости от природы взаимодействия с компонентами исходной смеси основные промышленные экстрагенты делятся на три группы:

1) кислотные – органические кислоты или их соли, которые привлекают катионы металлов в органическую фазу из водной. К этой группе относятся фенолы (извлечение щелочных металлов), нафтен-овые кислоты (извлечение меди Cu, цинка Zn, кобальта Co и никеля Ni), карбоновые кислоты и сульфокислоты (извлечение Co, Ni), фосфорорганические кислоты, главным образом ди (2-этилгексил) фосфорная кислота Д2ЭГФК (извлечение урана U, лантаноидов, Ni, Co, ванадия V, висмута Bi, Zn, кадмия Cd, хрома Cr) и др.;

2) основные – соли органических оснований, которые извлекают анионы металлов из водных растворов: соли первичных, вторичных и третичных аминов (извлечение U, вольфрама W, V, молибдена Mo), соли четвертичных аммониевых оснований (извлечение U, Co, W, V);

3) нейтральные растворители – фосфорорганические соединения, главным образом, трибутилфосфат (извлечение и разделение лантаноидов, U и тория Th, гафния Hf и циркония Zr и т. д.), сульфоксиды, фосфиноксиды, спирты, кетоны (извлечение германия Ge, U, разделение Ni и тантала Ta), альдегиды, например фурфурол (извлечение Co), а также вода.

Действие ионообменных экстрагентов (кислотных и основных) объясняется меньшей энергией гидратации ионов, входящих в состав экстрагента, чем ионов, содержащихся в воде. Экстрагенты этой группы называют также жидкими ионитами. Нейтральные экстрагенты способны к образованию координационных связей с извлекаемым ионом, более прочных, чем связи молекул воды, то есть образуют сольватные оболочки в результате электростатического взаимодействия.

Существует также физическая экстракция без химического взаимодействия, к которой относятся процессы извлечения симметричных ковалентных молекул (например, I<sub>2</sub>, GeCl<sub>4</sub>) и извлечения слабых кислот в присутствии сильной кислоты.

Экстрагенты часто применяют в смеси с инертным растворителем.

### 2.2.3. Экстракционные установки и аппараты

#### Классификация экстракторов

По принципу взаимодействия или способу контакта фаз различают два типа экстракторов.

Ступенчатые – экстракторы, состоящие из дискретных ступеней, в каждой из которых происходит контакт фаз, их разделение и передача противотоком на последующие ступени.

Дифференциально-контактные – экстракторы, в которых происходит непрерывный контакт между фазами и плавное изменение концентрации по высоте аппарата. В отличие от ступенчатых в этих экстракторах равновесие между фазами по сечению аппарата не достигается, но они занимают гораздо меньшую производственную площадь.

Внутри этих групп экстракторы подразделяют на гравитационные, в которых скорость движения фаз обусловлена разностью их плотностей, и механические, в которых скорость движения фаз определяется подводом энергии извне путем механического перемешивания, действием центробежной силы и т. д. Наибольшее распространение в каждой из групп получили экстракторы непрерывного действия.

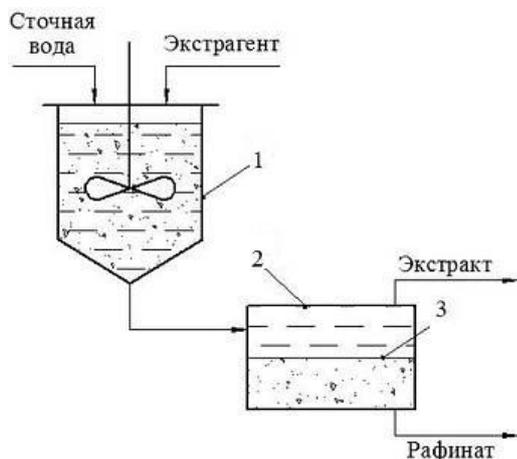


Рис. 19. Одноступенчатый смешительно-отстойный экстрактор: 1 – смешитель; 2 – экстрактор; 3 – поверхность раздела фаз

#### Смесительно-отстойные экстракторы

Одним из самых распространенных ступенчатых экстракторов следует считать смешительно-отстойный. Рассмотрим одноступенчатый аппарат этого типа (рис. 19). Сточная вода и экстрагент перемешиваются в смешителе, после чего в отстойнике разделяются на два слоя: экстракт и рафинат. При этом в смешителе вследствие интенсивного перемешивания устанавливается равновесие фаз, то есть одноступенчатая экстракция позволяет

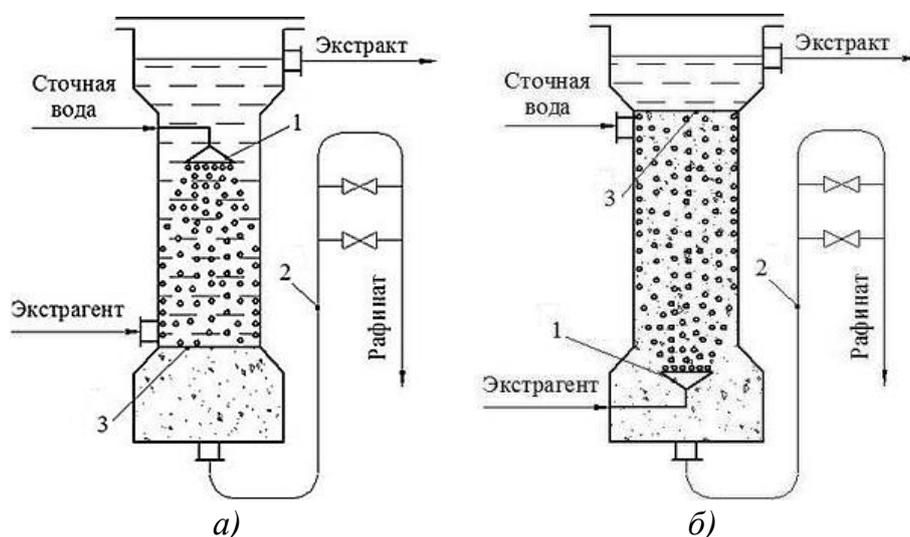
достичь эффективности, соответствующей теоретической ступени изменения концентрации. Степень извлечения может быть повышена за счет увеличения подачи экстрагента, что также приведет к удоро-

жанию процесса. Процесс можно осуществлять периодически и непрерывно. При периодической экстракции отстаивание проводят в смесителе и отпадает необходимость в отстойнике.

### *Колонные экстракторы*

Среди гравитационных экстракторов дифференциально-контактного типа различают распылительные, насадочные и тарельчатые колонны, схожие по конструкции и устройству с абсорберами подобного типа, рассмотренными ранее. Особенностью колонных экстракторов является совмещение процессов смешивания и отстаивания в одном корпусе при сохранении непрерывности работы аппарата.

Рассмотрим распылительные экстракторы (рис. 20).



*Рис. 20. Распылительные экстракторы: а – с распылением тяжелой фазы; б – с распылением легкой фазы; 1 – разбрызгиватель; 2 – гидрозатвор; 3 – поверхность раздела фаз*

Они представляют собой полые колонны с устройством для диспергирования сточной воды или экстрагента. Сплошная фаза движется противотоком к дисперсионной, капли которой, пройдя сквозь столб жидкости, коалесцируют и выходят из колонны. Тяжелая фаза уходит через гидрозатвор, с помощью которого регулируют уровень раздела фаз в колонне. Иногда для лучшего разделения фаз верхнюю и нижнюю части колонны делают большего диаметра. Достоинством этих аппаратов является возможность обработки в них жидкостей, за-

грязненных крупными твердыми частицами. Недостатком считается свободная циркуляция жидкости в аппарате, что приводит к продольному перемешиванию и снижению движущей силы процесса.

Насадочные и тарельчатые экстракторы действуют по аналогичному принципу, отличаясь от полых экстракторов тем, что сечение колонны в них заполнено соответственно насадками или тарелками, среди которых наибольшее распространение получили ситчатые. При этом в тарельчатых экстракторах роль устройства для диспергирования жидкости выполняют тарелки с многочисленными отверстиями. Эффективность процесса массопереноса в этих аппаратах можно повысить за счет пульсации фаз, которую осуществляют двумя способами: созданием пульсаций при помощи наружного механизма (пульсатора) гидравлически (рис. 21) или посредством вибрации перфорированных тарелок, укрепленных на общем штоке (рис. 22).

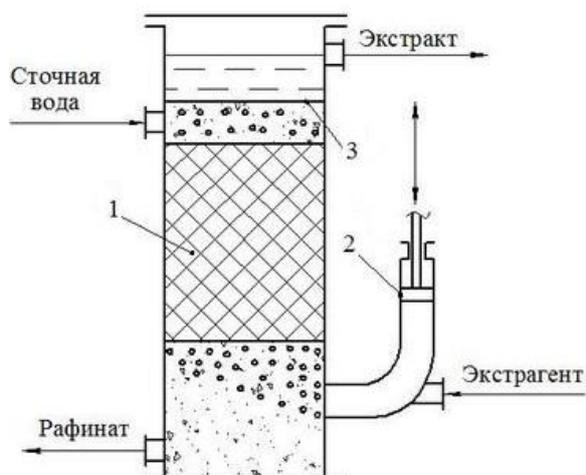


Рис. 21. Пульсационный экстрактор с насадкой: 1 – насадка; 2 – поршневой пульсатор; 3 – поверхность раздела фаз

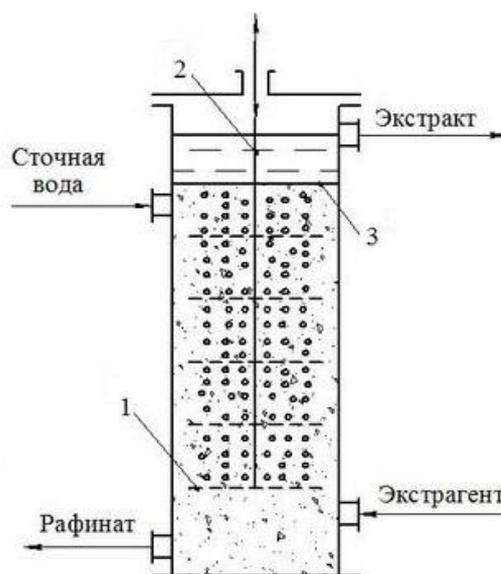


Рис. 22. Вибрационный пульсатор: 1 – ситчатые тарелки; 2 – общий шток; 3 – поверхность раздела фаз

В первом случае применяют пульсационные экстракторы насадочного и тарельчатого типов, а во втором – вибрационные экстракторы насадочного типа с ситчатыми тарелками. В качестве пульсаторов применяют различного типа насосы, в основном поршневые.

Применение пульсаций способствует лучшему диспергированию жидкости, интенсивному обновлению поверхности контакта фаз и увеличению времени пребывания сплошной фазы в аппарате. Вибрационные экстракторы потребляют меньше энергии, так как вибрация сообщается не всему объему жидкости, а лишь ее части в непосредственной близости от тарелок. Вибрация тарелок создает меньшие динамические нагрузки на фундамент колонны.

### 2.3. Интенсификация очистки сточных вод

#### *Основные принципы коагуляции и флокуляции*

В состав сточных вод часто входят твердые (минералы, кристаллы солей) и жидкие (нефтепродукты, смолы) частицы размером менее 10 мкм, которые практически не удаляются механическими методами очистки. Для удаления этих частиц необходима их агрегация по механизму, аналогичному рассмотренному ранее для аэрозольных частиц. Агрегацию взвесей проводят после первичной механической очистки сточных вод в основном при помощи физико-химических методов.

1. Коагуляция – агрегация дисперсных коллоидных частиц при добавлении специальных веществ (коагулянтов), которые образуют быстрооседающие хлопьевидные агрегаты (флокулы) из гидроксидов металлов. Хлопья коагулянтов имеют слабый положительный заряд и улавливают (сорбируют) коллоидные частицы, имеющие слабый отрицательный заряд. Улавливающая способность коагулянта возрастает с увеличением степени окисления коагулирующего иона, поэтому в качестве коагулянтов широко применяют соли металлов (*III*), среди которых наибольшее распространение получили сульфат алюминия  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  (часто применяется в смеси с алюминатом натрия  $NaAlO_2$ ), сульфаты железа  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ , хлорид железа  $FeCl_3$ , а также смесь хлорида железа и сульфата алюминия. Коагулянты применяют в сухом виде или в виде растворов. Скорость коагуляции прямо пропорционально зависит от концентрации коагулянта и коллоидных частиц, а также от вида и формы частиц – разнородные частицы (гетерокоагуляция) агрегируются лучше, чем однородные (гомокоагуляция).

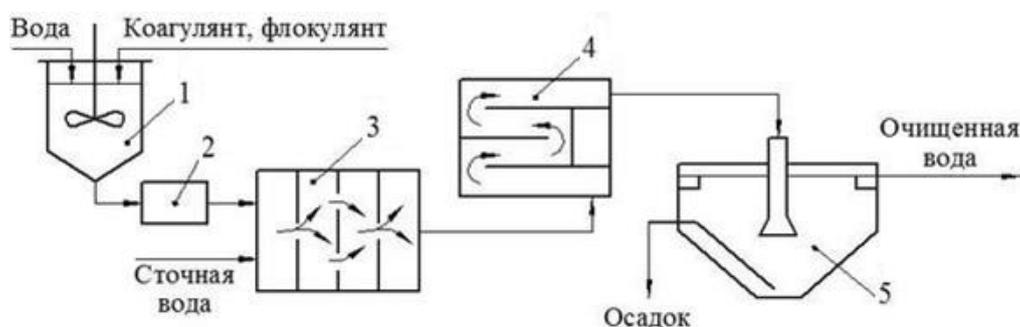
Разновидностью коагуляции является электрокоагуляция, которая заключается в пропускании сточных вод через электролизер с анодом из алюминия или железа. Металл анода под действием постоянного тока ионизируется и переходит в воду, образуя флокулы.

2. Флокуляция – агрегация дисперсных коллоидных частиц при добавлении высокомолекулярных соединений (флокулянтов), которые адсорбируются на поверхности улавливаемых частиц. При столкновении коллоидных частиц молекулы флокулянта образуют полимерные «мостики», которые связывают дисперсные частицы в прочные агрегаты. Обычно флокулянты используют в дополнение к коагулянтам для ускорения процессов хлопьеобразования и упрочнения флокул. В качестве флокулянтов наиболее широко применяют поликремниевые кислоты ( $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ) и полиакриламид (ПАА –  $(\text{CH}_2\text{CHCON}_2)_n$ ).

### *Установки для коагуляции и флокуляции*

Процесс очистки сточных вод с применением коагуляции и флокуляции состоит из последовательных стадий, которые проводятся или в отдельных аппаратах, или в специальных аппаратах, называемых осветлителями.

Рассмотрим установку для коагуляции примесей (рис. 23).



*Рис. 23. Установка для коагуляции примесей: 1 – емкость для приготовления раствора; 2 – дозатор; 3 – перегородчатый смеситель; 4 – перегородчатая камера хлопьеобразования; 5 – отстойник*

Приготовление раствора или суспензии коагулянта и флокулянта проводят в специальной емкости лопастной мешалкой, сжатым воздухом или циркуляционным насосом. Затем коагулянт дозируют в смеситель, где он смешивается со сточной водой при помощи мешал-

ки или за счёт изменения направления движения и скорости воды (гидравлические смесители). Затем поток воды и коагулянта попадает в камеру хлопьеобразования, которая в основном представляет собой резервуар, разделённый перегородками на ряд последовательно проходимых водой коридоров (перегородчатые камеры). Скорость воды принимают равной 0,2 – 0,3 м/с, чтобы произошло образование хлопьев. Чтобы предотвратить разрушение образовавшихся хлопьев при переходе суспензии из камер хлопьеобразования в отстойники, камеры обычно изготавливают примыкающими к отстойникам или объединяют их в один аппарат.

При проведении всех стадий в одном аппарате часто применяют комбинированную очистку в осветлителях-перегнвателях (рис. 24). Сточная вода, смешанная с коагулянт

подаётся в такой аппарат через распределительную чашу, в которой происходит естественная аэрация потока за счёт разности уровней воды в чаше и в осветлителе. Затем поток по центральной трубе попадает в вертикальную камеру флокуляции, в которой происходит образование хлопьев, и, проходя через взвешенный слой осадка, поступает в камеру отстаивания, выполненную в виде вертикального отстойника. Образующийся на дне аппарата осадок при помощи первого насоса перекачивается в верхнюю часть септической камеры, в которой происходят процессы биологической анаэробной очистки, рассмотренные далее. Для интенсификации процессов биологической очистки проводят циркуляцию осадка внутри септической камеры при помощи второго насоса.

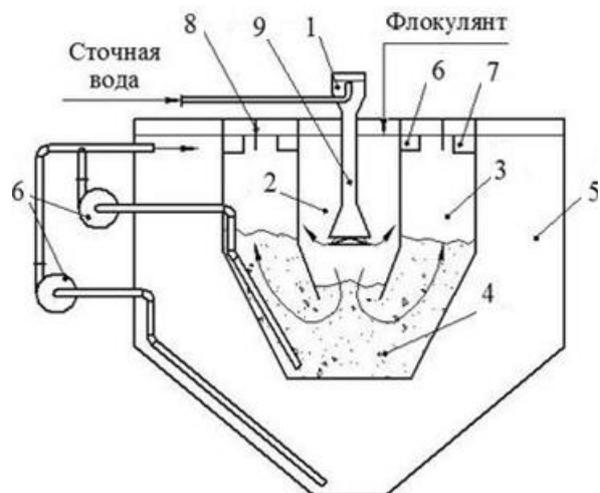


Рис. 24. Осветлитель-перегнватель: 1 – распределительная чаша; 2 – камера флокуляции; 3 – камера отстаивания; 4 – взвешенный слой осадка; 5 – септическая камера; 6, 7 – кольцевые лотки для удаления всплывающих примесей и очищенной воды; 8 – перегородка; 9 – центральная труба с отражательным щитом

## 2.4. Флотационная очистка сточных вод

### Основные принципы флотации

Флотацию в основном применяют для очистки сточных вод от нерастворимых примесей, которые плохо отстаиваются: мелкодисперсные твердые и жидкие частицы (нефтепродукты, масла, жиры, поверхностно-активные вещества (ПАВ), гидроксиды, различные органические вещества), а также волокнистые материалы. Флотацию также применяют для разделения иловых смесей и частиц по разности их смачиваемости жидкой средой. При этом процесс удаления ПАВ из сточных вод называется пенным фракционированием, а классификация твердых частиц – пенной сепарацией.

Флотация заключается в создании в жидкой среде комплексов «дисперсные частицы – пузырьки газа», всплывании этих комплексов на поверхность с образованием пенного слоя и его удаления.

При флотации комплексы с пузырьками газа образуют только гидрофобные частицы, то есть частицы, которые плохо смачиваются жидкостью. При этом силы притяжения между молекулами жидкости (силы когезии) превышают силы притяжения между молекулами жидкости и молекулами дисперсной частицы (силы адгезии), а поверхность межфазового контакта стремится к минимуму. Это объясняется

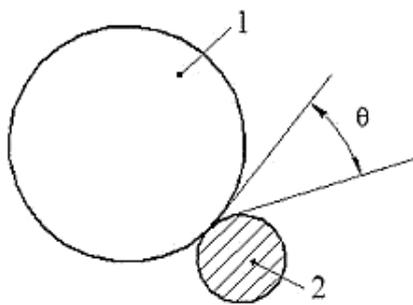


Рис. 25. Краевой угол смачивания на границе раздела между водой, пузырьком газа 1 и дисперсной частицей 2

высокой разностью полярностей между жидкостью и дисперсными частицами, а также высоким поверхностным натяжением на границе раздела фаз. Степень смачивания дисперсной частицы жидкостью характеризуется величиной краевого угла смачивания  $\Theta$ , образованного касательными к поверхностям дисперсной частицы и пузырька на границе раздела трёх фаз (рис. 25). Значение краевого угла смачивания определяют по формуле Юнга – Неймана

$$\cos\Theta = \frac{\sigma_{Г-ч} - \sigma_{В-ч}}{\sigma_{Г-В}},$$

где  $\sigma_{Г-ч}$ ,  $\sigma_{В-ч}$ ,  $\sigma_{Г-В}$  – поверхностное натяжение на границах газ – частица, вода – частица и газ – воздух соответственно.

Чем выше значение  $\Theta$ , тем больше вероятность прилипания пузырька к поверхности частицы и выше прочность образованного ими комплекса, которая определяется по соотношению

$$A = \sigma_{г-в}(1 - \cos\Theta).$$

Кроме сил притяжения, величина  $\Theta$  определяется размерами пузырька газа и дисперсной частицы.

Для интенсификации образования комплексов «дисперсная частица – пузырек газа» в воду добавляют различные реагенты:

- собиратели – поверхностно-активные вещества, которые адсорбируются на поверхности частиц и повышают их гидрофобность. К этим реагентам относятся масла, жирные кислоты и их соли, меркаптаны, ксантогенаты, алкилсульфаты и амины;

- пенообразователи – реагенты, которые сорбируются на поверхности раздела жидкость – воздух и способствуют диспергированию пузырьков газа и образованию пены. К этим реагентам относятся сосновое масло, фенолы, крезол и алкилсульфат натрия;

- активаторы – реагенты, способствующие закреплению собирателей на дисперсных частицах (например, сульфат натрия сульфидизирует поверхность оксидных минералов цветных металлов и позволяет закрепиться на них молекулам ксантогената);

- депрессоры (подавители) – реагенты, повышающие селективность флотации за счёт улучшения смачивания водой нецелевых примесей (например, жидкое стекло предотвращает закрепление мыл на силикатных минералах, подавляя их флотацию; известь и цианиды подавляют флотацию пирита);

- регуляторы – реагенты, изменяющие рН среды для усиления действия других реагентов.

Часто применяют сочетание метода флотации и методов коагуляции и флокуляции: повышают эффективность флотации за счёт агрегации частиц или подвергают флотации осадок из агрегатов гидроксидов тяжелых металлов, осаждение которых происходит под действием реагентов-собирателей (ионная флотация).

Для образования пузырьков при флотации применяют воздух, обогащенный кислородом или азотом для одновременного окисления примесей. Для устранения процесса окисления вместо воздуха на флотацию подают инертные газы.

В зависимости от способа получения пузырьков газа различают следующие виды флотации:

- пневматическая – пузырьки образуются при пропускании сжатого газа через пористые пластины, трубы или насадки (в основном колпачки);
- механическая – пузырьки образуются при диспергировании вводимого газа при помощи импеллеров, которые как турбины засасывают поток газа, подаваемый сверху, и перемешивают его с водой лопастной насадкой. Этот способ в основном применяется для очистки воды от нефтепродуктов и мало распространен, так как при перемешивании происходит диспергирование выделяемых примесей;
- флотация с выделением газа из раствора – пузырьки образуются из пересыщенных растворов газов в воде при разрежении (вакуумная флотация) или атмосферном давлении (напорная флотация);
- электрофлотация – пузырьки выделяются на одном из электродов при электролизе воды.

Наибольшее распространение при очистке сточных вод получили пневматические, напорные и электрофлотационные аппараты, которые обычно называют флотаторами.

### *Флотационные установки*

Пневматические флотаторы наиболее эффективно используются для интенсификации удаления всплывающих примесей (в основном

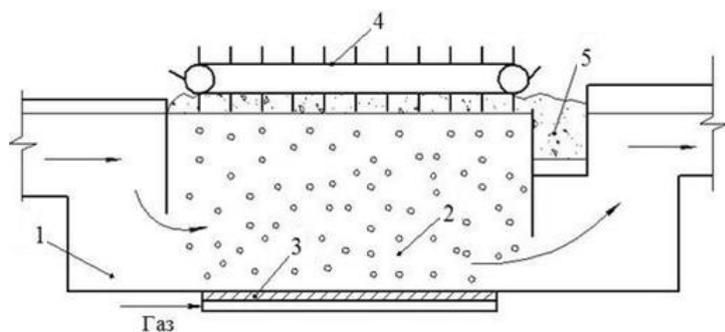


Рис. 26. Пневматический флотатор с фильтровыми пластинами: 1 – камера питания; 2 – флотационная камера; 3 – фильтровые пластины; 4 – скребковый транспортер; 5 – шламоприемник

ПАВ, масел и нефтепродуктов). Эти аппараты (рис. 26) представляют резервуары, в которые вода подается сверху, а газ под давлением поступает снизу через фильтровые пластины в виде пористого материала. Образующийся пенный слой

перемещается в шламоприемник при помощи скребкового транспортера.

Пневматические флотаторы отличаются простотой конструкции и минимальными расходами энергии. Недостатками этих аппаратов являются частое засорение отверстий пористого материала и трудность подбора материала с одинаковыми отверстиями для получения пузырьков одинакового размера. Образующиеся в этих аппаратах пузырьки получаются довольно крупными и недостаточно равномерно распределяются по сечению аппарата, поэтому эффективность очистки в этих аппаратах невысока.

Напорные флотаторы широко применяют для осветления жидкостей, содержащих тонкодисперсные твердые или жидкие частицы. Эффективность этого способа объясняется очень маленьким размером получаемых пузырьков, которые могут образовываться непосредственно на поверхности частиц.

Рассмотрим установку для напорной флотации (рис. 27). Сточная вода из резервуара-сборника при помощи центробежного насоса (эжектора или компрессора) под давлением подаётся в напорный бак (сатуратор). На всасывающей линии насоса установлен патрубок для подачи газа. В сатураторе при повышенном давлении происходит растворение газа в воде. Для повышения эффективности очистки в воду добавляют коагулянты, и сатуратор выполняет также роль камеры хлопьеобразования. После сатуратора вода поступает в флотационную камеру, работающую под атмосферным давлением, растворимость газа в воде уменьшается, и по всему объёму камеры начинают выделяться пузырьки газа, обеспечивая флотацию примесей.

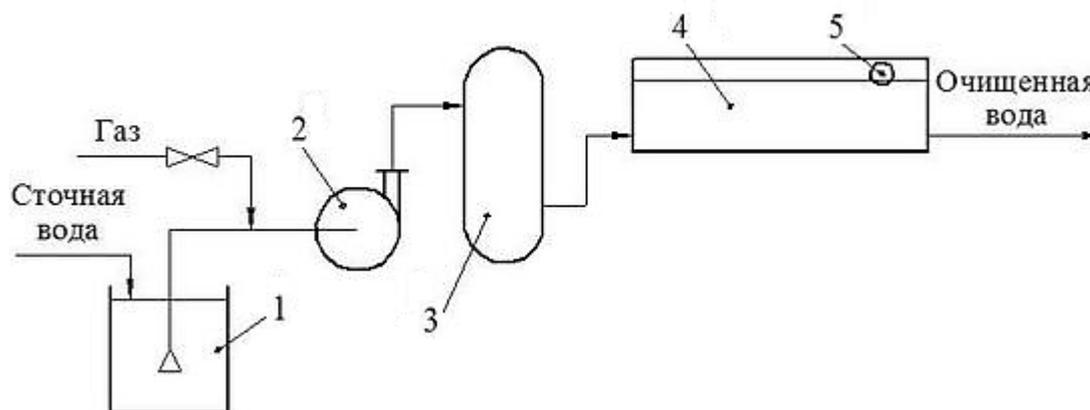


Рис. 27. Напорная флотационная установка: 1 – резервуар-сборник; 2 – насос; 3 – сатуратор; 4 – флотационная камера; 5 – пеносборная труба

## 2.5. Химическая очистка сточных вод

### 2.5.1. Установки для нейтрализации

Сточные воды, содержащие щелочи и кислоты, могут вызывать коррозию материалов очистных сооружений и трубопроводов, нарушать процессы биохимической очистки и приводить к образованию осадка из солей тяжелых металлов. Поэтому такие сточные воды подвергают нейтрализации до значения  $pH = 6,5 - 8,5$  путем проведения реакции нейтрализации, которая в общем виде выглядит следующим образом:



Если образующиеся в результате реакции соли являются труднорастворимыми, то дополнительно проводят их осаждение в отстойниках. При химической нейтрализации применяют следующие основные методы:

1. Смешение кислых и щелочных сточных вод для взаимной нейтрализации, применяемое на

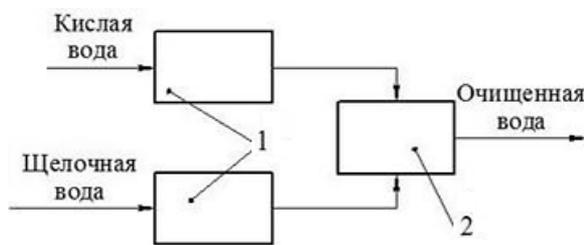


Рис. 28. Установка взаимной нейтрализации сточных вод: 1 – усреднители; 2 – камера реакции

предприятиях химической промышленности, на которых образуются сточные воды, содержащие кислоты и щелочи. Для проведения нейтрализации (рис. 28) кислые и щелочные сточные воды через усреднители равномерно подаются в камеру реакции,

представляющую собой резервуар, в котором происходит смешивание и нейтрализация потока.

2. Нейтрализация путем введения реагентов наиболее широко применяется для кислых сточных вод. Выбор реагента зависит от вида кислот (щелочей) и их концентрации, а также от растворимости солей, образующихся в результате химической реакции. Чаще всего для нейтрализации щелочей применяют растворы кислот, а для нейтрализации кислот – гашеную известь  $Ca(OH)_2$ , карбонаты кальция и магния ( $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ ), кальцинированную соду  $Na_2CO_3$ , каустическую соду  $NaOH$  и гидроксид аммония  $NH_3OH$ .

Применение реагентов, содержащих кальций, приводит к образованию гипса по реакции



Поэтому, чтобы исключить отложение гипса на стенках трубопроводов и их забивание, увеличивают скорость движения нейтрализованных вод и добавляют в них умягчители, например гексаметафосфат натрия  $(\text{NaPO}_3)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Для проведения нейтрализации (рис. 29) реагент готовят в виде раствора в специальной емкости и дозируют в нейтрализатор. Сточную воду равномерно подают в нейтрализатор при помощи усреднителя. Образующиеся соли тяжелых металлов осаждают в отстойнике.

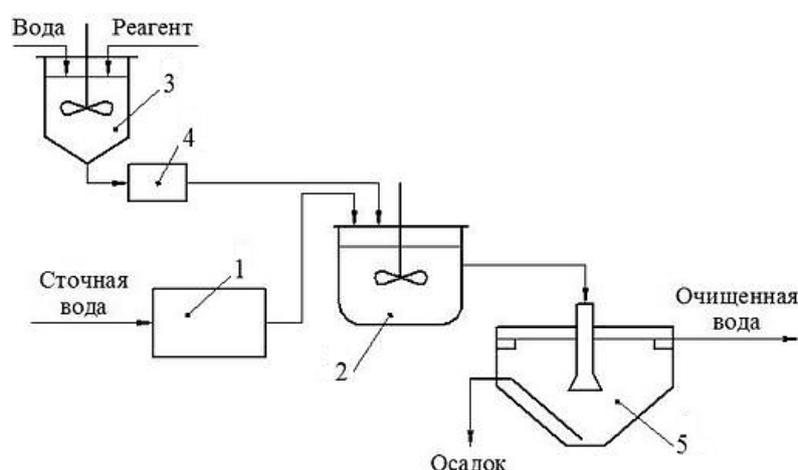


Рис. 29. Установка для реагентной нейтрализации сточных вод: 1 – усреднитель; 2 – нейтрализатор; 3 – емкость для приготовления раствора; 4 – дозатор; 5 – отстойник

3. Фильтрация через нейтрализующие материалы обычно применяется для нейтрализации кислых вод. Этот метод применяют только для нейтрализации кислот, образующих растворимые соли, чтобы исключить забивание фильтрующего слоя осадком солей. Применяемые аппараты, называемые фильтрами-нейтрализаторами (рис. 30), разделены на приемную камеру, выполняющую роль усреднителя, и фильтрующую камеру, в которую загружается слой зернистого материала, выполняющего роль нейтрализующего реагента.

В качестве реагента применяют различные карбонаты:  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (доломит),  $\text{CaCO}_3$  (известняк, мел, мрамор), магнезит  $\text{MgCO}_3$  и др.

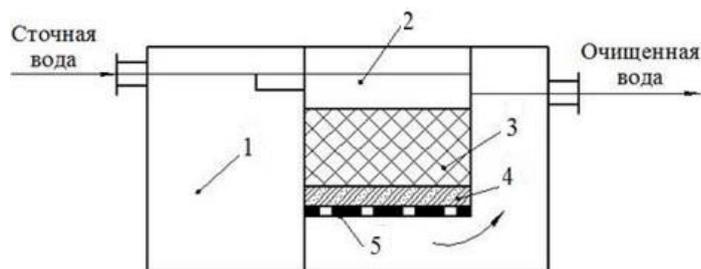


Рис. 30. Фильтр-нейтрализатор: 1 – приемная камера; 2 – фильтрующая камера; 3 – слой нейтрализующего материала; 4 – слой гравия; 5 – дренаж

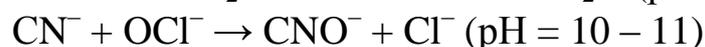
4. Нейтрализация дымовыми газами применяется в основном для нейтрализации щелочных вод. Этот метод заключается в хемосорбции кислых газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  щелочными сточными водами и позволяет одновременно проводить очистку газовых выбросов и сточных вод.

### 2.5.2. Установки для окисления

Окислительный метод очистки используют для обезвреживания токсичных примесей сточных вод или извлечения примесей, удаление которых другими способами нецелесообразно. Рассмотрим основные окислители и методы их применения.

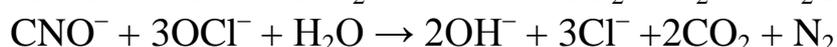
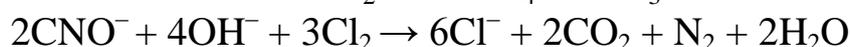
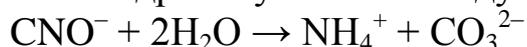
1. Окисление «активным» хлором осуществляют для очистки сточных вод от токсичных цианидов, а также от сероводорода, гидросульфита, сульфида, метилсернистых соединений, фенолов и других веществ. Для окисления «активным» хлором применяют хлор  $\text{Cl}_2$ , хлораты (например,  $\text{NaClO}_3$ ), гипохлориды (например,  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ) и диоксид хлора  $\text{ClO}_2$ .

Окисление ядовитых цианид-ионов  $\text{CN}^-$  проводят путем перевода их в нетоксичные цианат-ионы  $\text{CNO}^-$  по реакциям:



Проведение реакций в щелочной среде ( $\text{pH} \geq 9$ ) препятствует образованию высокотоксичных соединений прямого хлорирования (хлорциана  $\text{CNCl}$ , хлорфенолов  $\text{HO-C}_6\text{H}_{5-n}\text{Cl}_n$ , где  $n = 1 - 5$  и др.).

Цианат-ионы затем гидролизуются по следующим реакциям:

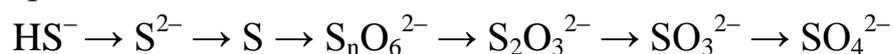


Возможен также перевод токсичных соединений в нетоксичный комплекс или в осадок (в виде нерастворимых цианидов) с последующим удалением его из сточных вод отстаиванием или фильтрованием.

В зависимости от агрегатного состояния вводимых в сточную воду хлора или хлорсодержащих реагентов определяется технология обработки сточных вод. Если реагент газообразный, то процесс окисления осуществляется в абсорберах, а если реагент находится в жидкой форме, то процесс окисления осуществляют на установке, аналогичной реагентной нейтрализации (см. рис. 29).

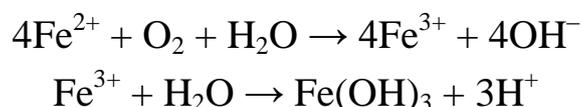
2. Окисление кислородом воздуха применяют для очистки сточных вод от сульфидов и гидросульфидов, а также для окисления соединений железа.

Процесс окисления гидросульфидной и сульфидной серы протекает через ряд стадий



При окислении гидросульфида  $\text{HS}^-$  и сульфида  $\text{S}^{2-}$  до тиосульфата  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  рН раствора повышается, при окислении гидросульфида до сульфида и сульфата  $\text{SO}_4^{2-}$  рН раствора понижается, а при окислении сульфида до сульфита  $\text{SO}_3^{2-}$  и сульфата активная реакция среды не изменяется. С повышением температуры и давления скорость и полнота реакции увеличиваются.

Реакция окисления железа в водном растворе выглядит следующим образом:



Рассмотрим установку для окисления сульфидов (рис. 31). Сточная вода из приемного резервуара нагревается водяным паром в теплообменнике и подается в верхнюю часть окислительной колонны, а воздух подается в нижнюю часть колонны. После реакции окисления воздух попадает в конденсатор, влага из которого направляется в приемный резервуар. Обработанные сточные воды охлаждаются в холодильнике и поступают на дальнейшую очистку.

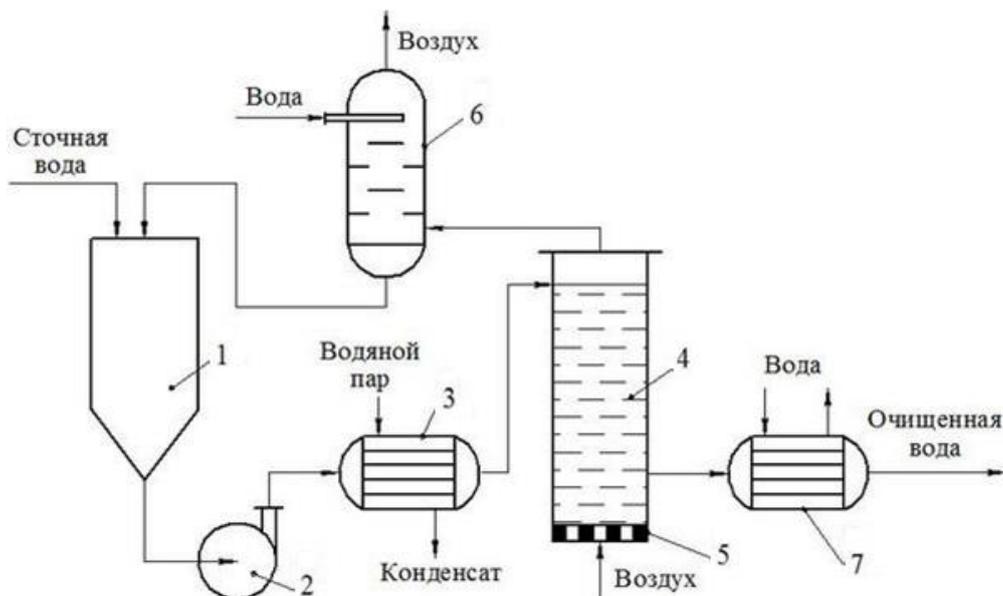
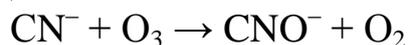


Рис. 31. Установка для окисления сульфидов кислородом воздуха: 1 – приемный резервуар; 2 – насос; 3 – теплообменник-подогреватель; 4 – окислительная колонна; 5 – распределительное устройство; 6 – полочный конденсатор; 7 – холодильник

3. Озонирование применяется для очистки сточных вод от фенолов, нефтепродуктов, сероводорода, соединений мышьяка, ПАВ, цианидов, красителей, ароматических углеводородов, пестицидов и других веществ.

Например, цианид-ионы окисляются озоном по реакции



Озон обладает наибольшей окислительной способностью и самопроизвольно диссоциирует, распадаясь на молекулу и атом кислорода. Растворимость озона в воде повышается с увеличением содержания, pH и температуры.

При выборе установки для озонирования учитывают скорость и полноту взаимодействия озона с примесями. Рассмотрим установку озонирования воды с делением потока (рис. 32), которая позволяет практически полностью использовать подаваемый озон.

Установка состоит из двух реакторов. В первый подаётся 80 % общего количества сточной воды, а оставшая часть – во второй. Озон получают из кислорода воздуха или технического кислорода в озонаторах под действием электрического разряда. Полученная озоноздушная, или озонкислородная, смесь проходит последовательно оба реактора и подаётся в нейтрализатор, в котором разбавляется воздухом или проходит термохимическую очистку.

При озонировании сточных вод также происходит дезодорация (устранение неприятных запахов), уничтожение бактерий (бактерицидное действие) и насыщение воды кислородом.

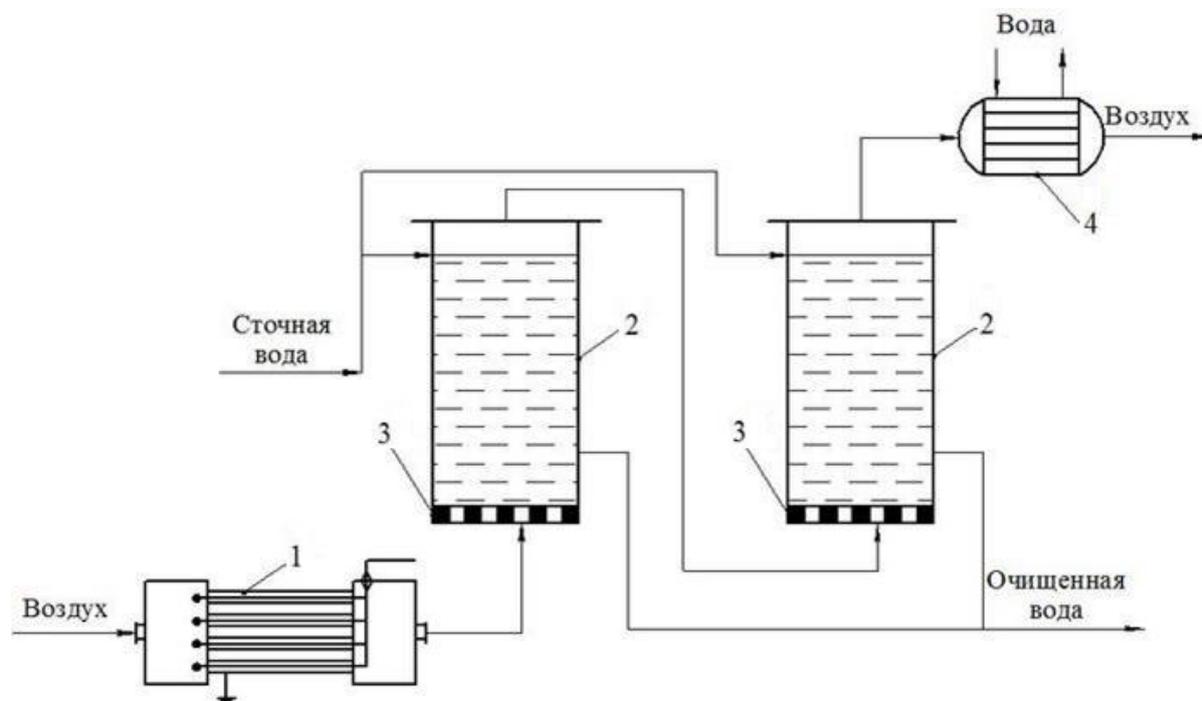


Рис. 32. Установка для озонирования с делением потока: 1 – горизонтальный трубчатый озонатор; 2 – контактная колонна; 3 – распределительное устройство; 4 – каталитический нейтрализатор с неподвижным слоем катализатора

## 2.6. Биохимическая очистка сточных вод

### 2.6.1. Общие сведения о биологической очистке

Биологическая очистка сточных вод основана на способности некоторых живых микроорганизмов (бактерий, простейших, водорослей, плесневых и дрожжевых грибков и др.) использовать органические и некоторые неорганические (сероводороды, сульфиды, аммиак, нитриты) примеси для своей жизнедеятельности.

В зависимости от типа микроорганизмов различают два метода биохимической очистки:

1. Аэробный метод – биохимическая очистка при помощи микроорганизмов, которые используют кислород в качестве окислителя. Этот метод применяется в качестве основного для очистки сточных вод.

При этом сообщество микроорганизмов (биоценоз) осуществляет процесс биологического окисления для своего питания (а) и образования новой биомассы (б) с применением ферментов (биологических катализаторов):

а) микроорганизмы +  $O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + N$  (азотсодержащие вещества) +  $P$  (фосфорсодержащие вещества) + биологически неразрушаемая часть клеточного вещества;

б) органические вещества +  $O_2 + N + P \rightarrow$  микроорганизмы +  $CO_2 + H_2O$  + биологически неокисляемые растворённые вещества.

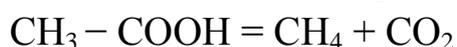
2. Анаэробный метод – биохимическая очистка при помощи микроорганизмов, которым не нужен кислород для своей жизнедеятельности. Этот метод применяется для предварительной очистки сточных вод с высоким содержанием органических примесей, а также для переработки избыточного активного ила, осадков из первичных отстойников и твердых отходов.

Различают факультативные анаэробные организмы (а), которые в отсутствие кислорода применяют в качестве окислителей азотсодержащие соединения ( $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ) и другие соединения ( $Fe^{3+}$ , диметилсульфоксид  $(CH_3)_2SO$  и фумараты  $C_4H_2MeO_4$ , где  $Me - Fe, 2Na$ ), а также облигатные анаэробные организмы (б), гибнущие в присутствии кислорода и использующие для своего дыхания сернистые соединения ( $S$ ,  $SO_4^{2-}$ ) и углекислый газ  $CO_2$ .

Для очистки сточных вод применяют в основном два анаэробных процесса:

1. Метановое брожение, состоящее из двух стадий. На первой стадии, называемой кислой, происходит разложение сложных органических веществ (белков, жиров и углеводов) в результате гидролиза в присутствии ферментов с образованием низших жирных кислот, уксусной кислоты  $CH_3COOH$ , спиртов  $ROH$ , аминокислот  $NH_2-CHR-COOH$ , аммиака  $NH_3$ , глицерина  $C_3H_5(OH)_3$ , ацетона  $C_3H_6O$ , сероводорода  $H_2S$ , оксидов углерода ( $CO$ ,  $CO_2$ ) и водорода  $H_2$ . На второй стадии (щелочной) под действием метанообразующих бактерий происходят процессы:

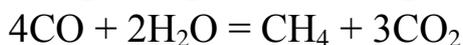
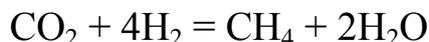
- брожения органических кислот:



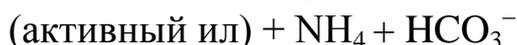
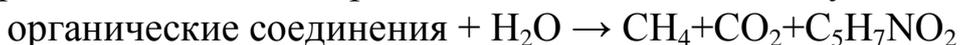
- брожения спиртов:



- восстановления оксидов углерода:



Процесс метанового брожения записывают в следующем виде:

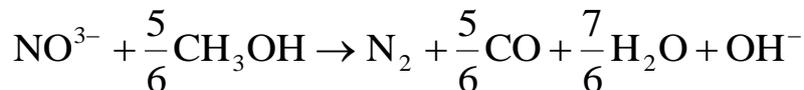


Этот процесс протекает медленнее аэробного разложения, характеризуется более низкой степенью очистки и малым приростом биомассы. При анаэробной очистке не разрушаются углеводороды и целлюлоза.

2. Анаэробная денитрификация, применяемая для восстановления нитратов и нитритов:



Например, реакция денитрификации при окислении метанола, добавляемого в сточную воду при недостатке органических веществ, выглядит следующим образом:



При анаэробном брожении также могут происходить нежелательные для процессов водоочистки реакции, приводящие к образованию загрязнителей и повреждению трубопроводов и аппаратов:

- восстановление сульфатов



- анаэробная коррозия железа



На эффективность биологической очистки оказывают влияние следующие факторы:

- условия жизнедеятельности – микроорганизмы активно развиваются только в оптимальных для себя условиях. Для большинства из них это температура в пределах 20 – 30 °С и рН воды от 5 до 9 (оптимально 6,5 – 7,5). Некоторые микроорганизмы способны существовать и в других условиях;

- состав сточных вод – микроорганизмы активно развиваются в воде, в которой поддерживается оптимальное для них соотношение

питательных веществ, кислорода и биогенных элементов (азота в качестве «строительного» материала клетки и фосфора как источника энергии) и отсутствуют токсичные для них вещества и ингибиторы реакций биологического окисления. Положительное действие оказывает присутствие веществ-активаторов Ca, Mg, Mn.

Сооружения для биохимической очистки разделяют на три группы:

1. Сооружения, в которых биоценоз (активная биомасса) находится во взвешенном состоянии и обитает в активном иле, состоящем из остатков отмерших микроорганизмов и субстрата (твердых неорганических коллоидных частиц, служащих средой обитания биоценоза). Качество активного ила определяется скоростью очистки и скоростью его осаждения. Чем лучше оседает ил, тем меньше он будет выноситься с потоком воды из сооружения. В зависимости от качества определяется необходимое для очистки количество активного ила.

2. Сооружения, в которых биоценоз закреплен в виде биопленки на неподвижном материале, по которому вода стекает в виде пленки. Число микроорганизмов в биопленке меньше, чем в активном иле.

3. Сооружения, в которых биомасса находится в активном иле и в биопленке.

Все сооружения для биохимической очистки разделяются на естественные и искусственные.

### ***2.6.2. Аэробные методы очистки***

К естественным сооружениям аэробной очистки относятся поля орошения и фильтрации и биологические пруды.

Поля орошения и фильтрации – специально подготовленные земельные участки, предназначенные для очистки сточных вод микроорганизмами, обитающими в почве. Поля орошения одновременно используются для агротехнических целей, поэтому их используют для очистки нетоксичных сточных вод в сухое время года и в период, когда не проводятся сельскохозяйственные работы. Эффективности очистки на полях способствует предварительное отстаивание и чередование стадий увлажнения и высушивания. Сточная вода с полей отводится через различные дренажные системы.

Биологические пруды – искусственно созданные водоемы, в которых очистка происходит за счёт процессов самоочищения. Пруды представляют собой систему нескольких параллельных линий из 3 – 5 последовательных секций (ступеней очистки) в виде прямоугольных резервуаров. Состав биоценоза биологических прудов изменяется по глубине: на поверхности обитают аэробные организмы, а в придонных слоях – анаэробные. Различают пруды с естественной и искусственной аэрацией.

Естественные сооружения применяются для доочистки сточных вод и не могут использоваться в холодное время года.

Среди искусственных сооружений аэробной очистки наиболее распространены аппараты, в которых биоценоз находится во взвешенном состоянии (активный ил). Такие аппараты называют аэротенками, или аэротанками (от англ. *tank* – резервуар), и изготавливают преимущественно в виде открытых резервуаров прямоугольной (реже круглой) формы.

По схеме движения потоков различают три типа аэротенков (рис. 33):

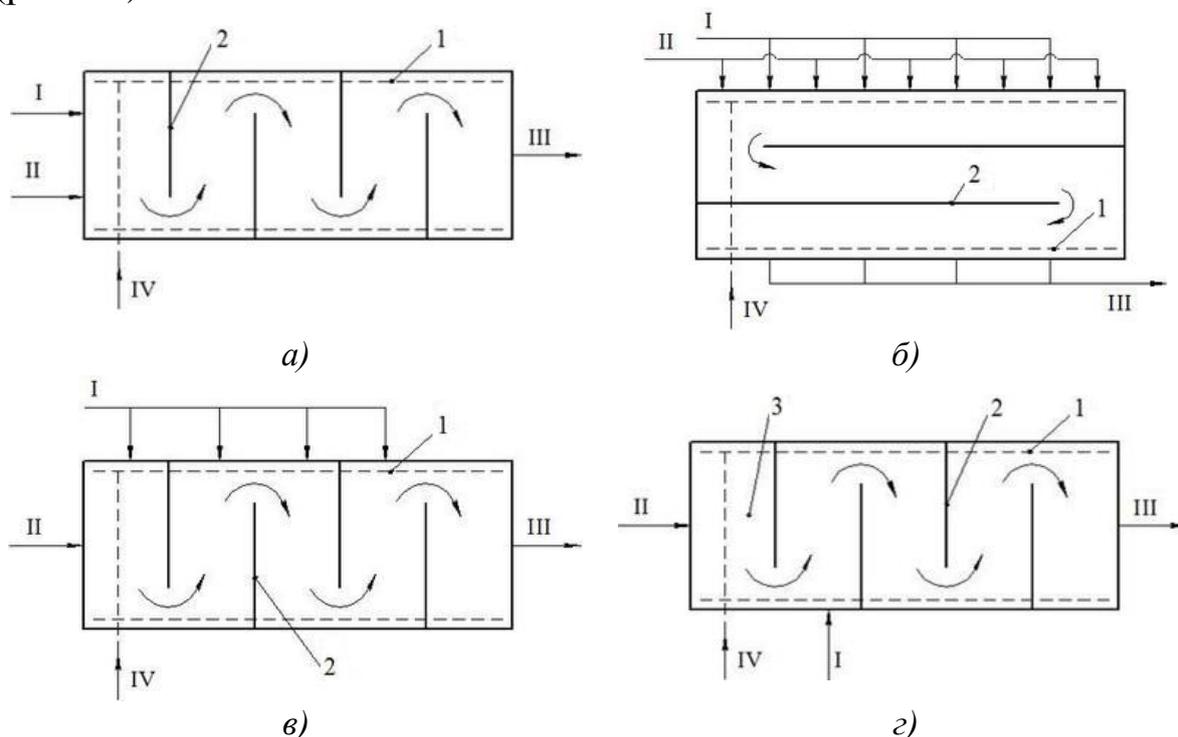


Рис. 33. Схемы аэротенков: а – аэротенк-вытеснитель; б – аэротенк-смеситель; в – аэротенк с рассредоточенной подачей воды; г – аэротенк-вытеснитель с регенерацией активного ила; I – подача сточной воды; II – подача активного ила; III – отвод иловой смеси; IV – подача воздуха; 1 – система аэрации; 2 – перегородка; 3 – канал для регенерации активного ила

1. Аэротенк-вытеснитель (рис. 33, а), в который вода и активный ил подаются через торцевую стенку аппарата и при смешивании образуют иловую смесь, движущуюся вдоль аппарата.

2. Аэротенк-смеситель (рис. 33, б), в него вода и активный ил подаются по всей длине одной боковой стенки, а полученная иловая смесь выводится через другую боковую стенку.

3. Аэротенк с рассредоточенной подачей воды (рис. 33, в), куда активный ил подается через торцевую стенку, а поток воды вводится через несколько точек вдоль боковой стенки, последняя из которых находится на достаточном для очистки расстоянии от точки вывода из аппарата иловой смеси, находящейся в торцевой стенке в конце аппарата. Эти аппараты также могут быть разделены на каналы.

Все типы аэротенков часто разделяют на каналы продольными перегородками (см. рис. 33) или на секции поперечными перегородками для увеличения длины пути потока иловой смеси. Иловую смесь по всей длине аппарата насыщают воздухом при помощи различных систем аэрации: пневматических, используя пористые материалы, механических при помощи импеллеров, эжекторных, эрлифтных и других (см. способы получения пузырьков газа при флотации п. 2.4). Активный ил, который выносится из аппарата, отделяют от очищенной воды во вторичных отстойниках и возвращают в аэротенк. Если активный ил после разделения содержит примеси, то перед смешиванием со сточной водой он проходит регенерацию, которая заключается в его аэрации без подвода источников питания биоценоза. Регенерацию проводят в отдельных аппаратах (регенераторах), по конструкции аналогичных аэротенкам, или выделяют для этого часть объема аэротенка, отдавая точку подачи сточной воды (рис. 33, г).

Существуют два типа модификации аэротенков.

Окситенк (рис. 34) – герметизированный резервуар круглой формы, в который вместо воздуха подаётся технический кислород. Применение кислорода позволяет интенсифицировать процессы окисления в аппарате. Окситенк разделён на две части поперечной цилиндрической перегородкой. В одной части находится зона аэрации, в другой – зона илоотделения, представляющая собой вторичный отстойник.

Биотенк – аэротенк, в котором часть биомассы закреплена (иммобилизована) на каркасах-носителях, представляющих собой рамы с натянутыми на них полимерными сетками. Каркасы-носители устанавливаются поперек движения потоков в биотенках. Иногда в качестве носителей применяют поролон в виде мелких кусков неправильной формы или так называемые стеклоерши, на которых образуется биопленка. Уносу носителей из биотенка препятствует сетка, устанавливаемая на выходе из аппарата.

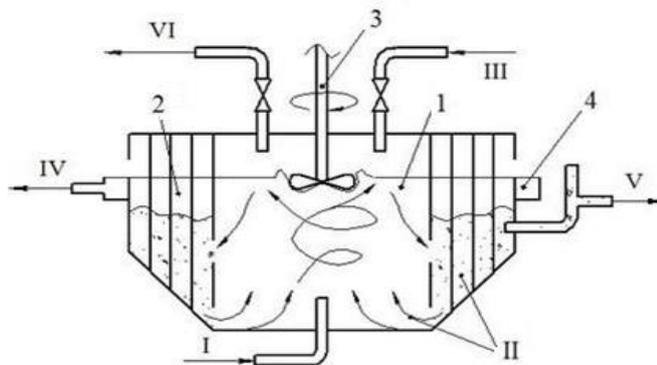


Рис. 34. Окситенк: I – подача сточной воды; II – активный ил; III – подача кислорода; IV – отвод очищенной воды; V – отвод избыточного ила; VI – продувка; 1 – зона аэрации; 2 – зона илоотделения; 3 – механический аэратор; 4 – кольцевой желоб

Аппараты, в которых весь биоценоз, закреплен на неподвижном слое загрузочного материала, называют биофильтрами. В качестве загрузочного материала применяют керамику, щебень, гравий, керамзит, металлический или полимерный материал с высокой пористостью. Биофильтр (рис. 35) представляет собой вертикальный аппарат открытого типа, сточная вода в котором разбрызгивается, насыщаясь кислородом, и стекает струйками по слою загрузочного материала. Интенсивность процессов окисления повышается за счёт подачи сжатого воздуха в противоположном потоку воды направлении. К недостаткам биофильтров относятся заиливание загрузочного материала при попадании взвешенных частиц и невозможность рециркуляции биоценоза, вынесенного из аппарата с потоком воды.

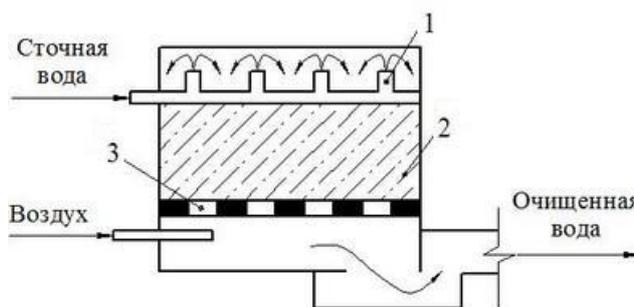


Рис. 35. Биофильтр: 1 – водораспределительное устройство; 2 – слой загрузочного материала; 3 – опорная решетка

### 2.6.3. Анаэробные методы очистки

К естественным сооружениям для анаэробной очистки относятся анаэробные пруды (лагуны), в которых от аэробных биологических прудов преобладают факультативные анаэробные организмы. Эти сооружения применяют для разрушения концентрированных жидких, полужидких и твердых отходов.

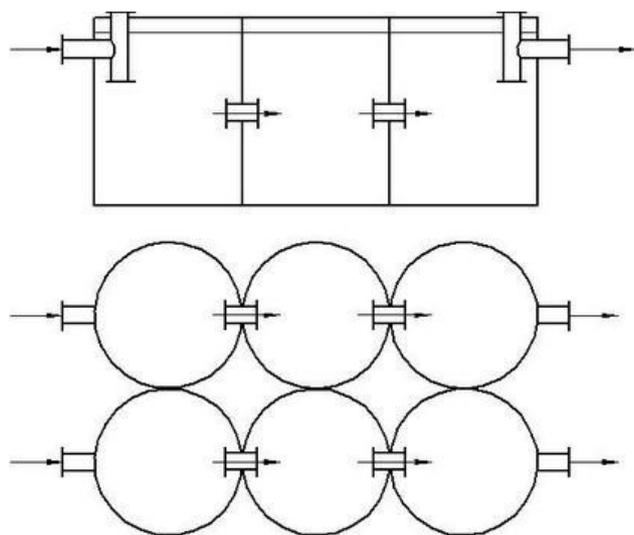


Рис. 36. Септик-танк

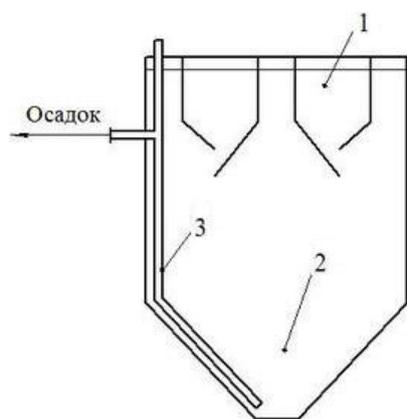


Рис. 37. Двухъярусный отстойник: 1 – осадочные желоба; 2 – септическая камера; 3 – трубопровод для отвода осадка

Среди искусственных сооружений анаэробной очистки наибольшей простотой конструкции отличаются септик-тенки (септик-танки или септики), представляющие собой отстойники, в которых осевший на дно осадок со временем уплотняется, загнивает и в нём происходят процессы брожения. Септик-тенки часто разделяют на камеры (рис. 36), в первой из которых происходит осаждение песка, крупнодисперсных частиц и всплываю-

щих примесей, а также их анаэробное брожение, во второй – осаждение и анаэробное брожение взвешенных частиц, а в третьей – осаждение взвешенных частиц активного ила (осветление). После осветления сточная вода обычно подаётся на доочистку. Септик-тенки отличаются невысокой производительностью, большой длительностью сбраживания и тем, что частички осадка вместе с пузырьками биогаза поднимаются, образуя плавающий слой («корку»). Для того чтобы «корка не забивала» трубы, выпуск и выпуск воды проводят при помощи тройников.

Более высокой производительностью отличаются двухъярусные отстойники (рис. 37), представляющие собой резервуары прямоугольной в плане формы, в верхней части которых проходят осадочные же-

лоба. Выпавший осадок из желобов попадает в иловую (септическую) камеру, где происходят процессы анаэробной очистки. Нижние грани осадочных желобов перекрывают друг друга так, чтобы продукты гниения не загрязняли поток воды.

Разновидностью септикотенков являются осветлители-перегниватели, рассмотренные ранее.

Более распространенными сооружениями анаэробной очистки являются метантенки (метантанки, или биореакторы), представляющие собой герметичные резервуары преимущественно круглой формы (рис. 38), в которых в отличие от септикотенков осуществляется перемешивание и обогрев до 35 – 38 °С для интенсификации процессов брожения, а выделяющийся газ собирают и утилизируют.

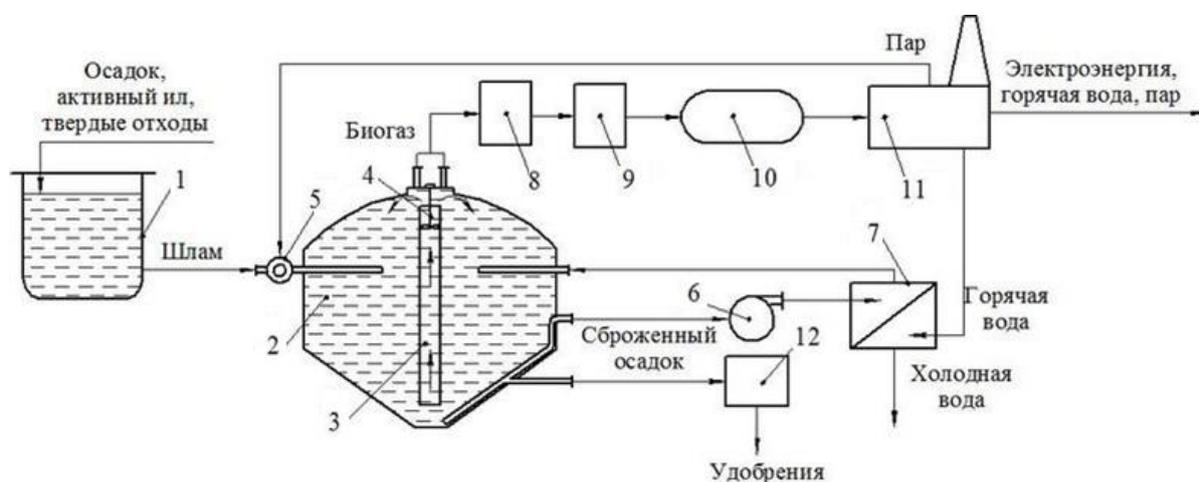


Рис. 38. Установка для анаэробного сбраживания: 1 – шламоприемник; 2 – метантенк; 3 – циркуляционная труба; 4 – пропеллерная мешалка; 5 – паровой инжектор; 6 – циркуляционный насос; 7 – теплообменник «осадок – вода»; 8 – очистка биогаза; 9 – компрессор; 10 – газгольдер; 11 – котельная или ТЭС; 12 – прессование и сушка сброженного осадка

Загрузка твердых отходов или осадка сточных вод проводится через шламоприемник при помощи парового инжектора, который проводит обогрев подаваемого шлама и перемешивание в горизонтальной плоскости аппарата. Перемешивание также осуществляется за счёт поднимающихся пузырьков образующегося биогаза, циркуляции части осадка при помощи насоса и за счёт потоков, создаваемых циркуляционной трубой и мешалкой. Температура внутри метантенка поддерживается подачей пара в инжектор и путем нагрева циркули-

рующего осадка в теплообменнике. Собранный биогаз направляется на очистку и при помощи компрессора подаётся на хранение в газгольдер (специальный резервуар), из которого по мере необходимости направляется на теплоэлектростанцию (ТЭС) или в котельную. В большинстве метантенков загрузка и выгрузка осадка проводятся в непрерывном режиме, а для снижения потерь тепла применяют теплоизоляцию корпуса специальными материалами. Для повышения эффективности сбраживания применяют ступенчатые установки из нескольких метантенков.

К аппаратам анаэробной очистки также относятся анаэробные биофильтры, которые в отличие от аэробных выполняют герметичными, а поток воды в них проходит через слой загрузочного материала снизу вверх. Анаэробные биофильтры иногда устанавливают в третьей секции септиктенков.

Все искусственные аппараты анаэробной очистки часто зарывают в грунт для уменьшения потерь тепла.

## **2.7. Мембранные процессы и аппараты**

### ***2.7.1. Основы мембранных процессов***

#### *Основные понятия и определения*

Мембранные процессы широко применяют для тонкой очистки и доочистки газовых и жидких промышленных отходов, в основном для доочистки сточных вод. Эти процессы заключаются в разделении потока, содержащего примеси, на два потока при помощи твердой или жидкой перегородки – мембраны. Разделение исходной смеси, называемой проходящим потоком, происходит за счёт избирательной проницаемости мембраны для разных компонентов, зависящей от их скорости диффузии через перегородку. В результате через перегородку проходит смесь, которая называется фильтратом, или пермеатом, и содержит минимальное количество отделяемых компонентов. Остальная часть потока называется концентратом, или ретентатом (ретантом), и содержит в основном отделяемые компоненты.

Эффективность мембранных процессов характеризуется следующими параметрами.

Удельная производительность (проницаемость) – количество пермеата, получаемого с единицы рабочей поверхности мембраны в единицу времени

$$g_{\text{уд}} = \frac{G}{F\tau},$$

где  $G$  – количество пермеата, м<sup>3</sup>, кг или моль;  $F$  – площадь рабочей поверхности мембраны, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – время проведения процесса, с.

Селективность по отношению к отделяемому компоненту, характеризуемая коэффициентом задержки вещества,

$$\varphi = \frac{x_{\text{и}} - x_{\text{к}}}{x_{\text{и}}} 100 \% \quad \text{или} \quad \varphi = \frac{x_{\text{и}} - y}{x_{\text{и}}} 100 \% ,$$

где  $x_{\text{и}}$ ,  $x_{\text{к}}$ ,  $y$  – концентрация компонента соответственно в исходной смеси, концентрате и пермеате.

На эффективность мембранного процесса также оказывают влияние пористость и размер пор применяемой мембраны.

### *Классификация мембранных процессов*

В зависимости от вида движущей силы различают следующие мембранные процессы:

1. Диффузионно-мембранные процессы – процессы, в которых движущей силой является разность концентраций. Интенсивность этих процессов повышается с увеличением температуры. Различают мембранное газоразделение – процесс разделения газовых смесей или их обогащение одним из компонентов, основанный на различных скоростях диффузии молекул через пористые и непористые мембраны.

Диализ – процесс разделения жидких смесей, основанный на разной скорости диффузии веществ через мембрану, разделяющую концентрированный и разбавленный растворы.

Испарение через мембрану (первапорация) – процесс разделения жидких смесей, основанный на различных скоростях диффузии компонентов через непористые мембраны. При этом с одной стороны мембраны находится жидкость, а с другой – пары пермеата. Процесс заключается в сорбции компонентов мембраной диффузии этих компонентов через мембрану и их десорбции в паровую фазу. Пары пермеата отводятся и конденсируются. Для поддержания процесса проводят продувку воздухом или газом со стороны подачи жидкости или создают вакуум со стороны отвода пермеата.

2. Баромембранные процессы – процессы разделения жидких смесей, в которых движущей силой является разность давлений. Различают осмос – диффузионный процесс (рис. 39, а), происходящий под давлением ниже осмотического, то есть ниже давления, при котором устанавливается равновесие между концентрированным и разбавленным растворами (рис. 39, б). При этом через мембрану переходит только растворитель (вода).

Обратный осмос (гиперфльтрация) – диффузионный процесс (рис. 39, в), происходящий под давлением, превышающим осмотическое.

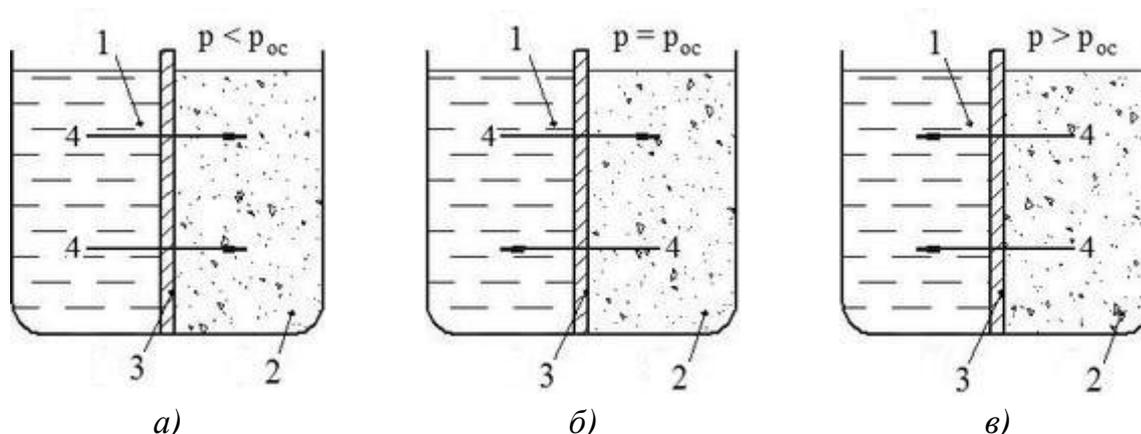


Рис. 39. Осмотические процессы: а – осмос; б – равновесие; в – обратный осмос; 1 – разбавленный раствор; 2 – концентрированный раствор; 3 – мембрана; 4 – растворитель

При этом происходит перенос вещества в направлении, противоположном переходу при осмосе. Движущую силу обратного осмоса определяют по уравнению

$$\Delta p = p - (p_{ос.1} - p_{ос.2}),$$

где  $p$  – избыточное давление над исходным раствором;  $p_{ос.1}$  – осмотическое давление исходного раствора;  $p_{ос.2}$  – осмотическое давление пермеата, учитываемое при переходе части растворенного вещества через мембрану.

Величину осмотического давления можно приближенно определить по формуле Вант-Гоффа

$$p_{ос} = xRT = \frac{m}{MV} RT,$$

где  $x$  – концентрация растворенного вещества в растворе, моль/м<sup>3</sup>;  $m$  – масса растворенного вещества, г;  $M$  – молярная масса растворенного вещества, г/моль;  $V$  – объем раствора, м<sup>3</sup>;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(К·моль);  $T$  – температура раствора, К.

Ультрафильтрация – диффузионный процесс разделения, фракционирования и концентрирования жидких растворов через мембраны под действием разности давлений. При этом через мембрану в основном проходят молекулы компонентов с низкой молекулярной массой.

Микрофильтрация (мембранная фильтрация) – процесс осаждения взвешенных частиц (в том числе коллоидных) на мембране при прохождении через нее потока жидкости под действием разности давлений.

3. Электромембранные процессы – процессы, в которых движущей силой является разность электрических потенциалов. При этом величина наложенной на мембрану разности потенциалов позволяет управлять потоками переносимых компонентов. В этих процессах применяют мембраны, проницаемые для всех компонентов, для отделения электролитов от неэлектролитов или ионообменные мембраны, селективные только для катионов или анионов. Различают электродиализ, электролиз и электроосмос.

4. Термомембранные процессы – процессы разделения жидких смесей, основанные на разности температур по толщине пористой мембраны. Для проведения этого процесса два раствора разделяют пористой мембраной таким образом, чтобы жидкость не смачивала стенки пор мембраны (гидрофобные мембраны). Испаряющийся с поверхности нагретого раствора пар проходит через поры мембраны и конденсируется на поверхности холодного раствора. В настоящее время наибольшее распространение получила только мембранная дистилляция.

В технологии обработки газообразных и жидких отходов наиболее широко применяют обратный осмос для отделения от воды неорганических загрязнителей и ультрафильтрацию для отделения органических загрязнителей.

### *Классификация мембран*

Наиболее простой является классификация всех мембран на природные (клеточные и биомолекулярные мембраны) и синтетические, которые разделяют на органические и неорганические.

По структуре мембраны подразделяют на твердые и жидкие. В зависимости от структуры твердые мембраны классифицируют по двум признакам:

1. По наличию пор:

а) пористые мембраны – микропористые материалы, широко применяемые в процессах обратного осмоса, микро- и ультрафильтрации, реже – для разделения газов. В зависимости от характера пор различают:

- мембраны с анизотропной структурой, которые состоят из поверхностного тонкопористого слоя (называемого также активным, или селективным) толщиной 0,25 – 0,5 мкм, располагаемого со стороны разделяемой смеси и представляющего собой барьер для отделяемых частиц, и крупнопористого (дренажного) слоя толщиной 100 – 200 мкм, который служит подложкой для активного слоя и повышает механическую прочность мембраны. Такие мембраны отличаются высокой производительностью и медленной закупоркой пор, а срок их службы определяется химической стойкостью в перерабатываемых средах;

- мембраны с изотропной структурой обладают сходными по размерам порами по всему объему, а их производительность быстро снижается из-за закупоривания пор;

б) непористые (диффузионные) мембраны – материалы в виде квазигомогенных гелей, то есть структурированных систем, состоящих из трехмерного неоднородного полимерного каркаса, сообщающего системе свойства твердого тела, и низкомолекулярной дисперсионной среды (растворителя – вода, спирты, углеводороды). Эти мембраны широко применяют в виде тонких пленок для разделения газов и жидких смесей путем испарения через мембрану, то есть для разделения смесей, компоненты которых различаются размером и формой молекул.

## 2. По характеру каркаса.

Уплотняющиеся (полимерные) мембраны – эластичные мембраны, которые под воздействием давления или других факторов уплотняются. Эти мембраны обычно изготавливают из лиофильных полимерных материалов, которые обладают сильным межмолекулярным притяжением с контактирующими жидкостями. Выделяют две группы таких мембран:

- мембраны с анизотропной структурой, которые изготавливают в виде листов (пленок) или полых волокон на основе целлюлозы с добавлением веществ, содержащих гидрофильные группы;

- мембраны с изотропной структурой получают путем облучения тонких полимерных пленок заряженными частицами или электромагнитным излучением с последующим травлением химическими реагентами. Поэтому их называют ядерными мембранами или нуклеопорами. Преимуществами этих мембран являются возможность получения точного диаметра и количества пор, а также применение химически и биологически стойких материалов.

Мембраны с жесткой структурой, которые разделяют на следующие группы:

а) металлические мембраны, отличающиеся однородностью структуры и стойкостью в различных средах. Эти мембраны делятся на две группы:

- пористые, получаемые спеканием металлических порошков (сталь, титан Ti и титановые сплавы) или выщелачиванием части сплава;

- непористые, изготавливаемые в виде тонких пластин из палладия Pd и его сплавов;

б) керамические мембраны, которые изготавливают в виде листов или прутков с шестигранным поперечным сечением. Внутри прутка делают продольные отверстия для увеличения рабочей поверхности мембраны. На поверхность прутка и стенки отверстий наносят активные слои на основе оксидов алюминия Al, титана Ti и др. Эти мембраны можно использовать для разделения агрессивных сред, в том числе при повышенных температурах;

в) мембраны из пористого стекла, отличающиеся высокой химической стойкостью, изготавливают в виде пластин, пленок, трубок, капилляров и полого волокна из боросиликатных стекол;

г) композитные мембраны, которые различают в зависимости от способа получения:

- пропитанные, состоящие из металлической основы, на поверхности пор которой получают нерастворимый осадок в результате взаимодействия с растворами солей;
- напыленные, представляющие собой материал с анизотропной структурой с активным слоем полимера или металла. Например, на металлические мембраны часто напыляют слой из никеля Ni, цинка Zn, меди Cu и кобальта Co;
- динамические, состоящие из крупнопористой основы, на поверхности которой сорбируются частицы разделяемого раствора и образуют активный слой. Эти мембраны отличаются простотой конструкции, высокой производительностью и возможностью регулировать толщину активного слоя в процессе эксплуатации.

К композитным мембранам также относятся ионогенные мембраны, изготавливаемые из ионогенных полимеров, содержащих фиксированные карбоксильные и сульфогруппы (катионообменные мембраны) или аминогруппы (анионообменные). Заряд фиксированных ионов нейтрализован зарядом подвижных ионов. Селективные ионы могут внедряться в матрицу ионообменной мембраны и замещать первоначально присутствующие в ней подвижные ионы. Проникновению в мембрану ионов с другим знаком заряда препятствуют силы отталкивания их фиксированными в матрице мембраны ионами.

В последнее время также получили распространение биомембраны – мембраны, устанавливаемые на выходе из сооружений биохимической очистки для улавливания активного ила.

Жидкие мембраны наиболее широко применяют при диализе, но могут использоваться и для разделения газовых смесей. В зависимости от способа формирования эти мембраны разделяют на группы:

- свободные мембраны – устойчивые слои жидкости внутри аппарата или трубопровода, а также пленки, закрепленные в отверстиях стенки аппарата или сетки сепаратора;
- импрегнированные (пропитанные) мембраны – полимерные пленки или волокна, пропитанные жидкостью, а также жидкость, помещенная между двумя параллельными пленками;
- эмульсионные мембраны – жидкости, образующие поверхностно-активные слои на поверхности капель диспергированного компонента эмульсии (например, в системах вода – масло – вода). Эти мембраны широко применяются при проведении экстракции.

### Физическая сущность процесса

Процесс переноса вещества через полупроницаемую мембрану (рис. 40) начинается с молекулярной или конвективной диффузии ионов из объема исходного раствора к мембране под действием движущей силы. В результате прохождения растворителя (воды) и низкоселективных веществ (не задерживаемых мембраной) через мембрану около ее поверхности образуется пограничный слой толщиной  $\delta_n$ , в котором по мере проведения процесса повышается концентрация высокоселективных веществ, задерживаемых мембраной. Повышение концентрации происходит до тех пор, пока не установится динамическое равновесие, при котором количество вещества, переходящего из пограничного слоя обратно в раствор, будет равно количеству вещества, поступающего из раствора к мембране.

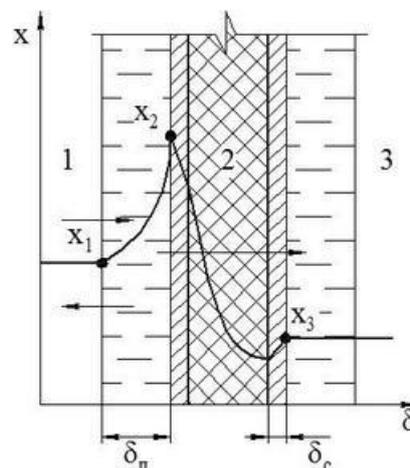


Рис. 40. Схема переноса вещества через мембрану: 1 – исходный раствор; 2 – мембрана; 3 – пермеат

Отношение концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны  $x_2$  к его концентрации в разделяемом растворе  $x_1$  называют концентрационной поляризацией  $КП = \frac{x_2}{x_1}$ .

Концентрационная поляризация повышает осмотическое давление у поверхности и снижает движущую силу мембранного процесса, а также способствует выпадению осадка из труднорастворимых веществ и гелеобразованию высокомолекулярных соединений на поверхности мембраны.

На перенос разделяемых веществ через мембрану большое влияние оказывают структурные свойства растворителя (воды) и лиофильность материала мембраны. По капиллярно-фильтрационной модели селективной проницаемости (рис. 41) в результате лиофильного взаимодействия на поверхности и внутри пор мембраны образуется слой связанной воды толщиной  $\delta_c$ , в котором изменяются свойства раствора (например, повышаются вязкость и диэлектрическая проницаемость) и который определяет селективность мембраны.

Связанная вода имеет пониженную растворяющую способность, поэтому практически не пропускает ионы или молекулы из раствора.

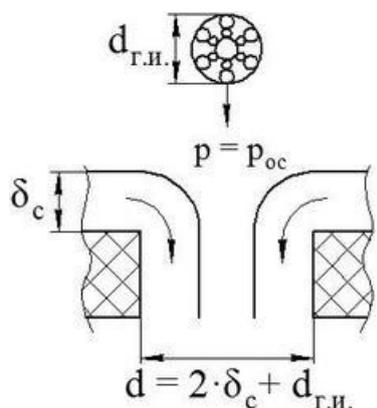


Рис. 41. К объяснению механизма полупроницаемости мембран

Ионы в растворе находятся в гидратированном состоянии, то есть вокруг них образованы оболочки из молекул воды. Эти оболочки возникают, так как молекулы воды представляют собой диполи, в которых разнесены положительный и отрицательный заряды.

Таким образом, через поры мембраны проникают только вода и гидратированные ионы диаметром  $d_{г.и.}$ , соответствующим условию

$$d_{г.и.} \leq d - 2 \cdot \delta_c,$$

где  $d$  – диаметр поры мембраны.

Следовательно, селективность мембраны повышается с ростом толщины слоя связанной воды и размеров гидратированных ионов. Таким образом, обратный осмос заключается в отводе из раствора воды, наименее прочно связанной с поверхностью мембраны и ионами растворенных веществ под действием приложенного давления. В случае обратного осмоса влияние на селективность процесса оказывает теплота (энергия) гидратации ионов – чем выше эта характеристика, тем медленнее происходит диффузия ионов через активный слой мембраны. Движение гидратированных ионов внутри мембраны и в объем пермеата происходит за счёт молекулярной и конвективной диффузий.

Разделение газовых сред при помощи пористых мембран происходит вследствие кнудсеновской диффузии, для проведения которой необходимо, чтобы длина свободного пробега молекул (расстояние между столкновениями молекул друг с другом) была больше диаметра пор мембраны.

В случае применения непористых мембран происходит сначала адсорбция газа на поверхности мембраны, затем растворение газа в дисперсионной среде мембраны, диффузия газа внутри «пустот» между цепочками полимерных молекул на противоположную сторону мембраны и десорбция ионов в объем пермеата. Селективность этого процесса зависит от неодинаковой растворимости и на различии коэффициентов диффузии разделяемых компонентов в дисперсионной

среде мембраны. В ряде случаев перенос газа через мембрану происходит в результате химических реакций газа с материалом мембраны и перенос образующихся веществ через мембрану.

Таким образом, в любом мембранном процессе мембрана должна обладать селективной сорбцией по отношению к проникающему компоненту, то есть чем лучше компонент сорбируется мембраной и чем быстрее происходит его диффузия через мембрану, тем выше будет концентрация этого компонента в пермеате.

### *Факторы, влияющие на мембранные процессы*

Кроме рассмотренных выше структуры мембраны и концентрационной поляризации, на селективную проницаемость мембран оказывают влияние следующие факторы:

1. Рабочее давление раствора: увеличение давления повышает производительность мембраны, но в случае применения полимерных мембран вызывает их уплотнение с образованием остаточных деформаций и повышением селективности.

2. Температура исходного раствора: изменение температуры можно применять для дополнительной селективности процесса, так как скорость течения разных компонентов через мембрану меняется с изменением температуры. Вода с повышением температуры начинает двигаться быстрее за счёт снижения вязкости, что повышает производительность мембраны и снижает влияние концентрационной поляризации. В случае разделения неорганических веществ эффективно повышение температуры до 50 °С (при более высоких температурах проницаемость мембраны уменьшается), а в случае разделения органических веществ увеличивается селективность за счёт образования молекулярных комплексов из органических молекул в результате их столкновений.

3. Гидродинамические условия: производительность и селективность мембраны повышаются в результате повышения скорости потока, турбулизации потока за счет установки вставок (сеток, гофрированных или перфорированных листов и др.) и перемешивания потока. Турбулизация и перемешивание потока также снижают влияние концентрационной поляризации и способствуют выравниванию концентраций в потоке.

4. Природа растворенных веществ: неорганические вещества задерживаются мембраной лучше, чем органические; вещества с большей молекулярной массой задерживаются лучше, чем вещества с меньшей молекулярной массой; в многокомпонентных растворах необходимо учитывать взаимное влияние компонентов смеси.

5. Концентрация растворенных веществ: с увеличением концентрации исходного раствора повышаются его осмотическое давление и вязкость, что снижает производительность и селективность мембраны. Поэтому необходимо правильно выбирать интервал рабочих концентраций для каждой мембраны.

6. Показатель pH среды: pH влияет на толщину граничных слоев жидкости и определяет селективные свойства мембраны. Особенно сильно влияние pH на проницаемость белков через мембрану.

7. Наличие электрических и магнитных полей, влияние которых определяется типом разделяемой системы, структурой мембраны, видом подводимого поля и другими факторами.

### *Регенерация мембран*

С течением времени поверхность мембран загрязняется в результате явлений, связанных с концентрационной поляризацией (выпадения осадка и т. д.) и появлением осадка из взвешенных частиц. Для снижения загрязнения поверхности мембран проводят предварительную водоподготовку (отстаивание, фильтрование и др.). Для очистки поверхности (регенерации) мембран применяют следующие способы:

- механическую очистку – оттирание поверхности мембраны материалами, не обладающими абразивными свойствами (например, губкой);
- гидродинамическую очистку – воздействие на поверхность мембраны пульсаций разделяемой смеси или промывной жидкости (воды) и турбулизация потока; промывка поверхности эмульсией (обычно смесью воды и воздуха); обратная продувка мембран (в основном микрофильтров) сжатым воздухом; обратный поток смеси или резкое снижение давления в системе (загрязнения отслаиваются от перегородки и вымываются потоком воды);
- физическую очистку – воздействие на мембраны электрических, магнитных или ультразвуковых полей;
- химическую очистку – промывка поверхности мембран растворами кислот, щелочей, йода и другими реагентами.

## ***2.7.2. Мембранные аппараты***

### *Классификация мембранных аппаратов*

В мембранных аппаратах должны соблюдаться условия для обеспечения наибольшей эффективности процесса: большая рабочая поверхность мембран в единице объема аппарата; равномерное распределение разделяемого потока над мембраной при его течении; высокая скорость потока для снижения влияния концентрационной поляризации; минимальный перепад давлений (потеря напора) до и после мембраны. При конструировании этих аппаратов также необходимо учитывать такие требования, как доступность сборки и монтажа; легкость процесса регенерации мембраны; обеспечение механической прочности; герметичность и др.

Виды мембранных процессов различаются по условиям проведения и механизмам разделения растворов, поэтому для каждого вида предназначены аппараты определённой конструкции и принципа действия. Эти аппараты могут быть корпусными и бескорпусными. По положению мембранных элементов их делят на горизонтальные и вертикальные, а по условиям демонтажа – на разборные и неразборные.

В зависимости от конструкции аппаратов и схемы установок аппараты могут работать в двух режимах:

- идеального вытеснения – режим, при котором движущая сила в аппарате плавно изменяется по длине от начальной до конечной, а последующие объемы вещества, проходящие через аппарат, не смешиваются с предыдущими и полностью вытесняются;
- идеального смешения – режим, при котором предыдущие и последующие объемы вещества, проходящие через аппарат, полностью перемешиваются, а движущая сила во всем объеме аппарата одинакова и равна конечной.

Аппараты для проведения баромембранных процессов подразделяют на четыре типа в зависимости от способа укладки мембран: аппараты с плоскими мембранными элементами (плоскокамерные, или плоскорамные аппараты), аппараты с трубчатыми мембранными элементами, аппараты с мембранными элементами рулонного типа (спиральные аппараты) и аппараты с мембранами в виде полых волокон. Во всех этих аппаратах могут применяться как уплотняющиеся (полимерные) мембраны, так и мембраны с жесткой структурой.

Для обратного осмоса, как правило, применяют аппараты с плоскокамерными, трубчатыми и рулонными элементами, для ультра-

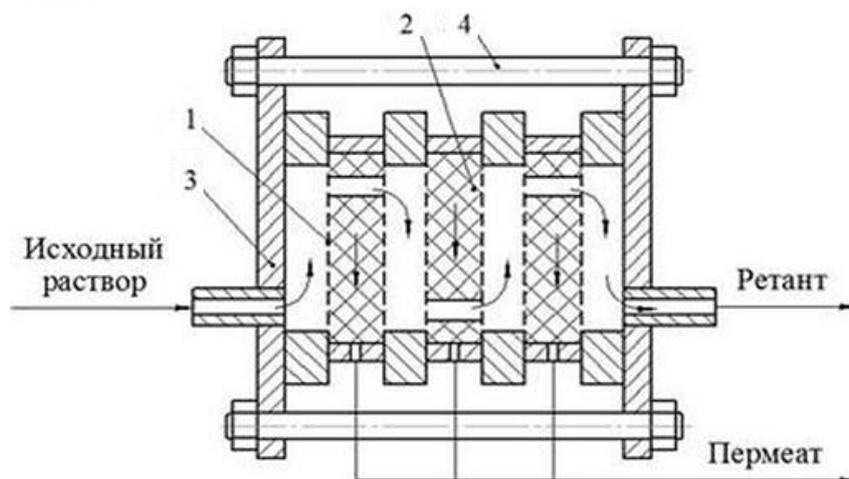
фильтрации – с плоскокамерными и трубчатыми, а для микрофильтрации – с плоскокамерными и трубчатыми элементами, а также фильтры патронного типа.

Для электромембранных процессов применяют аппараты с плоскокамерными элементами и аппараты с полыми волокнами, снабженные подводкой электропитания, а также электродиализаторы, для мембранного газоразделения – аппараты с рулонными, плоскокамерными и трубчатыми элементами, для диализа – в основном аппараты с плоскокамерными элементами, а для испарения через мембрану – те же аппараты, что и для баромембранных процессов, но снабженные системами подогрева, вакуумирования, подачи инертного газа и конденсации паров.

#### *Аппараты с плоскокамерными (плоскорамными) элементами*

Аппараты с плоскими мембранными элементами выпускают корпусными и бескорпусными, с центральным и периферийным (боковым) выводом пермеата, с общим отводом пермеата или отдельно из каждого элемента. Мембранный элемент такого аппарата состоит из двух плоских листовых мембран, уложенных по обе стороны пористого материала (дренажа) либо приготовленных непосредственно на его поверхности. По форме мембранные элементы изготавливают круглыми, эллиптическими, прямоугольными или квадратными.

Сам аппарат (рис. 42) представляет собой пакет мембранных элементов, расположенных на малом расстоянии друг от друга, равном 0,5 – 5 мкм.



*Рис. 42. Многосекционный аппарат типа «фильтр-пресс» с плоскокамерными мембранными элементами:  
1 – мембрана; 2 – дренаж; 3 – уплотнительный фланец;  
4 – штанга*

В результате между элементами образуются каналы, по которым протекает исходный раствор, последовательно проходящий между всеми элементами. Через элемент раствор протекает через специальные отверстия. Образующийся в результате процесса пермеат отводится через дренажный материал. Пакет мембранных элементов находится между двумя уплотнительными фланцами, положение которых фиксируется штангами. В результате затягивания гаек на штангах обеспечивается опрессовка аппарата.

Удельная поверхность мембраны (плотность упаковки мембраны) для аппаратов такого типа низка и равняется  $60 - 300 \text{ м}^2/\text{м}^3$ , поэтому их чаще используют в установках небольшой производительности.

#### *Аппараты с трубчатыми мембранными элементами*

Устройство аппаратов этого типа определяется конструкцией их мембранных элементов (рис. 43), представляющих собой пучок пористых дренажных трубок, на внутренней или внешней поверхности которых расположены мембраны. Также возможно комбинированное расположение мембраны на дренажной трубке.

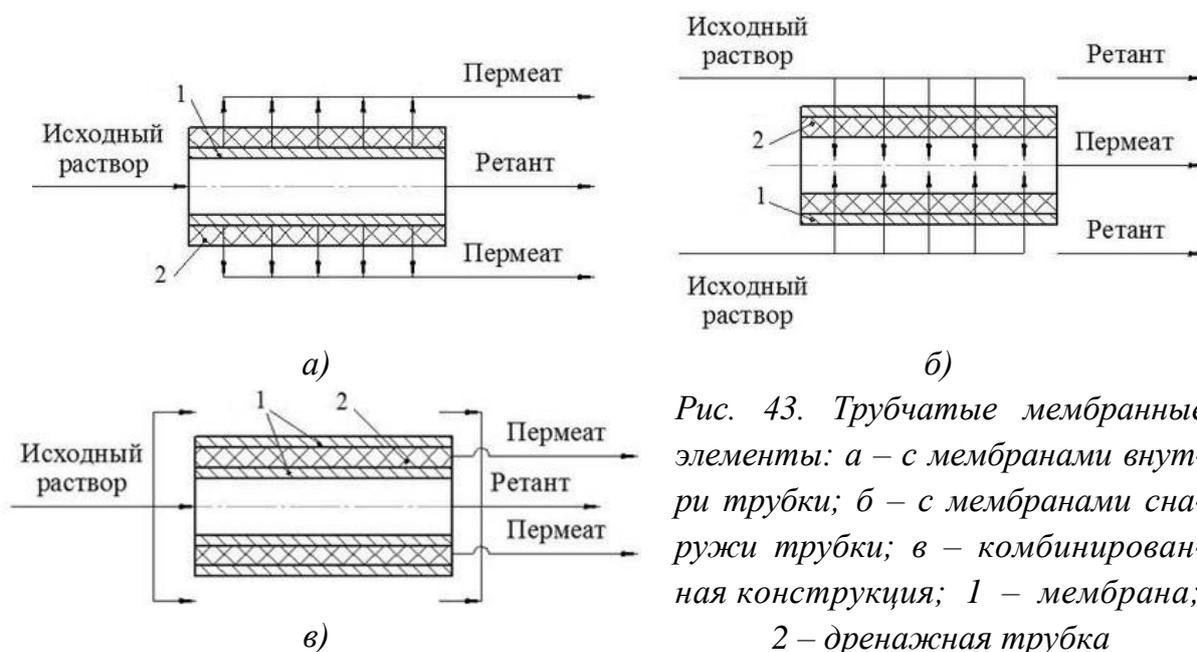


Рис. 43. Трубчатые мембранные элементы: а – с мембранами внутри трубки; б – с мембранами снаружи трубки; в – комбинированная конструкция; 1 – мембрана; 2 – дренажная трубка

Элементы с мембранами внутри трубки обладают низким гидравлическим сопротивлением, отличаются равномерным движением потока, отсутствием застойных зон и хорошей герметизацией аппарата. Такие элементы удобно устанавливать и можно очищать без разборки аппарата.

Элементы с мембранами снаружи трубки обладают меньшим диаметром, поэтому аппарат будет обладать большей удельной рабочей поверхностью, но ухудшаются гидродинамические условия в аппарате, повышается сложность очистки и установки. Элементы с комбинированной конструкцией обладают наибольшей удельной рабочей поверхностью, но и самым высоким гидравлическим сопротивлением.

Конструкция аппаратов с трубчатыми мембранными элементами аналогична рассмотренным ранее аппаратам, в которых материальные потоки движутся по трубному и межтрубному пространствам. На рис. 44 показан аппарат, в котором мембраны расположены внутри трубок.

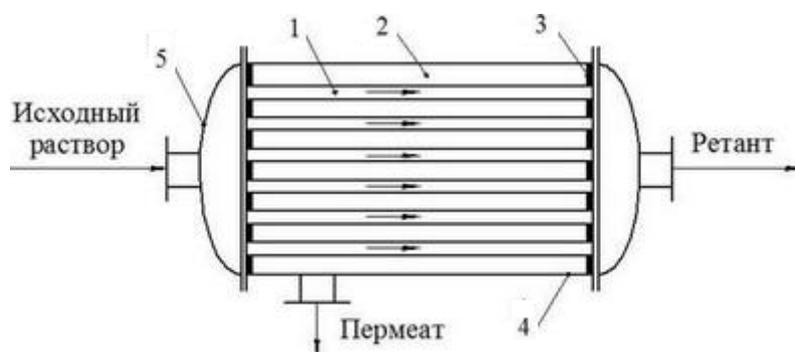


Рис. 44. Аппарат с трубчатыми мембранными элементами: 1 – трубчатый мембранный элемент; 2 – межтрубное пространство; 3 – трубная решетка; 4 – корпус; 5 – крышка

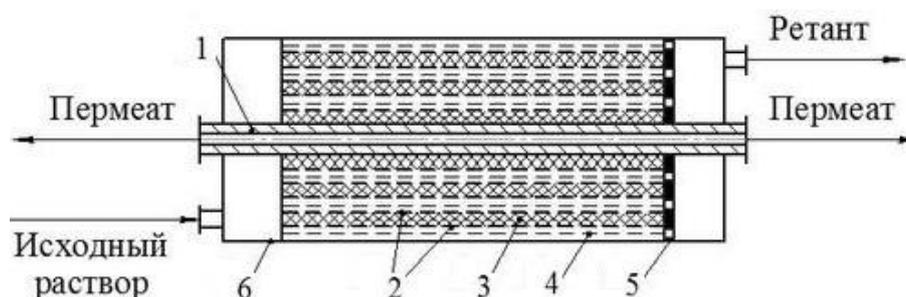
Плотность упаковки в аппаратах с трубчатыми мембранными элементами составляет от 60 до 200 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, а сами аппараты наиболее широко применяются для разделения растворов, в которых возможно образование осадка.

### *Аппараты с рулонными (спиральными) элементами*

В аппаратах этого типа мембранный элемент представляет собой пакет, три кромки которого герметизированы специальным клеем, а четвертая прикреплена к перфорированной трубке для отвода пермеата, на которой в виде рулона свертывается пакет. Пакет состоит из двух мембран, находящегося между ними дренажного листа и расположенной над верхней мембраной сетки-сепаратора, которая образует межмембранные каналы и создаёт турбулентность в потоке разделяемого раствора.

Рулонные элементы последовательно устанавливают в корпусе аппарата (рис. 45) и фиксируют положение слоёв пакета при помощи специальных дисков с отверстиями для прохода разделяемого раствора, который движется через аппарат в направлении, параллельном оси мембранного элемента. Образующийся пермеат движется спиралеобразно через дренажный лист и поступает в отводящую трубку.

Аппараты этого типа отличаются высокой плотностью упаковки мембран ( $300 - 800 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ), большим гидравлическим сопротивлением и используются в установках средней и высокой производительности.



*Рис. 45. Аппарат с рулонными мембранными элементами:  
1 – отводящая трубка; 2 – мембраны; 3 – дренажный лист; 4 – сетка-сепаратор; 5 – диск-фиксатор; 6 – корпус*

### *Аппараты с мембранами в виде полых волокон*

Мембранные элементы этих аппаратов представляют собой пучок полых волокон с селективно проницаемыми стенками, что исключает необходимость применения дренажа. Волокна для обратного осмоса имеют наружный диаметр от 45 до 200 мкм при толщине стенки 10 – 50 мкм, а для ультрафильтрации соответственно 200 – 1000 и 50 – 200 мкм.

Аппараты с мембранами в виде полых волокон аналогичны по конструкции рассмотренным ранее аппаратам, в которых материальные потоки движутся по трубному и межтрубному пространствам с трубками из пучков полых волокон. Разделяемый раствор, как правило, омывает наружную поверхность волокон, а по их внутренним каналам отводится пермеат.

По способу расположения волокон аппараты разделяют на три группы:

1) с параллельным расположением волокон, которые в виде отдельных пучков, не соприкасающихся между собой, закреплены открытыми концами в трубных решетках при помощи эпоксидной смолы и уплотнений;

2) с цилиндрическим расположением волокон, когда волокна соединены в один пучок при помощи спирально навитой нити, которая одновременно обеспечивает зазор между волокнами, улучшая распределение разделяемого раствора в пучке волокон;

3) с *U*-образным расположением волокон (рис. 46), которые в виде отдельных загнутых пучков, не соприкасающихся между собой, закреплены открытыми концами на одной трубной решетке. Исходный раствор может подаваться как со стороны изгиба волокон, так и со стороны крепления волокон к трубной решетке.

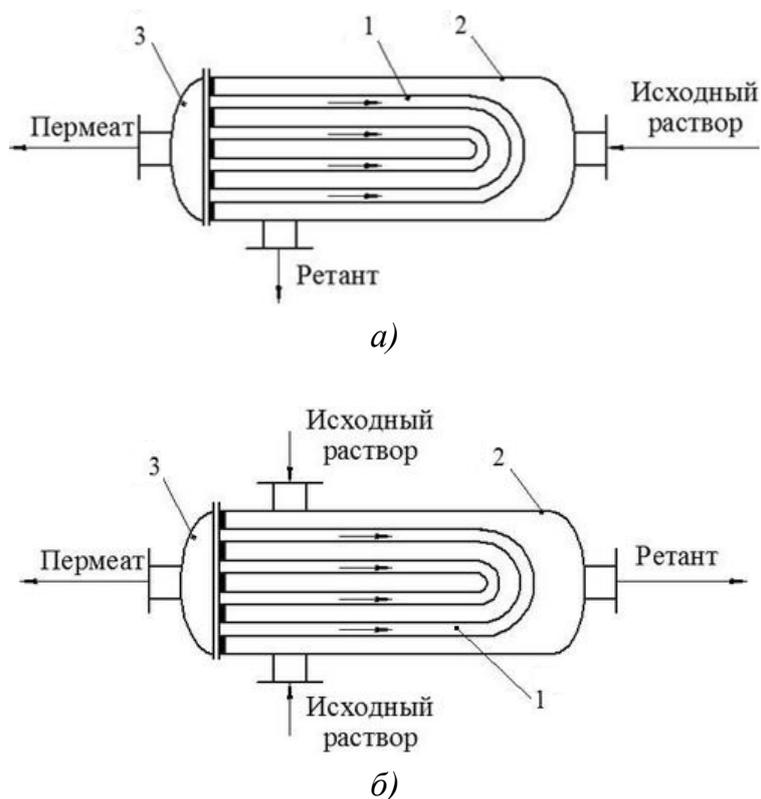


Рис. 46. Аппарат с U-образными мембранными элементами в виде полых волокон: а – с центральным подводом исходного раствора; б – с периферийным подводом исходного раствора; 1 – пучок волокон; 2 – корпус; 3 – сборник пермеата

Аппараты с U-образным расположением волокон наиболее просты в изготовлении и эксплуатации, поэтому нашли широкое применение.

Аппараты с мембранами в виде полых волокон отличаются наибольшей плотностью упаковки мембран (до  $20\,000\text{ м}^2/\text{м}^3$ ) и широко применяются в крупнотоннажных химических производствах и при получении особо чистой воды. Однако для эксплуатации этих аппаратов необходима высокая степень предварительной очистки разделяемого раствора от взвешенных частиц.

### Электродиализаторы

В электромембранных процессах применяют два типа мембран: проницаемые для ионов неселективные мембраны для отделения электролитов от неэлектролитов и ионообменные мембраны, проницаемые лишь для катионов или только для анионов, чтобы повысить

или понизить концентрацию электролита. Разделение ионов с одинаковым знаком заряда происходит вследствие различия между скоростями их переноса через мембрану.

Электродиализатор (рис. 47) представляет собой аппарат, разделённый на камеры большим числом (обычно несколько сотен) поочередно установленных катионообменных и анионообменных мембран.

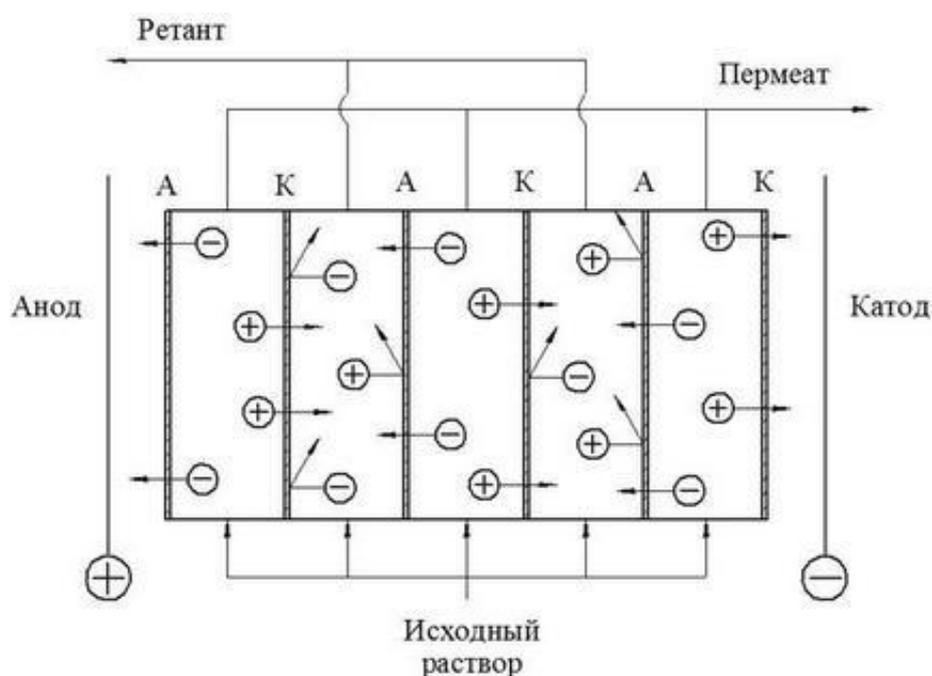


Рис. 47. Принципиальная схема электролизатора:  
*А* – анионообменная мембрана; *К* – катионообменная мембрана

В крайних камерах аппарата находятся электроды. Под действием электрического тока катионы из исходного раствора переносятся в поток ретанта через катионообменную мембрану, расположенную со стороны катода. Катионы задерживаются в этом потоке анионообменной мембраной, расположенной со стороны анода. Аналогичным образом анионы переносятся в поток ретанта через анионообменную мембрану и удерживаются от дальнейшего движения в сторону катода катионообменной мембраной. В результате этого процесса образуются два потока, расположенных в чередующихся камерах: поток пермеата, в котором концентрация ионов понижена, и поток ретанта, в котором концентрация ионов повышена. На электродах при этом протекает процесс электролиза.

## Контрольные вопросы

1. По каким признакам классифицируют иониты?
2. Запишите характерные реакции ионного обмена.
3. Какие аппараты применяют для проведения ионного обмена?
4. Из каких стадий состоит процесс жидкостной экстракции?
5. Какие факторы способствуют повышению скорости жидкостной экстракции?
6. Дайте классификацию экстракторов.
7. Какие методы применяют для агрегации тонкодисперсных примесей в сточных водах? На чём основаны эти методы?
8. Какими способами осуществляют флотационную очистку сточных вод?
9. Какие способы применяют для химической нейтрализации сточных вод?
10. Какой метод окисления сточных вод позволяет наиболее эффективно обезвредить токсичные примеси?
11. В чём различие аэробных и анаэробных методов биохимической очистки?
12. Дайте классификацию сооружений аэробной очистки.
13. Каким образом происходит анаэробная очистка в метантенках?
14. Что может являться движущей силой для мембранных процессов?
15. По каким признакам классифицируют мембраны?
16. Объясните механизм переноса вещества через мембрану.
17. Дайте классификацию мембранных аппаратов. Для каких видов мембранных процессов применяется каждый из них?
18. Какие физико-химические методы очистки сточных вод применяют для очистки высококонцентрированных примесей?

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании изложенного в пособии материала можно сделать вывод о том, что применение физико-химических методов позволяет эффективно очищать промышленные выбросы от вредных для окружающей среды примесей, которые являются однородными по отношению к основной массе выброса и могут содержаться в нём в незначительных количествах.

Физико-химические методы очистки в настоящее время можно назвать наиболее динамично развивающимися и перспективными методами по защите окружающей среды от промышленных загрязнений. Однако их применение в большинстве случаев невозможно без предварительной очистки выбросов от неоднородных примесей механическими методами (осаждением, фильтрованием и т. д.) и предварительного снижения концентрации примесей такими физико-химическими методами, как абсорбция и биохимическая очистка.

Таким образом, только комплексное применение механических, физических и химических методов очистки позволяет снизить содержание вредных примесей в промышленных выбросах до концентраций, допустимых нормативами по охране окружающей среды.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Вальдберг, А. Ю.** Процессы и аппараты защиты окружающей среды. Защита атмосферы : учеб. пособие для вузов / А. Ю. Вальдберг, Н. Е. Николайкина. – М. : Дрофа, 2008. – 240 с. – ISBN 978-5-358-03592-8.

2. **Ветошкин, А. Г.** Технология защиты окружающей среды (теоретические основы) : учеб. пособие для студентов вузов / А. Г. Ветошкин, К. Р. Таранцева. – Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2004. – 321 с. – ISBN 5-94170-071-7.

3. **Ветошкин, А. Г.** Процессы и аппараты защиты окружающей среды : учеб. пособие для вузов / А. Г. Ветошкин. – М. : Высш. шк., 2008. – 640 с. – ISBN 978-5-06-005762-1.

4. **Он же.** Процессы и аппараты газоочистки : учеб. пособие / А. Г. Ветошкин. – Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2006. – 229 с.

5. **Он же.** Процессы и аппараты защиты гидросферы : учеб. пособие / А. Г. Ветошкин. – Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2006. – 266 с. – ISBN 5-94170-155-1.

6. **Панин, В. Ф.** Конспект лекций по учебной дисциплине «Теоретические основы защиты окружающей среды» / В. Ф. Панин. – Томск : Изд-во ТПУ, 2009. – 115 с.

7. **Кобзарь, И. Г.** Процессы и аппараты защиты окружающей среды : курс лекций по дисциплине «Процессы и аппараты защиты окружающей среды»: Ч. 1. Защита атмосферы / И. Г. Кобзарь, В. В. Козлова. – Ульяновск : Изд-во УлГТУ, 2007. – 68 с.

8. **Дытнерский, Ю. И.** Процессы и аппараты химической технологии : учеб. для вузов. В 2 ч. Ч. 1. Массообменные процессы и аппараты / Ю. И. Дытнерский. – 2-е изд., стер. – М. : Химия, 1995. – 400 с. – ISBN 5-7245-1006-5.

9. **Новый справочник химика и технолога.** Процессы и аппараты химических технологий. Ч. 2 / Г. М. Островский [и др.]. – СПб. : Профессионал, 2006. – 916 с. – ISBN 5-91259-003-8.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ЗАЩИТЫ АТМОСФЕРЫ.....	4
1.1. Абсорбционная очистка газов .....	4
1.2. Адсорбционная очистка газов .....	14
1.3. Термохимическая очистка газов .....	22
Контрольные вопросы .....	28
Глава 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ЗАЩИТЫ ГИДРОСФЕРЫ .....	28
2.1. Ионный обмен .....	28
2.2. Жидкостная экстракция .....	34
2.3. Интенсификация очистки сточных вод.....	43
2.4. Флотационная очистка сточных вод.....	46
2.5. Химическая очистка сточных вод.....	50
2.6. Биохимическая очистка сточных вод .....	55
2.7. Мембранные процессы и аппараты .....	64
Контрольные вопросы .....	83
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	84
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	85

*Учебное издание*

ПИКАЛОВ Евгений Сергеевич

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Физико-химические методы очистки промышленных выбросов  
в атмосферу и гидросферу

Учебное пособие

Редактор А. П. Володина  
Технический редактор С. Ш. Абдуллаева  
Корректор Е. П. Викулова  
Компьютерная верстка Л. В. Макаровой

Подписано в печать 29.04.16.

Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 5,12. Тираж 50 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.  
600000, Владимир, ул. Горького, 87.