

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

В.В. Бочкарев

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Рекомендовано в качестве учебного пособия

Редакционно-издательским советом

Томского политехнического университета

Издательство

Томского политехнического университета

2012

УДК 504.064.4(075.8)

ББК 20.1я73

Б86

Бочкарев В.В.

Б86

Теоретические основы технологических процессов охраны окружающей среды / В.В. Бочкарев. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 318 с.

В пособии рассмотрены теоретические основы наиболее распространенных технологических процессов охраны окружающей среды – абсорбции, адсорбции, гетерогенно-каталитических процессов, термического обезвреживания.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 241000 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», а также может быть полезно инженерно-техническим работникам химической, металлургической и других отраслей промышленности.

УДК 504.064.4(075.8)

ББК 20.1я73

Рецензенты

Доктор химических наук, профессор ТГУ

А.Г. Филимошкин

Кандидат химических наук главный технолог
института химии нефти СО РАН

А.В. Борило

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2012

© Бочкарев В.В., 2012

© Обложка. Издательство Томского
политехнического университета, 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ЕЕ ЗАЩИТЫ.....	9
1.1. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....	9
1.2. ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ.....	13
1.3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЫЛЕГАЗОВЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ВОЗДУХА.....	16
1.3.1. <i>Пыль и другие аэрозоли</i>	<i>16</i>
1.3.2. <i>Газо- и парообразные вещества в отходящих газах.....</i>	<i>19</i>
1.4. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АЭРОЗОЛЕЙ	24
1.4.1. <i>Основные понятия пылеулавливания и физические характеристики пыли</i>	<i>26</i>
1.4.2. <i>Дисперсный состав пыли.....</i>	<i>36</i>
<i>Задания к разделу 1.4</i>	<i>42</i>
1.5. КЛАССИФИКАЦИЯ ВОД И СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ..	43
1.6. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ	47
1.7. ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	48
1.8. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ	49
1.8.1. <i>Методы очистки отходящих газов</i>	<i>53</i>
1.8.2. <i>Классификация способов очистки сточных вод</i>	<i>60</i>
1.8.3. <i>Методы защиты литосферы</i>	<i>61</i>
1.8.4. <i>Методы защиты от энергетических воздействий</i>	<i>62</i>
1.9. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	62
2. ОСНОВЫ АБСОРБЦИОННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВ....	65
2.1. ФИЗИЧЕСКАЯ АБСОРБЦИЯ	67
2.1.1. <i>Равновесие при физической абсорбции.....</i>	<i>67</i>
2.1.2. <i>Кинетика физической абсорбции.....</i>	<i>69</i>
2.2. ХИМИЧЕСКАЯ АБСОРБЦИЯ ГАЗОВ	73
2.2.1. <i>Равновесие при хемосорбции с обратимой химической реакцией... ..</i>	<i>75</i>
2.2.2. <i>Кинетика гетерофазных реакций.....</i>	<i>78</i>
<i>Задания к главе 2</i>	<i>94</i>
3. ОСНОВЫ АДСОРБЦИОННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВ....	99
3.1. АДСОРБЕНТЫ	100
3.2. РАВНОВЕСИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ	104
3.3. ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ.....	107
<i>Задания к главе 3</i>	<i>109</i>

4. ОСНОВЫ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ.....	110
4.1. ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ.....	110
4.2. ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	113
4.2.1. Кинетическая область гетерогенного катализа.....	115
4.2.2. Сорбционная и переходная с ней области.....	121
4.2.3. Внешнедиффузионная и переходные с ней области.....	124
4.2.4. Внутридиффузионная и переходные с ней области.....	126
Задания к главе 4.....	129
5. ОЧИСТКА ГАЗОВ ДОЖИГАНИЕМ В ПЛАМЕНИ	134
6. ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ПЫЛИ	137
6.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПЫЛЕУЛОВИТЕЛЕЙ	137
6.2. АЭРОДИНАМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ СРЕДЫ ДВИЖЕНИЮ ЧАСТИЦ ...	138
6.2.1. Сопротивление среды в случае сферических частиц, движущихся с постоянной скоростью.....	139
6.2.2. Сопротивление среды частицам, движущимся с ускорением...	142
6.2.3. Аэродинамическое сопротивление в дискретной среде.....	143
6.2.4. Аэродинамическое сопротивление движению частиц в среде, ограниченной стенками.....	145
6.2.5. Аэродинамическое сопротивление при наличии нескольких частиц.....	146
6.2.6. Осаждение частиц из турбулентного потока	149
6.2.7. Аэродинамическое сопротивление несферических частиц.....	151
6.3. МЕХАНИЗМ ПЫЛЕУЛАВЛИВАНИЯ В ГРАВИТАЦИОННЫХ И ИНЕРЦИОННЫХ УЛОВИТЕЛЯХ	153
6.3.1. Пылеосадительные камеры	154
6.3.2. Инерционные пылеуловители.....	158
Задание к разделу 6.3	160
6.4. ЦЕНТРОБЕЖНЫЕ ПЫЛЕУЛОВИТЕЛИ	163
6.4.1. Разделение частиц во вращающемся потоке	163
6.4.2. Прогнозирование эксплуатационных качеств циклона	164
Задания к разделу 6.4	167
6.5. АЭРОДИНАМИЧЕСКИЙ ЗАХВАТ ЧАСТИЦ	171
6.5.1. Инерционное столкновение.....	172
6.5.2. Перехват.....	173
6.5.3. Диффузия	174
6.6. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРА.....	177
6.6.1. Образование короны	179
6.6.2. Зарядка частиц	182
6.6.3. Движение взвешенных частиц в электрофилт্রে.....	185
6.6.4. Осаждение заряженных частиц.....	189

6.7. ДРУГИЕ МЕТОДЫ И МЕХАНИЗМЫ ОБЕСПЫЛИВАНИЯ	190
6.7.1. <i>Агломерация частиц при броуновском движении</i>	190
6.7.2. <i>Агломерация частиц в потоке</i>	193
6.7.3. <i>Агломерация частиц с помощью звуковых волн</i>	193
6.7.4. <i>Термическое осаждение</i>	194
7. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	
ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД.....	196
7.1. ГИДРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД.....	196
7.1.1. <i>Отстаивание сточных вод</i>	197
7.1.2. <i>Центробежное осаждение примесей из сточных вод</i>	201
7.1.3. <i>Фильтрация сточных вод</i>	205
7.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	209
7.2.1. <i>Коагуляция и флокуляция загрязнений сточных вод</i>	209
7.2.2. <i>Флотационная очистка сточных вод</i>	214
7.2.3. <i>Очистка сточных вод адсорбцией</i>	222
7.2.4. <i>Ионный обмен в растворах сточных вод</i>	225
7.2.5. <i>Очистка сточных вод экстракцией загрязнений</i>	231
7.2.6. <i>Обратный осмос и ультрафильтрация в растворах</i> <i>сточных вод</i>	233
7.2.7. <i>Десорбция, дезодорация и дегазация растворенных примесей</i>	237
7.2.8. <i>Электрохимические методы очистки сточных вод</i>	239
7.3. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	242
7.3.1. <i>Нейтрализация сточных вод</i>	243
7.3.2. <i>Окисление загрязнителей сточных вод</i>	244
7.3.3. <i>Очистка сточных вод восстановлением</i>	246
7.3.4. <i>Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов</i>	247
7.4. ПРОЦЕССЫ БИОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД.....	248
7.4.1. <i>Основные показатели биохимической очистки сточных вод</i>	249
7.4.2. <i>Аэробный метод биохимической очистки</i>	250
7.4.3. <i>Механизм биохимического распада органических веществ</i>	250
7.4.4. <i>Кинетика биохимического окисления</i>	251
7.4.5. <i>Анаэробные методы биохимической очистки</i>	253
7.4.6. <i>Обработка осадков сточных вод</i>	253
7.5. ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	254
7.5.1. <i>Концентрирование сточных вод</i>	255
7.5.2. <i>Кристаллизация веществ из растворов</i>	256
7.5.3. <i>Термоокислительные методы обезвреживания сточных вод</i> ...	258

8. РАССЕЙВАНИЕ И РАЗБАВЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В АТМОСФЕРЕ И ГИДРОСФЕРЕ	260
8.1. ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В АТМОСФЕРЕ	263
8.2. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В АТМОСФЕРЕ	265
8.3. ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ В АТМОСФЕРЕ	267
8.4. РАЗБАВЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ГИДРОСФЕРЕ.....	272
8.5. РАЗБАВЛЕНИЕ СТОЧНЫХ ВОД ПРИ СПУСКЕ В ВОДОЕМЫ.....	273
9. ЗАЩИТА ЛИТОСФЕРЫ ОТ ОТХОДОВ	275
9.1. МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ЖИДКИХ ОТХОДОВ	275
9.1.1. Гидромеханическое обезвоживание осадков сточных вод	275
9.1.2. Фильтрование осадков сточных вод	278
9.1.3. Центробежное фильтрование осадков сточных вод.....	282
9.2. МЕХАНИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ	285
9.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ.....	289
9.3.1. Реагентная обработка осадков сточных вод	289
9.3.2. Физико-химические методы извлечения компонентов из отходов	292
9.3.3. Обогащение при рекуперации твердых отходов.....	293
9.4. ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ОТХОДОВ.....	294
9.4.1. Термические методы обезвреживания минерализованных стоков.....	294
9.4.2. Термические методы кондиционирования осадков сточных вод	296
9.4.3. Сушка влажных материалов.....	297
9.4.4. Термохимическая обработка твердых отходов	299
10. ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ	301
10.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ	301
10.2. ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ МЕХАНИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ.....	303
10.3. ЗАЩИТА ОТ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ	309
10.4. ЗАЩИТА ОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ И ИЗЛУЧЕНИЙ.....	310
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	314
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	316

ВВЕДЕНИЕ

Развитие цивилизации и современный научно-технический прогресс непосредственным образом связаны с природопользованием, т. е. с глобальным использованием природных ресурсов.

Природопользование – отрасль материального производства и наука, решающие и исследующие проблемы удовлетворения материальных потребностей человеческого общества, необходимых для его нормального воспроизводства, интеллектуально-духовного развития в течение неограниченно долгого времени на базе ограниченных природных ресурсов без деградации окружающей среды.

Составной частью природопользования является переработка и воспроизводство природных ресурсов, охрана их и защита окружающей среды в целом, которая осуществляется на основе инженерной экологии – науке о взаимодействии технических и природных систем.

Теоретические основы технологических процессов охраны окружающей среды – комплексная научно-техническая дисциплина инженерной экологии, изучающая основы создания ресурсосберегающих технологий, экологически безопасных промышленных производств, реализации инженерно-экологических решений по рациональному природопользованию и охране окружающей среды. Целью курса «Теоретические основы технологических процессов охраны окружающей среды» является формирование современных представлений о природе и закономерностях основных технологических процессов охраны окружающей среды, основах технологий очистки пылегазовых выбросов, жидких сбросов, утилизации и переработки твердых отходов, о физических принципах защиты окружающей среды от энергетических воздействий.

Под «окружающей природной средой» или «окружающей средой» понимается совокупность естественных и измененных природных условий обитания человека и производственной деятельности общества.

В процессе бытовой и производственной деятельности человеческое общество неизбежно влияет на окружающую среду, которая немедленно или через определенный промежуток времени реагирует на это влияние и оказывает обратное положительное либо отрицательное действие.

Развитие мирового общественного производства идет все ускоряющимися темпами, и размеры ущерба, наносимого окружающей среде, увеличиваются при этом так, что их уже невозможно, как раньше, преодолеть естественным путем, без использования глубоко продуман-

ного комплекса законодательных и технологических мероприятий, затрагивающих все сферы производственной деятельности человека.

Промышленные отходы (ПО) и загрязнения, выделяющиеся в технологических циклах предприятий и при очистке производственных сточных вод, представляют наибольшую опасность, прежде всего для населения крупных промышленных центров и окружающих их регионов, создают трудности в работе городских коммунальных служб. В связи с этим в дальнейшем необходимо внедрение технологических процессов, дающих минимальные выбросы, при которых самоочищающаяся способность природы в достаточной степени будет препятствовать возникновению необратимых экологических изменений.

Под безотходной технологией понимается идеальная модель производства, в результате деятельности которого не происходит выбросов в окружающую среду, но в большинстве случаев она не может быть реализована в полной мере. Безотходное производство можно характеризовать всемерно возможной утилизацией образовавшихся в прямых технологических процессах отходов.

Малоотходная технология представляет собой промежуточную ступень безотходной и отличается от нее тем, что обеспечивает получение готового продукта с не полностью утилизируемыми отходами. Отходы представляют собой побочные продукты промышленного производства, выделяющиеся в процессе производства основных видов продукции и характеризующиеся определенными физико-химическими свойствами. Отходы производства и потребления, пригодные для переработки в товарную продукцию, относятся к вторичным материальным ресурсам.

При создании и реализации малоотходной и безотходной технологии используются различные методы и технологические процессы инженерной экологии, включая механические, физико-химические, химические, термические и биологические процессы: осаждения и разделения гетерогенных систем, коагуляции и электрокоагуляции, флокуляции, сорбции, катализа, конденсации, флотации, жидкостной экстракции, ионного обмена, окисления и восстановления, биохимического окисления и разложения, пиролиза, огневого обезвреживания и др.

1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ЕЕ ЗАЩИТЫ

1.1. Показатели качества окружающей среды

Загрязнением окружающей среды можно назвать изменение качества среды, способное вызвать отрицательные последствия. Считается, что одинаковые агенты оказывают одинаковые отрицательные воздействия независимо от их происхождения, поэтому пыль, источником которой является природное явление (например, пыльные бури), должна считаться таким же загрязняющим веществом, как и пыль, выбрасываемая промышленным предприятием, хотя последняя может быть более токсичной в силу своего сложного состава. Классификация загрязнений приведена в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Классификация видов загрязнений окружающей среды

Загрязнение	Определение
1. Механическое	Засорение среды агентами, оказывающими лишь механическое воздействие без химико-физических последствий (например, мусором)
2. Химическое	Изменение химических свойств среды, оказывающих отрицательное воздействие на экосистемы и технологические устройства
3. Физическое	Изменение физических параметров среды: температурно-энергетических (тепловое или термальное), волновых (световое, шумовое, электромагнитное), радиационных (радиационное или радиоактивное) и т. п.
3.1. Тепловое (термальное)	Повышение температуры среды, главным образом в связи с промышленными выбросами нагретого воздуха, отходящих газов и воды; может возникать и как вторичный результат изменения химического состава среды
3.2. Световое	Нарушение естественной освещенности местности в результате действия искусственных источников света; может приводить к аномалиям в жизни растений и животных
3.3. Шумовое	Увеличение интенсивности шума сверх природного уровня; у человека приводит к повышению утомляемости, снижению умственной активности и при достижении 90...100 дБ к постепенной потере слуха
3.4. Электромагнитное	Изменение электромагнитных свойств среды (от линий электропередачи, радио и телевидения, работы некоторых промышленных установок и др.) приводит к глобальным и местным географическим аномалиям и изменениям в тонких биологических структурах
4. Радиационное	Превышение естественного уровня содержания в среде радиоактивных веществ
5. Биологическое	Проникание в экосистемы и технологические устройства видов животных и растений, чуждых данным сообществам и устройствам
5.1. Биотическое	Распространение определенных, как правило, нежелательных с точки зрения людей биогенных веществ (выделений, мертвых тел и др.) на территории, где они ранее не наблюдались

Загрязнение	Определение
5.2. Микробиологическое	а) Появление необычайно большого количества микроорганизмов, связанное с их массовым размножением на антропогенных субстратах или в средах, измененных в ходе хозяйственной деятельности человека; б) Приобретение ранее безвредной формой микроорганизмов патогенных свойств или способности подавлять другие организмы в сообществах

Все перечисленные виды загрязнений взаимосвязаны, и каждый из них может явиться толчком для возникновения других видов загрязнения. В частности, химическое загрязнение атмосферы может способствовать повышению вирусной активности, а, следовательно, биологическому загрязнению.

Существуют верхняя и нижняя критические границы параметров окружающей среды, достижение которых угрожает наступлением необратимых сдвигов в биологической системе и в ее отдельных звеньях. Некоторые вещества (например, большинство тяжелых металлов) в значительных количествах являются сильными ядами, а в малых дозах они необходимы, так как уменьшение их содержания в организме человека ниже критической величины вызывает тяжелые функциональные расстройства. Здоровью вредны как излишняя шумовая нагрузка, так и отсутствие звуков. То же самое можно сказать об электромагнитных полях, радиоактивном фоне, температурных нагрузках и прочих физических, а также биологических, информационных явлениях.

В соответствии с законом Российской Федерации об охране окружающей среды (2001 г.) под нормированием качества окружающей среды подразумевается деятельность по установлению нормативов предельно допустимых воздействий на нее. Закон нормирует загрязнение окружающей среды как разновидности неблагоприятных воздействий, исходя из предположения о существовании допустимых норм вредных воздействий на природу, гарантирующих экологическую безопасность населения, сохранение генофонда и обеспечивающих рациональное использование и воспроизводство природных ресурсов в условиях устойчивого развития хозяйственной деятельности. Нормативы предельно допустимых воздействий обретают юридическую силу и становятся обязательными для применения на территории России по мере утверждения Госкомсанэпиднадзора и Минприроды России.

Нормативы в области охраны окружающей среды – установленные нормативы качества окружающей среды и нормативы допустимого воздействия на нее, при соблюдении которых обеспечивается устойчивое функционирование естественных экологических систем и сохраняется биологическое разнообразие.

Нормативы качества окружающей среды – нормативы, которые установлены в соответствии с физическими, химическими, биологическими и иными показателями для оценки состояния окружающей среды и при соблюдении которых обеспечивается благоприятная окружающая среда.

В научно-технической литературе для показателей качества окружающей среды используют термин «индекс качества среды» (лучшему качеству соответствует больший индекс) и термин «индекс загрязнения среды» (большему загрязнению соответствует больший индекс). Можно считать, что индекс качества = 1/индекс загрязнения.

Для оценки загрязнения окружающей среды используются следующие нормативы:

- нормативы предельно допустимых концентраций (ПДК) химических веществ, в том числе радиоактивных, иных веществ и микроорганизмов – нормативы, которые установлены в соответствии с показателями предельно допустимого содержания химических веществ, в том числе радиоактивных, иных веществ и микроорганизмов в окружающей среде и несоблюдение которых может привести к загрязнению окружающей среды, деградации естественных экологических систем;

- нормативы допустимых физических воздействий – нормативы, которые установлены в соответствии с уровнями допустимого воздействия физических факторов на окружающую среду и при соблюдении которых обеспечиваются нормативы качества окружающей среды.

Критериями качества окружающей среды в настоящее время служат предельно допустимые концентрации (ПДК), являющиеся гигиеническими нормами. В СССР (России) были научно обоснованы и установлены гигиенические нормативы более чем для 500 веществ и их комбинаций, причем все эти вещества отнесены к одному из четырех классов опасности загрязняющих веществ (наиболее опасным является 1-й класс, наименее опасным – 4-й). Для большинства загрязняющих веществ устанавливают два значения ПДК: максимально-разовая и среднесуточная.

Максимально-разовая ПДК связана, в основном, с возможным рефлекторным действием вещества на организм. Это – ПДК примеси в воздухе, регистрируемая с 20-минутным осреднением; предельно допустимая частота появления концентрации, превышающей максимально-разовую ПДК, не должна превышать 2 % общего числа измерений.

Среднесуточная ПДК направлена на предупреждение хронического резорбтивного действия вещества при длительном вдыхании. Это – ПДК примеси в воздухе, усредненная за длительный интервал времени (до 1 года).

Этой операцией нормируются концентрации загрязняющих веществ по их стандартам, что дает возможность сопоставлять действующие концентрации различных веществ в одних и тех же единицах.

ПДК – предельно допустимая концентрация химического вещества в воздухе рабочей зоны, мг/м³. ПДК не должна вызывать заболевания или отклонения в состоянии здоровья, обнаруживаемых современными методами исследования, в процессе работы или в отдаленные сроки жизни настоящего и последующего поколений при ежедневной (кроме выходных дней) работе в пределах 8 часов или другой продолжительности, но не более 41 часа в неделю, в течение всего рабочего стажа.

ПДКсс – предельно допустимая среднесуточная концентрация химического вещества в воздухе населенных мест, мг/м³. ПДКсс не должна оказывать на человека прямого или косвенного вредного воздействия при неопределенно долгом (годы) вдыхании. Это основной норматив оценки состояния атмосферного воздуха с санитарно-гигиенической точки зрения.

ПДКмр – предельно допустимая максимальная разовая концентрация химического вещества в воздухе населенных мест, мг/м³. ПДКмр не должна вызывать рефлекторных (в том числе субсенсорных) реакций в организме человека при вдыхании в течение 30 мин. Этот показатель устанавливается для веществ, обладающих специфическим действием (например, резким запахом) и может рассматриваться как норматив, если его значение ниже, чем ПДКсс.

Качество природных вод зависит от состава и количества растворенных и взвешенных веществ, микроорганизмов, гидробионтов, а также от температуры, кислотности и других физико-химических показателей. Таким образом, оценка качества воды может производиться по физическим, химическим, бактериологическим и гидробиологическим показателям. Стандарты и нормативы качества воды различны для водных объектов санитарно-бытового и рыбохозяйственного назначения. Все химические вещества подразделяются на три группы по лимитирующему показателю вредности (общесанитарный, санитарно-токсикологический, органолептический), особо выделяется рыбохозяйственный показатель вредности.

К настоящему времени по Российской Федерации утверждено более 1000 нормативов ПДК, и это наиболее обширная из существующих систем нормирования качества воздушной среды.

Одним из факторов, определяющих качество природной среды, является предельно-допустимый выброс в атмосферу (ПДВ) – научно-технический норматив, устанавливаемый из условия, чтобы содержание загрязняющих веществ в приземном слое воздуха от источника или со-

вокупности источников не превышало загрязнений, определенных нормативами качества воздуха для населения, а также для животного и растительного миров.

Сущность ПДВ состоит в нормировании выбросов, так как при существующих методах сокращения отходов производства практически невозможно полностью избежать проникания в атмосферу вредных веществ. Вместе с тем можно уменьшить промышленные выбросы до установленного предела или ослабить их воздействие до уровней, определяемых ПДК. Для выявления связи между ПДВ и ПДК исследуют закономерности распространения примесей от их источников до зоны воздействия, обусловленной турбулентной диффузией в атмосфере. В РФ действует ГОСТ 17.2.3.02-78 на правила установления ПДВ вредных веществ промышленными предприятиями.

1.2. Источники загрязнения атмосферы

Загрязнение воздуха может быть естественным или возникать в результате деятельности человека. Естественное загрязнение обусловлено морскими брызгами, эрозией почвы или извержениями вулканов. Хлорид натрия, содержащийся в морской воде, составляет значительную долю водорастворимой фракции наносных материалов, отобранных на расстоянии около 30 км от береговой линии, в то время как в более отдаленных местах содержатся другие природные соли, главным образом сульфат кальция.

Биологическое разложение, в частности жизнедеятельность почвенных бактерий, ведет к образованию больших количеств сероводорода, аммиака, углеводов, оксидов азота и углерода. Во всех этих случаях результаты деятельности природных источников намного превышают результаты «рукотворной» деятельности. Исключением в этой области являются выбросы оксида углерода, которые обусловлены практически полностью выхлопными газами и намного превосходит количества, созданные природными источниками, например, лесными пожарами.

Загрязнение атмосферы вследствие деятельности человека возникает либо при сжигании углеродсодержащих веществ – угля и продуктов его переработки, нефти и древесины, либо как отход производства химических веществ, металлургической и горнодобывающей промышленности, а также при сжигании бытовых отходов. На рис. 1.1 представлены главные источники и основные компоненты загрязнений воздушного бассейна.

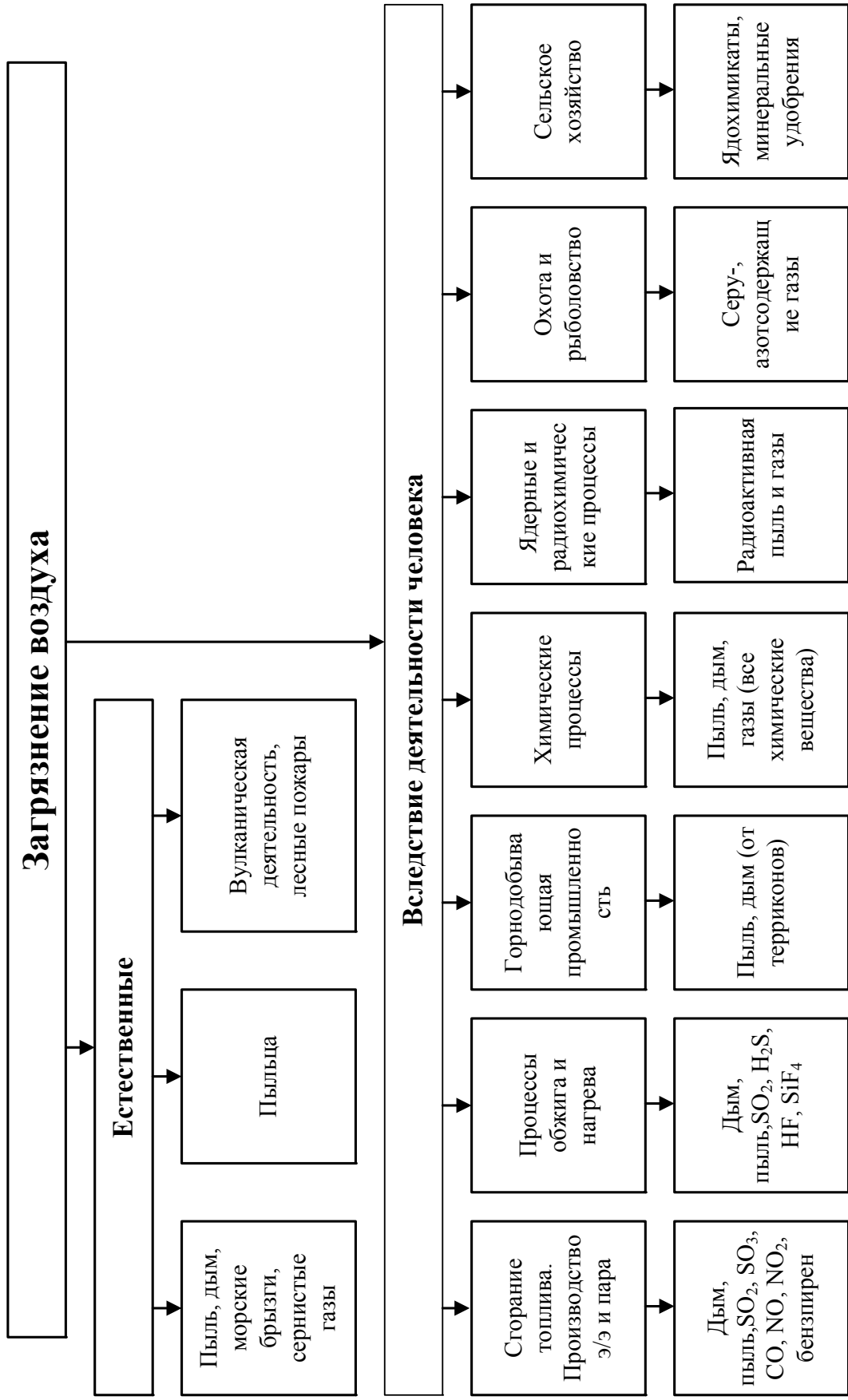


Рис. 1.1. Источники загрязнения воздуха

Наиболее важными компонентами с количественной точки зрения являются как газообразные продукты сгорания CO, CO₂ и SO₂ и SO₃, так и пылевидные: летучая зола, состоящая в основном из неорганических веществ и несгоревший углерод. В табл. 1.2 представлено количественное распределение компонентов загрязнений для современной страны с высокоразвитым транспортом и промышленностью.

Таблица 1.2

Основные источники загрязнения воздуха в странах с высокоразвитым транспортом и промышленностью

Наименование отрасли	% от общих выбросов (вследствие деятельности человека)
Транспорт	64
Промышленность	16,5
Производство электроэнергии	11,3
Отопление	6
Сжигание отходов	2,2

Оптимальные для жизни и деятельности человека условия окружающей среды (и ее важнейшего компонента – атмосферного воздуха) находятся в определенных, относительно узких пределах. Увеличение или уменьшение границ этих пределов означает качественное изменение условий жизни человека.

Загрязнение воздуха в результате поступления в него различного рода вредных веществ имеет ряд неблагоприятных последствий.

Санитарно-гигиенические последствия. Поскольку воздух является средой, в которой человек находится в течение всей жизни и от которой зависит его здоровье, самочувствие и работоспособность, наличие в воздушной среде порой даже небольших концентраций вредных веществ может неблагоприятно отразиться на человеке, привести в необратимым последствиям и даже к смерти.

Экологические последствия. Воздух является важнейшим элементом окружающей среды, находящимся в непрерывном контакте со всеми другими элементами живой и мертвой природы. Ухудшение качества воздуха вследствие присутствия в нем различных загрязнителей приводит к гибели лесов, посевов сельскохозяйственных культур, травяного покрова, животных, к загрязнению водоемов, а также к повреждению памятников культуры, строительных конструкций, различного рода сооружений и т. д.

Экономические последствия. Загрязнение воздуха вызывает значительные экономические потери. Запыленность и загазованность воздуха в производственных помещениях приводит к снижению производитель-

ности труда, потере рабочего времени из-за увеличения заболеваемости. Во многих производствах наличие пыли в воздушной среде ухудшает качество продукции, ускоряет износ оборудования. В процессе производства, добычи, транспортирования многих видов материалов, сырья, готовой продукции часть этих веществ переходит в пылевидное состояние и теряется (уголь, руда, цемент и др.), загрязняя в то же время окружающую среду. Потери на ряде производств составляют до 3...5 %. Велики потери из-за загрязнения окружающей среды. Мероприятия по уменьшению последствий загрязнения обходятся дорого.

На предприятиях имеют место организованные (через трубы, вентиляционные шахты и т. п.) и неорганизованные выбросы (через фонари и проемы в цехах, от мест погрузки и разгрузки транспорта, из-за утечек в коммуникациях и др.). Неорганизованные выбросы по мнению специалистов составляют от 10 до 26 % от общего количества выбросов в атмосферу.

Причинами значительных выбросов в атмосферу являются: отсутствие или неэффективная локализация источников выделения газов и пыли; недостаточная герметичность, конструктивные недостатки производственного оборудования, его техническая неисправность; неправильное ведение технологических процессов и др.

1.3. Общая характеристика пылегазовых загрязнителей воздуха

1.3.1. Пыль и другие аэрозоли

Качество воздуха, его воздействие на организм, а также оборудование и технологические процессы во многом обусловлены содержанием в нем взвешенных частиц, главным образом пылевых.

Пыль технологического происхождения характеризуется большим разнообразием по химическому составу, размеру частиц, их форме, плотности, характеру краев частиц и т. д. Соответственно разнообразно воздействие пыли на организм человека и окружающую среду.

Пыль причиняет вред организму в результате механического воздействия (повреждение органов дыхания острыми краями пыли), химического (отравление ядовитой пылью), бактериологического (вместе с пылью в организм проникают болезнетворные микроорганизмы).

По мнению гигиенистов пылевые частицы размером 5 мкм и меньше способны глубоко проникать в легкие вплоть до альвеол. Пылинки размером 5...10 мкм в основном задерживаются в верхних дыхательных путях, почти не проникая в легкие. Пыль оказывает вредное действие на органы дыхания, зрение, кожу, а при проникновении в организм человека – также на пищеварительный тракт.

Наиболее тяжелые последствия вызывает систематическое вдыхание пыли, содержащей свободный диоксид кремния SiO_2 . В результате возникает силикоз. Это одна из форм болезни легких, связанной с вдыханием запыленного воздуха – пневмокониоза. Воздействие пыли на орган зрения вызывает конъюнктивиты, на кожу – дерматиты.

Пыль в производственных помещениях оказывает неблагоприятное воздействие на оборудование, вызывая, например, его интенсивный износ. Осаждение пыли на поверхность нагрева и охлаждения ухудшает условия теплообмена и т. д. Осаждение пыли на электрическом оборудовании может привести к нарушению его работы, к авариям.

Органические пыли, например, мучная, могут быть питательной средой для развития микроорганизмов. Пылевые частицы могут быть ядром конденсации для паров жидкостей. Вместе с пылью в помещение могут проникать вещества, вызывающие интенсивную коррозию металлов и т. д. С воздухом многие пыли образуют взрывоопасные смеси.

Металлы. Сейчас наряду с широко известными металлами (свинец, ртуть, цинк, марганец, хром, никель и др.) все шире применяются для получения сплавов со специальными свойствами, в качестве катализаторов, для изготовления отдельных деталей, конструкций и т. д. редкие рассеянные металлы (бериллий, литий, ванадий, титан, цирконий, вольфрам, таллий, селен и др.).

В качестве вредных веществ в атмосферном воздухе металлы могут быть в виде аэрозолей дезинтеграции и конденсации, а также в виде паров.

Свинец (Pb). Тяжелый металл. Температура плавления 327°C , температура кипения 1525°C . При температуре $400\dots 500^\circ\text{C}$ начинает интенсивно выделять пары. Свинец и его соединения поступают в воздух на предприятиях по выплавке свинца, по производству аккумуляторов, свинцовых красок, по производству дробы и др. В промышленном производстве применяются соединения свинца: сернистый свинец, оксид свинца, свинцовый сурик, серноокислый свинец и др.

Свинец поступает в организм большей частью через дыхательные пути, а также через пищеварительный тракт.

Свинец нарушает работу органов кровообращения и центральной нервной системы, системы пищеварения, обменные процессы в организме. Может накапливаться в различных органах (кости, мозг, печень, мышцы). Выделение свинца из организма происходит в течение длительного времени (месяцев, лет).

Ртуть (Hg). Жидкий металл. Температура кипения $357,2^\circ\text{C}$, температура твердения ($-38,9^\circ\text{C}$). Испаряется при комнатной температуре. В производстве ртуть применяют в чистом виде и виде соединений

(хлорных, цианистых, сернистых, азотнокислых и др.). Почти все они ядовиты.

Ртуть применяют при производстве измерительных приборов (термометров, барометров), гремучей ртути, ртутных выпрямителей, получении золота из руд и т. д.

В организм в условиях производства пары ртути поступают через органы дыхания. При попадании ртути в организм поражаются главным образом нервная система и желудочно-кишечный тракт, почки. Ртуть способна накапливаться в организме, в основном, в печени и почках. Мелкодиспергированная ртуть может попадать в поры материалов (штукатурки, дерева и др.) и длительное время выделять пары ртути.

Марганец (Mn) – серебристый металл с красным оттенком. Температура плавления 1210...1260 °С, температура кипения 1900 °С. Распространены соединения марганца: оксид марганца, диоксид марганца, хлористый марганец.

С марганцем приходится сталкиваться в металлургической промышленности (производство качественных сталей), стекольной и химической промышленности, при сварке, добыче и переработке марганцевых руд и т. д.

Марганец и его соединения поступают в организм через желудочно-кишечный тракт в виде пыли. Они воздействуют на центральную нервную систему.

Цинк (Zn). Вредным веществом является оксид цинка – белый рыхлый порошок. Оксид цинка может быть получен при окислении цинка при его нагревании выше температуры плавления (939 °С).

При нагревании цинка выше температуры плавления (939 °С) образуются пары цинка, которые, соединяясь с кислородом, образуют оксид цинка (ZnO).

Контакт с оксидом цинка может происходить при изготовлении цинковых белил, литье латуни, ее резке и т. д. Оксид цинка в виде пыли поступает в организм через дыхательные пути. Последствия воздействия оксида цинка на организм – явления лихорадки. Цинк в основном откладывается в печени, поджелудочной железе.

Хром (Cr). Хром – твердый блестящий металл. Температура плавления 1615 °С, температура кипения 2200 °С. Применяются соединения хрома: оксид хрома, диоксид хрома, хромовые квасцы калийные и натриевые и др. Хром и его соединения применяют в металлургии, химической, кожевенной, текстильной, лакокрасочной, спичечной и др. отраслях промышленности. Они поступают через дыхательные пути в виде пыли, паров тумана, через желудочно-кишечный тракт, всасываются через кожу в виде растворов. Могут откладываться в печени, почках,

эндокринной системе, легких, волосах и др. Хром и его соединения поражают слизистую оболочку органов дыхания, желудочно-кишечный тракт, вызывают язвы на кожных покровах. Как аллергены, они вызывают заболевание типа бронхиальной астмы.

Никель (Ni) – серебристый белый металл с коричневым оттенком. Температура плавления 1425 °С, температура кипения 2900 °С. Находит применение в производстве никелевой и хромоникелевой стали, сплавов с медью, железом, в качестве катализатора, при никелировании металлических изделий в гальваническом производстве и др. В организм никель и его соединения поступают через дыхательные пути в виде пыли. Никель и его соединения вызывают поражение органов дыхания, кожного покрова.

В последние десятилетия появился новый вид загрязнения воздушной среды – радиоактивные вещества. Развитие атомной энергетики и промышленности по добыче и переработке носителей атомной энергии связано с поступлением в окружающую среду радионуклидов. Эти вещества отличаются большим разнообразием в отношении интенсивности воздействия на организм человека и животных, на окружающую среду, а также времени своего существования — от долей секунды до тысячелетий.

В воздушной среде находятся также микрорганизмы – бактерии и вирусы. Питательной средой для их размножения и развития являются биологические процессы, происходящие как в промышленности, так и в сельском хозяйстве.

1.3.2. Газо- и паробразные вещества в отходящих газах

Многие технологические процессы на предприятиях металлургической, химической, нефтехимической промышленности, в ряде цехов машиностроительных заводов, на многих других производствах сопровождаются поступлением вредных газов и паров в атмосферный воздух. Активным загрязнителем атмосферного воздуха является транспорт, в первую очередь, автомобильный.

Газовые загрязнения, как и аэрозольные, загрязняя атмосферный воздух, значительно ухудшают его качество, а в ряде случаев делают его непригодным для нахождения в нем людей.

Санитарные нормы ограничивают концентрацию вредных паров и газов в воздухе населенных пунктов, однако эти требования не всегда соблюдаются. Это наносит значительный ущерб здоровью людей, проживающих в местностях, подверженных воздействию вредных газов и паров, ведению сельского хозяйства в данном районе, организации от-

дыха людей, приводит к повреждению архитектурных сооружений, памятников истории и культуры и т. д.

Для того чтобы избежать этих тяжелых последствий и поддерживать качество воздуха на уровне, соответствующем санитарным требованиям, выбросы в атмосферу должны очищаться не только от аэрозольных загрязнений, но также от вредных паров и газов. Выброс вредных газов и паров в атмосферу можно значительно уменьшить благодаря осуществлению технологических мероприятий.

По мере развития техники и совершенствования технологических процессов появляются новые виды веществ, выбрасываемых в атмосферу. В то же время происходит модернизация существующего и разработка новых видов технологического оборудования, в котором осуществлена полная герметизация, автоматизация, дистанционное управление. Внедряется безотходная технология, при которой исключаются выбросы в атмосферу, возникают новые методы очистки воздуха от вредных газов и паров, разрабатывается и применяется новое технологическое оборудование, в состав которого входят встроенные агрегаты для удаления и обезвреживания вредных веществ. Все это вселяет надежду, что недалеко то время, когда практически все технологические процессы станут безотходными и выброс вредных веществ в атмосферный воздух практически прекратится.

Специалист по охране окружающей среды, обладая глубокими знаниями в области очистки воздуха от пыли, должен иметь четкое представление об очистке воздуха от вредных газов и паров. Решение проблемы очистки воздуха от газовых загрязнений требует специальных знаний различных дисциплин, в первую очередь, химической технологии. Инженер, специализирующийся в области охраны окружающей среды, должен знать источники выделения паров и газов, свойства этих вредных веществ, характер их воздействия на организм человека, природную среду, другие объекты и т. д. Он должен знать основные методы обезвреживания наиболее распространенных газовых загрязнений, их технико-экономические показатели, реальные возможности и перспективы в данной области.

При очистке выбросов от газовых загрязнений приходится решать одновременно ряд проблем, связанных с тем, что в выбросах, содержащих вредные пары и газы, находятся также аэрозоли – пыль, сажа. Выбросы в ряде случаев нагреты до высоких температур, загрязнения, содержащиеся в них, многокомпонентны, и их необходимо подвергать различным методам очистки, расход выбросов по времени непостоянен, изменяется концентрация в них различных вредных веществ и т. д. Все это, конечно, осложняет очистку, требует принятия в каждом отдельном случае соответствующих решений.

Методы очистки принимают в зависимости от физико-химических свойств загрязняющего вещества, его агрегатного состояния, концентрации в очищаемой среде и др.

Радикальным решением для защиты важнейшего элемента окружающей среды – атмосферного воздуха является создание и внедрение безотходных технологических процессов, т. е. таких, при которых все отходы производства не выбрасываются в окружающую среду, а используются для полезных целей.

Соотношение между массой затраченных материалов и готовой продукции показывает материальный индекс производства, т. е. отношение суммарного удельного расхода сырья и вспомогательных материалов к единице массы готовой продукции. Если нет отходов, этот индекс равен единице. В реальных современных производствах он, как правило, больше единицы, часто весьма значительно. Так, например, при производстве некоторых красителей он составляет 9...17 и т. д., следовательно, в отходы идет от 89 до 94 % вещества, участвующего в производстве. Таким образом, судить о том, насколько данная технология близка к безотходной, можно по материальному индексу производства.

Таким образом, важнейшим мероприятием по уменьшению выбросов в атмосферу является совершенствование технологического процесса в направлении уменьшения отходов, использования их, применения процессов, не связанных с образованием и выделением в окружающую среду вредных паров и газов.

Другим важным мероприятием является герметизация оборудования.

Под герметизацией следует понимать непроницаемость внешних конструкций (стенок) и других конструкций аппаратов и коммуникаций, в которых находятся или по которым перемещаются жидкости и газы.

При недостаточной герметизации из аппаратов и коммуникаций жидкости и газы проникают в окружающую среду. Вред от этого состоит как в потере продукта, сырья, материала, так и загрязнении окружающей среды, почвы, атмосферы, водоемов.

Оксид углерода (угарный газ CO) – бесцветный газ, без запаха. Высокотоксичное вещество. Плотность по отношению к воздуху 0,967. Образуется в результате неполного сгорания углерода (сгорание углерода в условиях недостатка кислорода). Выделения CO происходят в литейных, термических, кузнечных цехах, в котельных, особенно работающих на угольном топливе, CO содержится в выхлопных газах автомобилей, тракторов и т. д. Через легкие CO проникает в кровь. Вступая

в соединение с гемоглобином, образует карбоксигемоглобин. При этом нарушается снабжение организма кислородом. В тяжелых случаях наступает удушье.

Цианиды. К цианидам относятся: цианистая (синильная) кислота (HCN), ее соли (KCN, NaCN) и др. HCN – бесцветная жидкость с запахом горького миндаля. Цианиды натрия и калия – бесцветные кристаллы, слабо пахнут синильной кислотой.

Синильная кислота используется в производстве нитрильного каучука, синтетического волокна и органического стекла, при извлечении благородных металлов из руд и др. Цианиды натрия и калия применяют в гальванических цехах при покрытии металлов медью, латунью, золотом, в фармакологическом производстве.

Синильная кислота может поступать в организм через слизистые оболочки дыхательных путей и пищеварительного тракта, в незначительном количестве через кожу. Соли синильной кислоты в организм проникают в виде пыли через ротовую полость. Синильная кислота и ее соединения высокотоксичны. Цианиды, поступившие в организм, нарушают кровообращение и снабжение организма кислородом.

Сероводород (H₂S) – бесцветный газ с запахом тухлых яиц. Температура кипения 60,9°C, плотность по отношению к воздуху 1,19. Горит синим пламенем с образованием воды и диоксида серы.

Встречается при переработке, получении или применении сернистого бария, сернистого натрия, сурьмы, в кожевенной промышленности, в свеклосахарном производстве, на фабриках искусственного шелка, при добыче нефти и ее переработке и других производствах. Поступает в организм через легкие, в небольших количествах через кожу. Обладает высокой токсичностью. Порог ощущения запаха 0,012...0,03 мг/м³, концентрация около 11 мг/м³ тяжело переносима даже для привычных к нему.

Поражает центральную нервную систему, нарушает кровоснабжение организма. При низких концентрациях обладает раздражающим действием в отношении слизистой оболочки глаз и верхних дыхательных путей.

Диоксид серы (сернистый газ SO₂) – бесцветный газ с острым запахом. Плотность по отношению к воздуху 2,213. Встречается при сжигании топлива, содержащего серу, в котельных, кузницах, литейном производстве, при производстве серной кислоты, на медеплавильных заводах, в кожевенном производстве и ряде других. Весьма распространенное вредное вещество.

В организм поступает через дыхательные пути. Оказывает сильное раздражающее действие на слизистые оболочки глаз, верхних дыха-

тельных путей. При больших концентрациях могут быть более тяжелые последствия вплоть до потери сознания, отека легких.

Оксиды азота (N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5). Весьма распространенные вредные вещества. Выделяются при производстве азотной кислоты, при производстве удобрений, при взрывных работах и др. Поступают в организм через дыхательные пути. При небольших концентрациях и малом содержании в смеси диоксида азота происходит раздражение слизистых оболочек верхних дыхательных путей. При большом содержании в смеси диоксида азота и большой концентрации смеси в воздухе наступают явления удушья.

Углеводороды ароматического ряда (бензол, толуол, ксилол и др.). Выделяются в атмосферу при коксовании каменного угля на коксохимических заводах, при перегонке нефти и при проведении различных нефтехимических процессов, при проведении лакокрасочных работ и т. д.

В обычных условиях они находятся в жидком состоянии. Температура кипения бензола (C_6H_6) $80,1^\circ C$; толуола ($C_6H_5CH_3$) $110,8^\circ C$; ксилола ($C_6H_4(CH_3)_2$) $144^\circ C$. Поступают в организм через дыхательные пути и кожу. Наиболее опасным является бензол. Ароматические углеводороды действуют на кроветворные органы и на центральную нервную систему.

Канцерогенные вещества. Ряд веществ, применяемых в промышленности, способен вызвать злокачественные опухоли в различных частях тела. Такими веществами являются хром, мышьяк, никель, асбест, бериллий, сажа, смола, пек, минеральные масла и ряд других. Злокачественные новообразования могут возникать и через значительный период (несколько лет) после прекращения работы с соответствующими веществами.

Весьма специфическую вредность представляют собой неприятные запахи, источниками которых являются газы и аэрозольные частицы, обычно в небольших количествах находящиеся в воздушной среде. Запахи неблагоприятно воздействуют на организм человека, вызывая повышенную утомляемость, нервное возбуждение или, наоборот, депрессию. С неприятными запахами приходится встречаться в районах расположения химических предприятий, а также предприятий, где происходит переработка сельскохозяйственного органического сырья, например, вблизи мясокомбинатов, табачных фабрик и др.

1.4. Основные свойства аэрозолей

Аэрозоль представляет собой дисперсную систему, в которой дисперсной средой является газ, в частности, воздух, а дисперсной фазой – твердые или жидкие частицы. Наиболее мелкие (тонкие) аэрозольные частицы по размерам близки к крупным молекулам, а для наиболее крупных наибольший размер определяется их способностью более или менее длительное время находиться во взвешенном состоянии. Обычно речь идет о частицах размером до 100...200 мкм, а по некоторым представлениям до 500 мкм.

Различают дисперсионные и конденсационные аэрозоли. Дисперсионные аэрозоли образуются при измельчении (диспергировании) твердых и жидких веществ. Конденсационные аэрозоли образуются при конденсации насыщенных паров, а также в результате газовых реакций.

Дисперсионные аэрозоли обычно значительно грубее, чем конденсационные, обладают большей полидисперсностью, имеют неправильную форму. Конденсационные аэрозоли имеют часто правильную шарообразную или кристаллическую форму и при коагуляции, сливаясь, снова получают шарообразную форму.

К аэрозолям относятся пыли, туманы и дымы.

Пылями называют дисперсионные аэрозоли с твердыми частицами, независимо от дисперсности. Пылью обычно также называют совокупность осевших частиц (гель или аэрогель).

Под *туманами* понимают газообразную среду с жидкими частицами как конденсационными, так и дисперсионными, независимо от их дисперсности.

Дымами называют конденсационные аэрозоли с твердой дисперсной фазой или включающие частицы и твердые, и жидкие.

На практике часто приходится встречаться с аэрозолями, включающими частицы как дисперсионного, так и конденсационного происхождения, обычно ультрамикроскопического размера.

Часто бывает затруднительно провести четкую границу между различными видами аэрозолей. Объясняется это тем, что аэрозольные системы состоят из частиц различного происхождения. Происходит к тому же непрерывное взаимодействие этих частиц, осаждение малых частиц на более крупные и т. д. Аэрозольная система не находится в неизменном состоянии. В результате взаимодействия частиц происходит их укрупнение, разрушение конгломератов, осаждение частиц и т. д.

Аэрозоли обычно полидисперсны, т. е. содержат частицы различных размеров. Монодисперсные частицы встречаются как исключение.

Их в некоторых количествах в виде порошков изготавливают для калибровки пылеизмерительных приборов.

В технике и в повседневной жизни постоянно приходится сталкиваться с веществами, находящимися в измельченном состоянии. Многие технологические процессы направлены на приведение их в такое состояние, например, помол зерна для получения муки.

Пыль может быть классифицирована по нескольким признакам, в том числе по своему происхождению, т. е. по материалу, из которого она образована.

В зависимости от происхождения различают пыль естественного происхождения и промышленную. Первая образуется в результате процессов, не связанных непосредственно с процессом производства, хотя во многих случаях имеется взаимосвязь между этим видом пылеобразования и хозяйственной деятельностью человека.

К пыли естественного происхождения относят пыль, образующуюся в результате эрозии почвы (на этот процесс, конечно, влияет деятельность человека), а также пыль, возникающую при выветривании горных пород, пыль космического происхождения и т. д. Естественное происхождение имеют также органические пылевидные частицы – пыльца, споры растений. К образующейся в результате эрозии почвы, обветривания горных пород и т. п. близка по составу пыль, возникающая при выветривании строительных конструкций, дорог и других сооружений.

С пылью естественного происхождения приходится сталкиваться, главным образом, при решении вопросов очистки приточного воздуха перед поступлением его в вентилируемые помещения. Промышленная пыль возникает в процессе производства. Почти каждому виду производства, каждому материалу или виду сырья сопутствует определенный вид пыли.

Многие технологические процессы направлены на получение различных материалов, состоящих из мелких частиц, например, цемента, строительного гипса, муки и т. д. Совокупность этих частиц правильно называть пылевидным материалом. Соответствующей пылью (например, цементной, мучной и т. д.) обычно называют наиболее мелкие частицы этих материалов, разносимые потоками воздуха.

Большая часть видов пыли возникает в результате процессов, связанных с обработкой материалов (резание, шлифование и т. п.), их сортировкой и транспортированием (погрузка, разгрузка и т. п.).

В зависимости от материала, из которого пыль образована, она может быть органической и неорганической.

В свою очередь органическая пыль бывает растительного (древесная, хлопковая, мучная, табачная, чайная и т. д.) и животного (шерстяная, костяная и др.) происхождения.

Неорганическая пыль подразделяется на минеральную (кварцевая, цементная и др.) и металлическую (стальная, чугунная, медная, алюминиевая и др.).

Значительная часть промышленных пылей – смешанного происхождения, т. е. состоит из частиц неорганических и органических или, будучи органической, включает в себя частицы минеральной и металлической пыли. Например, зерновая пыль, кроме частиц, образующихся при измельчении зерна, содержит также минеральные частицы, попавшие в массу зерна при выращивании и сборе урожая. Пыль, выделяющаяся при шлифовании металлических изделий, кроме металлических частиц, содержит минеральные частицы, образующиеся при взаимодействии обрабатываемого металла и орудий его обработки (абразивного круга и т. д.). Это нужно учитывать при выборе методов очистки и пылеулавливающего оборудования.

1.4.1. Основные понятия пылеулавливания и физические характеристики пыли

Масса частиц, содержащихся в единице объема газа или воздуха, называется концентрацией пыли, пылесодержанием или запыленностью и обозначается C . Число частиц n в единице объема газа или воздуха представляет собой концентрацию пыли по числу частиц и обозначается C_n .

Седиментационной скоростью V_s называется постоянная скорость оседания частиц, которую она приобретает в спокойной среде под влиянием силы тяжести. Она зависит от размера, формы и плотности вещества частицы, а также от плотности и вязкости среды.

Скорость витания (парения) частицы представляет собой скорость вертикально восходящего потока, численно равную седиментационной скорости.

Размер частицы ($d_{\text{ч}}$, d_n , d), определяющий ее крупность, может быть охарактеризован длиной стороны частицы, размерами ее проекции, шириной ячейки сита. Диаметр точно характеризует размер только шарообразных частиц. Для описания несферических частиц обычно определяют коэффициент сферичности, представляющий собой отношение площади поверхности сферы такого же объема, какой имеет рассматриваемая частица, к площади поверхности этой частицы.

Эквивалентный диаметр d_e , применяется для характеристики размера частиц, отличающихся по своей форме от шара. Существуют следующие понятия эквивалентного диаметра:

- диаметр шара, объем которого равен объему частицы;
- диаметр круга, площадь которого равна площади проекции частицы.

Частицы, присутствующие в атмосфере, значительно различаются по плотности и по степени агрегации, поэтому целесообразно определять их размеры по аэродинамическому поведению.

Седиментационный диаметр (диаметр Стокса, d_s, d_{St}) частицы находят как диаметр сферической частицы, обладающей той же скоростью оседания, что и рассматриваемая частица, и плотностью, равной объемной плотности материала рассматриваемой частицы. Когда анализ пыли производится седиментометрическими или инерционными методами, под диаметром частиц всегда подразумевается и их седиментационный диаметр.

Диспергационные и конденсационные аэрозоли обычно образуются из многих материалов, характеризующихся разными плотностями, поэтому проще для определения размеров частиц использовать аэродинамический диаметр d_a . Эта величина представляет собой диаметр сферической частицы, имеющей такую же скорость оседания, что и рассматриваемая частица, и плотность, равную 1000 кг/м^3 .

Рассчитывая средние размеры частиц, необходимо помнить о цели таких расчетов. Средние значения желательнее использовать для того, чтобы характеризовать определенные физические свойства, например, поверхность или объем. Так, если необходимо определить поверхность пылеобразного материала, то наибольшее внимание следует уделять наиболее мелким частицам. Средний диаметр рассчитывают как диаметр гипотетической частицы, которая является представительной для всех частиц данной пробы. Предложены следующие формулы:

Средний диаметр	$d_n = \Sigma n \cdot d / \Sigma n.$
Средний диаметр по длине	$d_{ln} = \Sigma n \cdot d^2 / \Sigma n \cdot d.$
Средний диаметр по поверхности	$d_{sn} = (\Sigma n \cdot d^2 / \Sigma n)^{1/2}.$
Средний диаметр по объему	$d_{vn} = (\Sigma n \cdot d^3 / \Sigma n)^{1/3}.$
Объемно-поверхностный средний диаметр (средний диаметр Сотэ)	$d_{vs} = \Sigma n \cdot d^3 / \Sigma n \cdot d^2.$

Плотность пыли. Важнейшей характеристикой пыли является их плотность, измеряемая в килограммах на кубический метр или граммах на кубический сантиметр. Различают истинную плотность (присущую

материалу, из которого состоит пыль), насыпную (или объемную) плотность пыли и кажущуюся (объемную) плотностью частиц пыли.

Плотностью материала или истинной плотностью частиц пыли называют массу единицы их объема без внутренних пор. Насыпная плотность пыли, в отличие от истинной учитывает наличие воздушных зазоров между частицами свеженасыпанной пыли. Величиной насыпной плотности пользуются для определения объема, который занимает пыль в бункерах.

Большое значение с точки зрения пылеулавливания имеет понятие о кажущейся плотности, представляющей собой отношение массы частицы к занимаемому ею объему, включая поры, пустоты, неровности и т. п. Гладкая монолитная частица имеет кажущуюся плотность, практически совпадающую с истинной. Такие частицы в сухих инерционных аппаратах улавливаются лучше, чем пористые, так как при одинаковой массе они испытывают меньшее увлекающее действие очищенных газов, покидающих газоочистительную установку. И наоборот, частицы с меньшей кажущейся плотностью при одинаковой массе лучше улавливаются в таких газоочистительных установках, как пенные аппараты и рукавные фильтры, из-за большей вероятности захвата частиц водой или фильтровальной тканью.

Пористость слоя пыли ε определяется, исходя из плотности материала частиц ρ_m и насыпной плотности слоя $\rho_{нас}$ из следующего соотношения:

$$\varepsilon = (\rho_m - \rho_{нас})/\rho_m. \quad (1.1)$$

Удельной поверхностью S называется отношение поверхности частиц пыли к их массе или объему. По величине удельной поверхности можно судить о степени дисперсности пыли: чем она больше, тем выше степень дисперсности. В практике пылеулавливания, а также в производственной технологии такая характеристика представляет определенные преимущества, так как степень дисперсности может быть выражена одной величиной – удельной поверхностью.

Если условно предположить, что все частицы имеют одинаковый размер и шарообразную форму, то, зная удельную поверхность S (в $\text{см}^2/\text{см}^3$), можно вычислить средний диаметр частицы d_{cp} :

$$S = \frac{n \cdot S_{вн}}{n \cdot V} = \frac{n \cdot \rho \cdot d_{cp}^2}{n \cdot \rho \cdot d_{cp}^3 / 6} = \frac{6}{d_{cp}}; \quad d_{cp} = 6/S. \quad (1.2)$$

Здесь n – число частиц; $S_{вн}$ и V – соответственно внешняя поверхность и объем шарообразной частицы, имеющей диаметр d_{cp} .

Слипаемость пыли. Склонность частиц к сцеплению друг с другом определяется аутогезионными (когезионными) свойствами и в технике пылеочистки получила название «слипаемость».

Взаимодействие пылевых частиц между собой называется аутогезией. Аутогенным воздействием вызывается образование конгломератов пыли. Взаимодействие пылевых частиц с поверхностями называется адгезией.

Обычно, когда речь идет о взаимодействии пылевых частиц между собой, явления аутогезии именуют слипаемостью. Она обусловлена силами электрического, молекулярного и капиллярного происхождения. Устойчивая работа пылеулавливающего оборудования во многом зависит от слипаемости пыли. В качестве показателя слипаемости принимают прочность пылевого слоя на разрыв, Па.

По степени слипаемости пыли могут быть разделены на четыре группы (см. табл. 1.3).

Наличие схватывающихся пылей в составе загрязнителей указывает на возможность химических реакций между компонентами выбросов.

Считают, что для влажной пыли степень ее слипаемости должна быть увеличена на один уровень. Слипаемость возрастает с уменьшением размера частиц.

Таблица 1.3

Группы слипаемости пыли

Группа слипаемости	Разрывная прочность слоя пыли, Р, Па	Некоторые пыли данной группы
I	Неслипающиеся, $P < 60$	Доломитовая, глиноземная, шлаковая
II	Слабослипающиеся, $P = 60 \dots 300$	Коксовая, доменная, апатитовая
III	Среднеслипающиеся, $P = 300 \dots 600$	Несхватывающиеся влажные пыли, цементная, торфяная, металлическая, мучная, пыль с максимальным размером частиц 25 мкм
IV	Сильнослипающиеся, $P > 600$	Влажные схватывающиеся пыли, цементная, гипсовая, волокнистые пыли (асбестовая, хлопковая, шерстяная); все пыли с частицами не более 10 мкм

Сыпучесть пыли. Сыпучесть характеризует подвижность частиц пыли относительно друг друга и их способность перемещаться под действием внешней силы. Сыпучесть зависит от размера частиц, их влажности и степени уплотнения.

Характеристики сыпучести используются при определении угла наклона стенок бункеров, течек и др. устройств, связанных с накоплением и перемещением пыли и пылевидных материалов.

Различают статический и динамический угол естественного откоса. Динамический угол естественного откоса относится к случаю, когда происходит падение частиц на плоскость.

Под статическим углом естественного откоса (его называют также углом обрушения) понимают угол, который образуется при обрушении слоя в результате удаления подпорной стенки.

Статический угол естественного откоса всегда больше динамического угла естественного откоса.

Гигроскопичностью пыли называется ее способность поглощать влагу из воздуха. Поглощение влаги оказывает влияние на такие свойства пыли, как электрическая проводимость, слипаемость, сыпучесть и др.

Равновесие между относительной влажностью воздуха и влажностью материала выражает изотерма сорбции. Пользуясь изотермой сорбции, можно судить о поведении пыли в аппаратах, емкостях для пыли, пылепроводах.

Содержание влаги в пыли выражает влагосодержание или влажность. Влагосодержание – отношение количества влаги в пыли к количеству абсолютно сухой пыли. Влажность – отношение количества влаги в пыли ко всему количеству пыли.

Гигроскопическая влага пыли, т. е. влага, которая удерживается на ее поверхности, в порах и капиллярах, может быть определена при высушивании пробы пыли до постоянной массы в сушильном шкафу.

Равновесную влажность пыли (изотерму сорбции) определяют, выдерживая ее до постоянной массы в воздушной среде с известной относительной влажностью.

Смачиваемость пыли. На смачивании пыли распыленной водой основано мокрое пылеулавливание. Смачиваемость пыли определяет возможность ее гидроудаления, применение мокрой пылеуборки производственных помещений.

Электрические свойства пыли. Электрические свойства оказывают значительное влияние на поведение пылевых частиц. Электрические силы во многом определяют процесс коагуляции, устойчивость пылевых агрегатов, взрывоопасность пыли, ее воздействие на живые организмы. Электрические свойства пыли должны быть учтены при решении вопросов, связанных с очисткой газов (воздуха) от пыли, в первую очередь, с работой электрофильтров. Данные об электрических свойствах улавливаемой пыли могут быть использованы для оптимизации работы электрофильтров, эффективность и устойчивость которых непосредственно зависит от этих свойств.

Основные электрические свойства пыли – удельное электрическое сопротивление и электрический заряд пыли.

Удельное электрическое сопротивление (УЭС, Ом·м) характеризует электрическую проводимость слоя пыли. УЭС равно сопротивлению прохождения электрического тока через куб пыли со стороной, равной 1 м.

По значению УЭС пыль можно разделить на три группы: хорошо проводящую $< 10^2$ Ом·м, со средней проводимостью $10^2 \dots 10^{8-9}$ Ом·м, высокоомную $> 10^{8-9}$ Ом·м. Электрическое сопротивление пыли обусловлено поверхностной и объемной проводимостью. Поверхностный слой пылинок по своим электрическим свойствам отличается от основной массы вследствие того, что на поверхности адсорбируются влага и газы. Объемная (внутренняя) проводимость определяется проводимостью материала частицы. Она возрастает с повышением температуры в результате повышения энергии электронов.

При комнатной температуре пыль адсорбирует из воздуха влагу. Поверхностная проводимость повышается, сопротивление понижается. По мере повышения температуры происходит испарение влаги и сопротивление возрастает. Затем, при дальнейшем повышении температуры до $90 \dots 180^\circ\text{C}$, благодаря тепловому возбуждению электронов вещества, происходит уменьшение сопротивления. Таким образом, зная зависимость между температурой и сопротивлением, можно в определенных пределах воздействовать на проводимость пыли.

УЭС пыли зависит также от химического состава, размера и упаковки частиц.

Электрический заряд пыли. Пылевая, как и другая аэрозольная частица, может иметь один или несколько электрических зарядов или быть нейтральной. Аэрозольная система может иметь в своем составе частицы, заряженные положительно, отрицательно, нейтральные. Соотношение этих частиц определяет суммарный заряд системы.

Пылевые частицы получают электрический заряд как в процессе образования, так и после образования, находясь во взвешенном состоянии, в результате взрыва, диспергирования, взаимного трения, трения о воздух, а также вследствие адсорбции ионов при ионизации среды. Последний способ электризации является основным для взвешенных частиц.

Электрическое состояние аэрозольной системы не остается постоянным во времени. В результате взаимодействия друг с другом и с окружающей средой взвешенные частицы получают заряд, отдают его, нейтрализуются.

Электрические свойства пыли оказывают определенное воздействие на устойчивость аэрозоля, а также на характер воздействия пылевых

частиц на живой организм. Известно также, что импульсом в процессе образования взрыва может быть заряд статического электричества.

По данным некоторых гигиенистов, пылевые частицы, имеющие электрический заряд, в два раза интенсивнее задерживаются в дыхательных путях, чем нейтральные.

Обычно неметаллические частицы заряжаются положительно, а металлические – отрицательно. Соли NaCl , CaCl_2 заряжаются положительно, а CaCO_3 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; MgCO_3 – отрицательно.

Частицы, имеющие одноименные заряды, при взаимодействии отталкиваются, разноименные – притягиваются.

Взаимодействие двух тел, размерами которых можно пренебречь, описывается законом Кулона. При высокой концентрации частиц во взвешивающей среде кулоновские силы способствуют процессам коагуляции.

Горючесть и взрываемость пыли. Способность образовывать с воздухом взрывоопасную смесь и способность к воспламенению являются важнейшими отрицательными свойствами многих видов пыли.

Такие вещества, как зерно и сахар, хотя и способны сгорать при определенных условиях, не являются взрывоопасными веществами. Будучи же приведенными в пылевидное состояние, они становятся не только пожароопасными, но и взрывоопасными. Многие виды пыли образуют с воздухом взрывоопасные смеси, которые способны взрываться.

Горючие пыли по степени взрыво- и пожароопасности делятся на четыре класса.

1-й класс – наиболее взрывоопасные – аэрозоли, имеющие нижний концентрационный предел воспламенения (взрываемости) (НКПВ) до 15 г/м^3 (сера, нафталин, канифоль, пыль мельничная, торфяная, эбонитовая).

2-й класс – взрывоопасные – аэрозоли, имеющие величину НКПВ от 15 до 65 г/м^3 (алюминиевый порошок, лигнин, пыль мучная, сенная, сланцевая).

3-й класс – наиболее пожароопасные – аэрогели, имеющие величину НКПВ больше 65 г/м^3 и температуру самовоспламенения до $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (табачная, элеваторная пыль).

4-й класс – пожароопасные – аэрогели, имеющие величину НКПВ больше 65 г/м^3 и температуру самовоспламенения больше $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (древесные опилки, цинковая пыль).

Ниже приводятся пределы взрываемости горючих пылей (табл. 1.4).

Таблица 1.4

Показатели взрывной опасности некоторых взрывоопасных пылей
и волокон

Взрывоопасная пыль (волокно)	Температура самовоспла- менения аэрозоля t_c , °С	Нижний концентрационный предел взрываемости (НКПВ), г/м ³
Алюминий	550	40,0
Ацетат целлюлозы	410	35,0
Древесная мука	430	11,2
Какао	420	45,0
Каучук синтетический	320	30,0
Магний	480	20,0–30,0
Мельничная пыль	800	17,6
Нафталин	575	2,5
Сахар свекловичный	360	8,9
Смола эпоксидная	477	17,2
Титан	330	45,0
фенопласт	491	36,8
Чай	925	32,8
Этилцеллюлоза	657	37,8

Основными показателями пожарной опасности являются температура самовоспламенения и концентрационные пределы воспламенения.

Температура самовоспламенения характеризует минимальную температуру вещества, при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций, заканчивающееся возникновением пламенного горения.

Температура вспышки – самая низкая (в условиях специальных испытаний) температура горючего вещества, при которой над поверхностью образуются пары и газы, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания, но скорость их образования еще недостаточна для последующего горения.

Температура воспламенения – температура горения вещества, при которой оно выделяет горючие пары и газы с такой скоростью, что после воспламенения их от источника зажигания возникает устойчивое горение.

Температурные пределы воспламенения – температуры, при которых насыщенные пары вещества образуют в данной окислительной среде концентрации, равные соответственно нижнему и верхнему концентрационным пределам воспламенения жидкостей.

Минимальная концентрация горючих газов и паров в воздухе, при которой они способны загораться и распространять пламя, называется нижним концентрационным пределом воспламенения.

Максимальная концентрация горючих газов и паров, при которой еще возможно распространение пламени, называется верхним концентрационным пределом воспламенения.

Указанные пределы зависят от температуры газов и паров: при увеличении температуры на 100 °С величины нижних пределов воспламенения уменьшаются на 8...10 %, верхних – увеличиваются на 12...15 %.

Пожарная опасность вещества тем больше, чем ниже нижний и выше верхний пределы воспламенения и чем ниже температура самовоспламенения.

Пыли горючих и некоторых не горючих веществ (например, алюминий, цинк) могут в смеси с воздухом образовать горючие концентрации.

Наибольшую опасность по взрыву представляет взвешенная в воздухе пыль. Однако и осевшая на конструкциях пыль представляет опасность не только с точки зрения возникновения пожара, но и вторичного взрыва, вызываемого в результате взвихривания пыли при первичном взрыве.

Минимальная концентрация пыли в воздухе, при которой происходит ее загорание, называется нижним пределом воспламенения пыли.

Верхние пределы взрываемости (ВКПВ) пыли весьма велики и внутри помещений практически трудно достижимы, поэтому они не представляют интереса. Например, ВКПВ пыли сахара составляет 13,5 кг/м³. Поскольку достижение очень больших концентраций пыли во взвешенном состоянии практически нереально, термин «верхний предел воспламенения» к пылям не применяется. Аэрозоль способен взрываться при размерах твердых частиц менее 76 мкм.

Специфические характеристики пылегазовых выбросов. Все реальные газовые выбросы содержат воду в состоянии перегретого, насыщенного или влажного пара. Молекулы и агрегированные частицы воды диффундируют в отбросные газы, испаряясь и возгоняясь с жидких и твердых поверхностей, уносятся газовым потоком при разбрызгивании и распылении жидкости, образуются в газовой фазе при протекании химических реакций (например, при горении топлива), попадают в выбросы вместе с воздухом, участвующим в технологическом процессе.

Максимально возможное содержание водяного пара в неподвижном газовом объеме однозначно связано с параметрами его состояния. Количественно содержание влаги в газах характеризуется абсолютной относительной влажностью. Абсолютной влажностью или влагосодержанием d называют массу водяных паров, приходящуюся на единицу объема или массы газа. Относительная влажность показывает степень насыщения газа водяным паром и представляет собой отношение

имеющегося количества водяного пара в газе к максимально возможному в данных условиях. Относительную влажность удобно выражать через отношение парциального давления водяного пара в газе к давлению (упругости) насыщенного пара при той же температуре.

Носителями загрязняющих выделений большинства производственных выбросов служат воздух или дымовые газы. Упругость насыщенных паров и другие параметры воздуха, загрязненного не более чем на несколько процентов, можно с допустимой для инженерных расчетов погрешностью определять по таблицам и диаграммам влажного воздуха. Влажность дымовых газов зависит от вида, состава, а иногда и способа сжигания потребляемого топлива, от влажности воздуха, поступающего в зону горения и газоходы топливоиспользующего устройства и определяется расчетом по стехиометрическим и балансовым уравнениям.

Если известны значения температуры t ($^{\circ}\text{C}$), относительной влажности φ (%) газа произвольного состава и его давление (для атмосферного воздуха – атмосферное давление) p (Па), то остальные параметры можно вычислить по соотношениям:

$$p_{\text{п}} = \varphi \cdot p_{\text{н}} \quad [\text{Па}], \quad (1.3)$$

$$\rho_{\text{п}} = \varphi \cdot \rho_{\text{н}} \quad [\text{кг}/\text{м}^3], \quad (1.4)$$

$$p_{\text{г}} = p - \varphi \cdot p_{\text{н}} \quad [\text{Па}], \quad (1.5)$$

$$\rho_{\text{г}} = (p - \varphi \cdot p_{\text{н}}) / (R_{\text{г}} \cdot T) \quad [\text{кг}/\text{м}^3], \quad (1.6)$$

$$d = \varphi \cdot \rho_{\text{н}} \cdot R_{\text{г}} \cdot T / (p - \varphi \cdot p_{\text{н}}) \quad [\text{кг}/\text{кг}], \quad (1.7)$$

$$g_{\text{г}} = (1 + d)^{-1} \quad [\text{кг}/\text{кг}], \quad (1.8)$$

$$g_{\text{п}} = d / (1 + d) \quad [\text{кг}/\text{кг}], \quad (1.9)$$

$$R = (R_{\text{г}} + R_{\text{п}} \cdot d) / (1 + d) \quad [\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})], \quad (1.10)$$

$$c = (c_{\text{г}} + c_{\text{п}} \cdot d) / (1 + d) \quad [\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})], \quad (1.11)$$

$$i = (i_{\text{г}} + i_{\text{п}} \cdot d) / (1 + d) \quad [\text{кДж}/\text{кг}], \quad (1.12)$$

где $\rho_{\text{н}}$, $p_{\text{н}}$ – плотность ($\text{кг}/\text{м}^3$) и давление (Па) насыщенного пара при заданной температуре T ; $\rho_{\text{п}}$, $p_{\text{п}}$, $g_{\text{п}}$ – плотность, парциальное давление и массовая доля пара; $\rho_{\text{г}}$, $p_{\text{г}}$, $g_{\text{г}}$ – то же, сухого газа; $R_{\text{п}}$, $c_{\text{п}}$, $i_{\text{п}}$ – газовая постоянная, кДж/(кг·К), теплоемкость, Дж/(кг·К) и энтальпия, кДж/кг пара; $R_{\text{г}}$, $c_{\text{г}}$, $i_{\text{г}}$ – то же, сухого газа; R , c , i – то же, влажного газа.

В реальных газовых выбросах наряду с влагой всегда присутствует определенное количество твердых частиц, которые находятся в постоянном контакте с жидкой и газовой фазой. В конкретных условиях взаимодействие частиц, находящихся в различных агрегатных состояниях, может проявиться в химических реакциях, механическом смешивании или взаимном растворении.

Для правильного выбора способов обработки твердых и, в особенности, жидких загрязнителей газовых выбросов важно знать не только их дисперсный, но и химический состав. Ингредиенты загрязнителей могут быть инертны или химически активны к материалу очистного устройства и коммуникаций, к влаге, сорбентам, могут испаряться, возгоняться, разлагаться, воспламеняться при обработке. Чтобы избежать негативных последствий или непредвиденных результатов разрабатываемого способа обезвреживания, необходимо иметь информацию о химическом составе загрязнителей и свойствах ингредиентов в области параметров, соответствующей условиям их обработки.

1.4.2. Дисперсный состав пыли

В комплексе физико-химических свойств пыли ее дисперсный состав является одной из наиболее важных характеристик. Не зная степени дисперсности промышленных пылей, нельзя объективно оценить степень очистки в действующих пылеочистных устройствах и прогнозировать ее для проектируемых установок. Методы расчета эффективности многих пылеуловителей основаны на использовании данных о дисперсном составе пыли и функции фракционной степени очистки. В свою очередь, фракционные степени очистки газа от пыли в каком-либо аппарате можно определить только на основе достаточно достоверных анализов дисперсного состава исходной, уловленной или вынесенной пыли.

Дисперсность – степень измельчения вещества. Под дисперсным (зерновым, гранулометрическим) составом понимают распределение частиц аэрозолей по размерам. Он показывает, из частиц какого размера состоит данный аэрозоль, и массу или количество частиц соответствующего размера.

Дисперсность в значительной мере определяет свойства аэрозолей. В результате измельчения изменяются некоторые свойства вещества и приобретаются новые. Это вызвано, в основном, тем, что при диспергировании вещества многократно увеличивается его суммарная поверхность. В результате резкого увеличения суммарной поверхности вещества повышается поверхностная энергия, что влечет за собой увеличение физической и химической активности. Очень быстро и интенсивно протекают реакции окисления этих веществ. О повышении физической активности говорит, например, то, что измельченные вещества растворяются во много раз быстрее, чем исходный материал.

Во взвешивающей газообразной среде присутствует влага, пары кислот, щелочей. В результате их поглощения свойства частиц отличаются от свойств исходного материала.

Дисперсный состав характеризует аэрозоль с различных сторон. Кроме физических и химических свойств, дисперсный состав определяет в значительной мере характер и условия распространения аэрозолей в воздушной среде. Мелкодисперсная пыль осаждается значительно медленнее, а особо мелкодисперсная пыль практически вовсе не осаждается. Таким образом, рассеивание пылевых частиц в воздухе в значительной мере определяется дисперсным составом пыли. Важнейший вопрос пылеулавливания – выбор пылеулавливающего оборудования – решается главным образом на основании дисперсного состава пыли.

Дисперсный состав пыли имеет первостепенное значение для разработки и совершенствования пылеулавливающих аппаратов и систем, а также для осуществления мероприятий по предотвращению выделения пыли и ее распространению.

Дисперсный состав аэрозолей определяют лабораторными исследованиями с использованием различных методов.

Дисперсный состав пыли большей частью задается в виде таблиц экспериментальных данных. Эти данные могут быть записаны как содержания отдельных фракций пыли, представляющих собой доли массы или числа частиц между двумя значениями их диаметров (см. табл. 1.5).

Данные седиментометрического и ряда других методов анализа обычно представляются в виде таблиц, в которых указаны содержание частиц (в процентах от общей массы пыли или от общего числа частиц), имеющих размер меньше или больше $d_{\text{ч}}$. По аналогии с данными ситового анализа, доля частиц мельче $d_{\text{ч}}$ называется *проходом* и обозначается D (от немецкого *Durchgang*), а доля частиц крупнее $d_{\text{ч}}$, соответственно, называется *остатком* и обозначается R (от немецкого *Rest*). В табл. 1.6 данные, указанные в табл. 1.5, пересчитаны на значения проходов и остатков.

Таблица 1.5

Дисперсный состав кварцевой пыли

Диаметр частиц, d ($d_{\text{ч}}$), мкм	% от общей массы пыли
< 2,5	5,8
2,5–4	3,4
4–6,3	5,8
6,3–10	6,5
10,0–16	9,5
16–25	11,2
25–40	11,8
40–63	11
63–100	6
> 100	29

Функция, которая при любом фиксированном d_q , равна отношению массы частиц, диаметр которых меньше d_q , к общей массе всех частиц пыли, выраженному долям или в процентах, называется функцией распределения по проходу $D(d_q)$. Если имеются исходные данные по дисперсному составу пыли (например, данные табл. 1.5), значения проходов и остатков можно рассчитать по формулам:

$$D_i(d) = \sum_1^i m_i(d) / \sum_1^n m_i(d); R_i(d) = 1 - D_i(d), \quad (1.13)$$

где m_i – масса отдельной фракции частиц, диаметр которых меньше d_i ; n – общее количество отдельных фракций пыли.

Таблица 1.6

Дисперсный состав кварцевой пыли по «полным проходам»
и по «полным остаткам»

Диаметр частиц, $d(d_q)$, мкм	D , %	R , %
2,5	5,8	94,2
4	9,2	90,8
6,3	15	85
10	21,5	78,5
16	31	69
25	42,2	57,8
40	54	46
63	65	35
100	71	29

Для аналитического описания кривых распределения и плотности распределения пыли и порошкообразных материалов были предложены различные формулы. Наиболее обоснованным и широко применяемым в настоящее время является логарифмически-нормальное распределение, которое отличается от нормального Гауссова распределения тем, что в качестве аргумента подставлен вместо диаметра частиц d_q его логарифм $\lg(d_q)$:

$$D(d_q) = \Phi(x) = \frac{100}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{x^2}{2}} dx, \quad (1.14)$$

где $x = (\lg d_q - \lg d_{50}) / \lg \sigma$; d_{50} – медианный диаметр, при котором масса всех частиц анализируемой пыли меньше или крупнее d_{50} составляет 50 %; $\lg \sigma$ – стандартное отклонение величины $\lg d_q$; $\lg^2 \sigma$ – дисперсия величины $\lg d_q$.

Величины d_{50} и $\lg \sigma$, называемые параметрами распределения, полностью определяют положение и форму кривой распределения частиц пыли по диаметрам. Максимум кривой распределения (рис. 1.2) лежит в

точке $x = 0$ (при $\lg d_q = \lg d_{50}$), точки перегиба кривой находятся при $x = -1$ и $x = +1$ (при $\lg d_q = \lg d_{50} - \lg \sigma$ и $\lg d_q = \lg d_{50} + \lg \sigma$ соответственно).

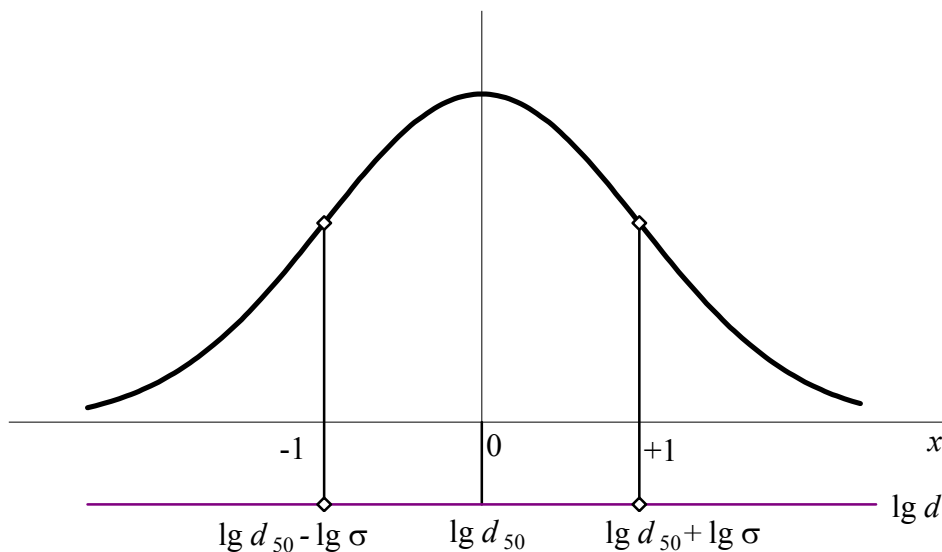


Рис. 1.2. Дифференциальная кривая логарифмически-нормального распределения частиц пыли

Величины d_{50} и $\lg \sigma$ используются при расчетах эффективности пылеулавливания различных очистных устройств. Их можно определить двумя методами: приближенно – расчетным путем; более точно – графическим методом.

Расчетный метод. Используя данные табл. 1.5, величины d_{50} и $\lg \sigma$ рассчитывают по следующим формулам:

$$\lg d_{50} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \cdot \lg d_i}{\sum_{i=1}^n m_i}; \quad (1.15)$$

$$\lg \sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^n m_i \cdot (\lg d_{50} - \lg d_i)^2}{\sum_{i=1}^n m_i} \right]^{1/2} \quad (1.16)$$

где m_i – масса отдельной фракции частиц; d_i – средний диаметр частиц отдельной фракции; n – общее количество отдельных фракций пыли.

Графический метод. График дисперсного состава пыли обычно приводят в вероятностно-логарифмической системе координат. По оси абсцисс такой системы координат откладывают значения размеров частиц в логарифмическом масштабе, а по оси ординат – значение проходов (в долях или процентах) в вероятностном масштабе, т. е. значения интеграла вероятностей для соответствующих значений проходов.

Значению $D(d_q) = 50\%$ соответствует значение функции $D(d)$ в вероятностно-логарифмической системе координат = 0; значению

$D(d_q) = 15,9\%$ соответствует $D(d)_{\text{вер-лог}} = -1$; значению $D(d_q) = 84,1\%$ соответствует $D(d)_{\text{вер-лог}} = 1$.

Построив по результатам дисперсионного анализа интегральную функцию распределения частиц по размерам в вероятностно-логарифмической системе координат (рис. 1.3), можно выразить это распределение в виде двух параметров: d_{50} и $\lg\sigma$.

Значению d_{50} отвечает точка пересечения построенного графика с осью абсцисс, а $\lg\sigma_q$ находят из соотношения, которое является свойством интеграла вероятности:

$$\lg\sigma = \lg d_{15,9} - \lg d_{50} = \lg d_{50} - \lg d_{84,1} \quad (1.17)$$

если строился график функции $R(d_q)$, или

$$\lg\sigma = \lg d_{84,1} - \lg d_{50} = \lg d_{50} - \lg d_{15,9} \quad (1.18)$$

если строился график функции $D(d_q)$. Здесь $d_{84,1}$ и $d_{15,9}$ – абсциссы точек, ординаты которых имеют значения 1 (84,1 %) и -1 (15,9 %) соответственно.

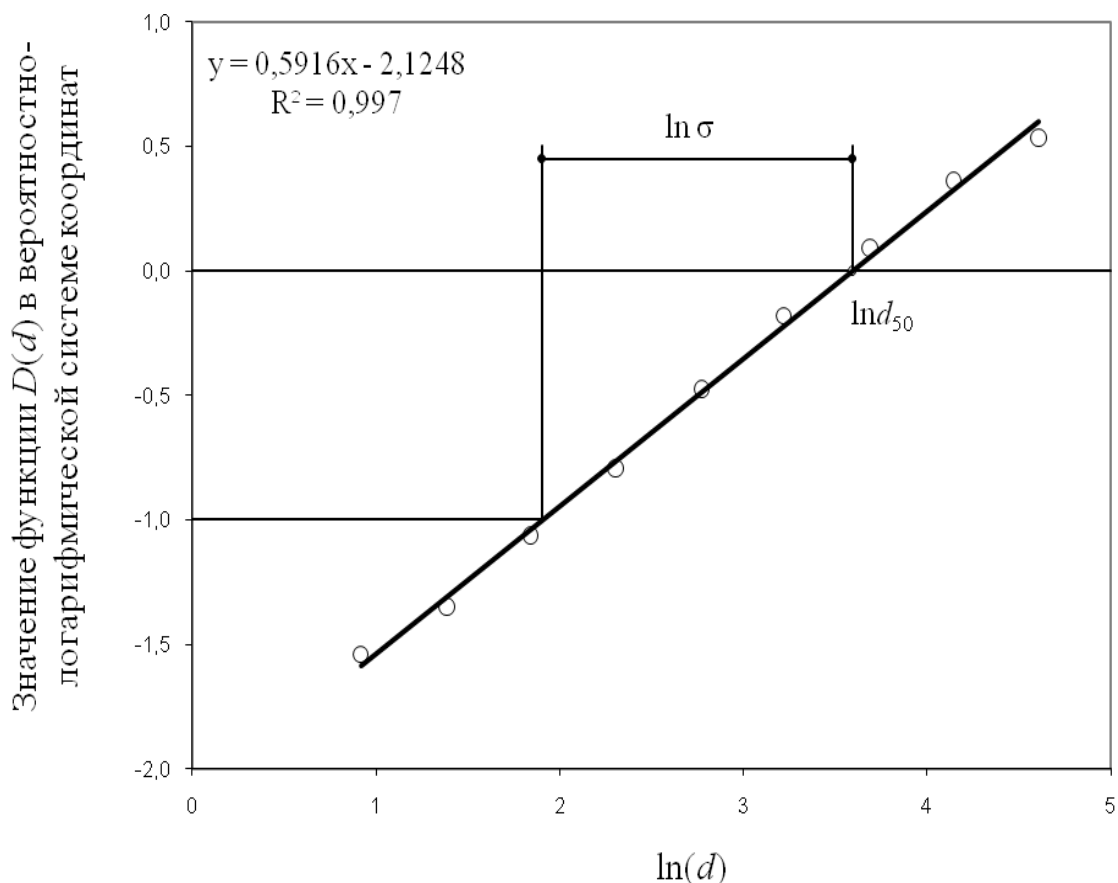


Рис. 1.3. Интегральное распределение частиц пыли по массе в вероятностно-логарифмической системе координат

Пример

Определить параметры, характеризующие дисперсный состав пыли объединенного потока отходящих газов с участков очистки и дробеструйки. Общий объем воздуха удаляемого с участков очистки и дробеструйки – 2300 м³/ч; с участка очистки – 1150 м³/ч; с участка дробеструйки – 1150 м³/ч. Характеристика запыленного воздуха от отдельных участков представлена в табл. 1.7.

Таблица 1.7

Характеристика запыленного воздуха

Оборудование	Средняя концентрация пыли, мг/м ³	Фракционный состав, %					
		Размеры частиц, мкм					
		0...5	5...10	10...20	20...40	40...60	>60
Участок очистки	4000	13,0	12,1	22,8	22,9	21,7	7,5
Участок дробеструйки	2500	5,8	8,5	7,9	15,9	15,8	46,1

Решение

Учитывая одинаковую производительность этих участков по отсасываемому воздуху, средняя концентрация пыли в общем воздуховоде составляет – 3250 мг/м³; средний фракционный состав пыли, %:

$$0...5 \text{ мкм} - (0,130 \cdot 4000 + 0,058 \cdot 2500) \cdot 100 / (2 \cdot 3250) = 10,2 \%;$$

$$5...10 \text{ мкм} - (0,121 \cdot 4000 + 0,085 \cdot 2500) \cdot 100 / (2 \cdot 3250) = 10,7 \%;$$

$$10...20 \text{ мкм} - (0,228 \cdot 4000 + 0,079 \cdot 2500) \cdot 100 / (2 \cdot 3250) = 17,1 \%;$$

$$20...40 \text{ мкм} - (0,229 \cdot 4000 + 0,159 \cdot 2500) \cdot 100 / (2 \cdot 3250) = 20,2 \%;$$

$$40...60 \text{ мкм} - (0,217 \cdot 4000 + 0,158 \cdot 2500) \cdot 100 / (2 \cdot 3250) = 19,4 \%;$$

$$>60 \text{ мкм} - (0,075 \cdot 4000 + 0,461 \cdot 2500) \cdot 100 / (2 \cdot 3250) = 22,4 \%.$$

Таблица 1.8

Дисперсный состав пыли по «полным проходам»

d , размер частиц, мкм	$D(d)$, содержание фракции по «полным проходам», %	$\ln(d)$	$D(d)_{\text{вер-лог}}$, (значение функции $D(d)$ в вероятностно-логарифмической системе координат)
5	10,2	1,6094	-1,296
10	20,9	2,3026	-0,814
20	38,0	2,9957	-0,284
40	58,2	3,6889	0,1901
60	77,6	4,0943	0,7584

Значение функции $D(d)$ в вероятностно-логарифмической системе координат можно определить по следующему корреляционному уравнению:

$$D(d)_{\text{вер-лог}} = 0,0000062 \cdot D(d)^3 - 0,0009298 \cdot D(d)^2 + 0,0692255 \cdot D(d) - 1,9116589.$$

График зависимости $D(d)_{\text{вер-лог}}$ от $\ln(d)$ (рис. 1.4) имеет вид прямой линии, что свидетельствует о логарифмически-нормальном характере распределения. Корреляционное уравнение, связывающее величины $D(d)_{\text{вер-лог}}$ и $\ln(d)$, следующее:

$$D(d)_{\text{вер-лог}} = 0,7961 \cdot \ln(d) - 2,6281, \text{ с коэффициентом корреляции } 0,9985.$$

Значение d_{50} находим по точке пересечения построенного графика с осью абсцисс, или из корреляционного уравнения при $D(d)_{\text{вер-лог}} = 0$. $\ln d_{50} = 2,6281 / 0,7961 = 3,3012$ или $d_{50} = 27,15$ мкм.

$\ln \sigma$ находят из соотношения $\ln \sigma = \ln d_{50} - \ln d_{15,9}$. Значению $\ln d_{15,9}$ соответствует значение $D(d)_{\text{вер-лог}} = -1$. $\ln \sigma = 3,3012 - (-1 + 2,6281) / 0,7961 = 1,256$.

Параметры, определяющие дисперсионный состав пыли: $d_{50} = 27,15$ мкм; $\ln \sigma = 1,256$.

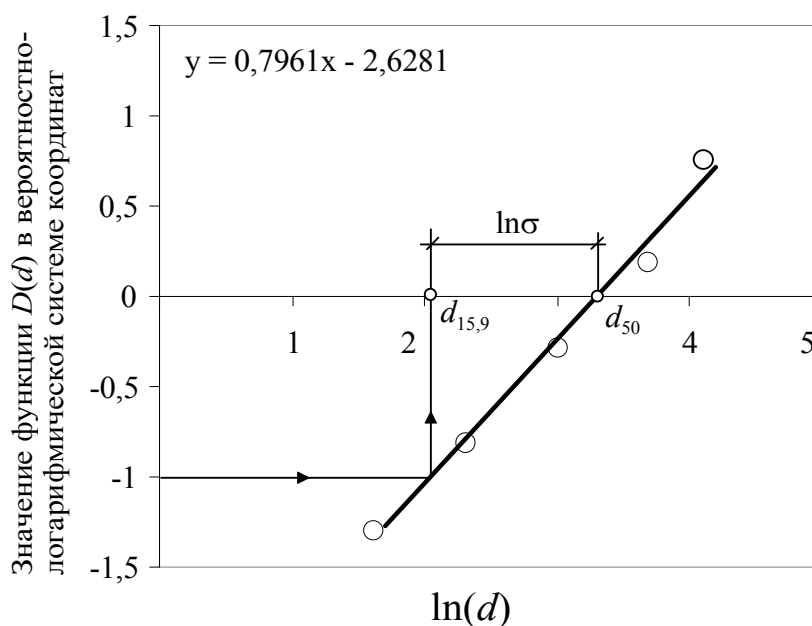


Рис. 1.4. Интегральное распределение частиц пыли участков очистки и дробеструйки

Задания к разделу 1.4

Определить параметры, характеризующие дисперсный состав летучей золы (d_{50} и $\lg \sigma$):

- | | |
|--|--------|
| • Объем очищаемого газа, м ³ /ч | 3500 |
| • Температура отходящих газов, °С | 60 |
| • Относительная влажность отходящих газов, % | 10 |
| • Давление (абсолютное) в циклоне, Па | 101325 |
| • Запыленность отходящих газов, г/м ³ | 56 |
| • Плотность частиц золы, кг/м ³ | 1250 |

Таблица 1.9

Дисперсный состав летучей золы из котлов со слоевым сжиганием различных топлив

№ варианта	Фракционный состав, %								
	Размеры частиц, мкм								
	0–10	10–20	20–30	30–40	40–50	50–60	60–80	80–100	>100
1	3	3	4	3	4	3	7	6	67
2	3	6	7	8	7	4	14	5	46
3	7	9	11	10	8	6	11	5	33
4	11	9	18	7	6	5	13	4	27
5	32	15	11	8	6	5	9	3	11
6	6	4	9	22	18	12	15	5	9
7	9	10	8	7	6	5	9	4	42
8	26	18	10	7	5	4	11	2	17
9	26	20	12	10	11	6	6	2	7
10	6	10	10	10	8	8	10	3	35
11	10	9	8	7	5	4	9	4	44
12	19	11	8	6	5	4	8	3	36
13	16	14	10	8	7	6	11	4	24
14	12	11	7	6	5	4	8	4	43
15	19	14	10	8	6	4	10	4	25
16	8	9	8	7	6	5	12	5	40
17	17	13	10	8	7	5	10	4	26
18	13	19	18	12	8	6	9	2	13

1.5. Классификация вод и свойства водных дисперсных систем

В промышленности воду используют как сырье и источник энергии, как хладагент, растворитель, экстрагент, для транспортирования сырья и материалов.

Общее количество природной воды на Земле составляет 1386 млн. куб. км, из них количество пресной воды – 35 млн. куб. км, т. е. около 2,5 %. Объем потребления пресной воды в мире достигает 3900 млрд. куб. м/год. Около половины этого количества потребляется безвозвратно, а другая половина превращается в сточные воды.

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

Жесткость природных вод обусловлена присутствием в них солей кальция и магния и выражается концентрацией ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в ммоль-экв/л. Различают общую карбонатную и некарбонатную жесткость. Общая жесткость представляет сумму двух жесткостей: карбонатная – связана с присутствием в воде бикарбонатов кальция и магния, а некарбонатная – сульфитов, хлоридов, нитратов кальция и магния.

Плотность чистой воды при 15 °С и атмосферном давлении 999 г/м³. С увеличением концентрации примесей плотность воды возрастает. Поверхностное натяжение воды при 18°С составляет 73, при 100 °С

– 52,5 мН/м. Теплоемкость воды при 0°С составляет 4180 Дж/(кг·К). Теплота парообразования при атмосферном давлении и температуре 100 °С равна 2250 кДж/кг. Вода – слабый проводник электрического тока. Удельная электрическая проводимость поверхностных вод суши зависит в основном от их минерализации и обычно колеблется в пределах от 50 до 10000 мкСм/см (См – Сименс, или 1/Ом).

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

Воду, используемую в промышленности, подразделяют на *охлаждающую, технологическую и энергетическую*. В промышленности 65...80 % расхода воды потребляется для охлаждения жидких и газообразных продуктов в теплообменных аппаратах. В этих случаях вода не соприкасается с материальными потоками и не загрязняется, а лишь нагревается. Технологическую воду подразделяют на *средообразующую, промывающую и реакционную*. Средообразующую воду используют для растворения и образования пульп, при обогащении и переработке руд, гидротранспорте продуктов и отходов производства; промывающую – для промывки газообразных (абсорбция), жидких (экстракция) и твердых продуктов и изделий; реакционную – в составе реагентов, а также при отгонке и других процессах. Технологическая вода непосредственно контактирует со средой. Энергетическая вода потребляется для получения пара и нагревания оборудования, помещений, продуктов.

Для уменьшения потребления свежей воды создают *оборотные и замкнутые системы водоснабжения*. При оборотном водоснабжении предусматривают необходимую очистку сточной воды, охлаждение оборотной воды, обработку и повторное использование сточной воды. Применение оборотного водоснабжения позволяет в 10...15 раз уменьшить потребление природной воды.

Оборотная вода должна соответствовать определенным значениям показателей: карбонатной жесткости, рН, содержанию взвешенных ве-

ществ и биогенных элементов, значению ХПК (химическая потребность в кислороде).

Оборотную воду в основном используют в теплообменной аппаратуре для отведения избыточного тепла. Она многократно нагревается до 40...45 °С и охлаждается в градирнях или в брызгальных бассейнах. Значительная часть ее теряется в результате брызгоуноса и испарения. Из-за неисправностей и неплотностей теплообменников она загрязняется до определенного предела. Для предотвращения коррозии, инкрустации, биологического обрастания часть оборотной воды выводят из системы (продувочная вода), добавляя свежую воду из источника или очищенные сточные воды. Основным требованием к воде, расходуемой на подпитку оборотных систем, является ограничение карбонатной и сульфатной жесткости. Ограничивается также содержание взвешенных веществ.

Для предотвращения биологического обрастания аппаратов и сооружений в оборотной воде ограничивается содержание органических веществ и соединений биогенных элементов (азота, фосфора), являющихся питательной средой для микроорганизмов.

При работе без сброса оборотной воды для продувки предъявляются более жесткие требования к качеству воды.

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

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

Хозяйственно-бытовые воды – это стоки душевых, прачечных, столовых, туалетов, от мытья полов и др. Они содержат примеси, из которых ~ 58 % органических веществ и 42 % минеральных. Атмосферные воды образуются в результате выпадения атмосферных осадков и стекающие с территорий предприятий. Они загрязняются органическими и минеральными веществами.

Промышленные сточные воды – это жидкие отходы, которые возникают при добыче и переработке органического и неорганического сырья.

Сточные воды загрязнены различными веществами:

- биологически нестойкими органическими соединениями;
- малотоксичными неорганическими солями;
- нефтепродуктами;

- биогенными соединениями;
- веществами со специфичными токсичными свойствами, в т.ч. тяжелыми металлами, биологически жесткими неразлагающимися органическими соединениями.

Промышленные и бытовые сточные воды содержат взвешенные частицы растворимых и нерастворимых веществ. Взвешенные примеси подразделяются на твердые и жидкие и образуют с водой дисперсную неоднородную систему. Под неоднородной системой понимают систему, состоящую из двух или нескольких фаз, каждая из которых имеет свою поверхность раздела и может быть механически отделена от другой фазы. Система, в которой внешней фазой является жидкость, называется жидкой неоднородной системой.

Сточные воды многих производств, кроме растворимых неорганических и органических веществ, содержат коллоидные примеси, а также взвешенные грубодисперсные и мелкодисперсные примеси, плотность которых может быть больше или меньше плотности воды.

Классификация примесей по их фазово-дисперсному состоянию:

а) гетерогенные системы:

- взвеси, размер частиц 10^{-1} мкм (суспензии, эмульсии, микроорганизмы и планктон);
- коллоидные растворы, размер частиц $10^{-1} \dots 10^{-2}$ мкм (золи и растворы высокомолекулярных соединений).

б) гомогенные системы:

- молекулярные растворы, размер частиц $10^{-2} \dots 10^{-3}$ мкм (газы, растворимые в воде, органические вещества);
- ионные растворы, размер частиц 10^{-3} мкм (соли, основания, кислоты).

В зависимости от физического состояния фаз различают следующие жидкие неоднородные системы: суспензии, эмульсии и пены.

Суспензия состоит из жидкости и взвешенных в ней твердых частиц. В зависимости от размеров частиц различают грубые суспензии с частицами размером > 100 мкм, тонкие (0,5...100 мкм) и мути (0,1...0,5 мкм). Промежуточное положение между суспензиями и истинными растворами занимают коллоидные растворы с размерами частиц менее 0,1 мкм.

Эмульсия состоит из 2-х несмешивающихся или частично смешивающихся жидкостей, одна из которых распределена в другой в виде жидких капель. Величина частиц дисперсной фазы в эмульсиях колеблется в довольно широких пределах.

Пена – система, состоящая из жидкости и распределенных в ней пузырьков газа.

Неоднородные системы характеризуются массовым или объемным соотношением фаз и размерами частиц дисперсной фазы. Дисперсную фазу, состоящую из частиц неодинакового размера, принято характеризовать фракционным или дисперсным составом, т. е. процентным содержанием частиц различного размера.

Сточные воды представляют собой полидисперсные гетерогенные (неоднородные) агрегативно-неустойчивые системы. В процессе осаждения размер, плотность, форма частиц, а также физические свойства частиц системы изменяются.

Свойства сточных вод отличаются от свойств чистой воды. Они имеют более высокую плотность и вязкость. Средняя плотность суспензий и эмульсий определяется объемным соотношением фаз

$$\rho_c = \rho_d \cdot \varphi + \rho_0 (1 - \varphi), \quad (1.19)$$

где ρ_c , ρ_d – плотность сточной воды, дисперсной фазы (твердой или жидкой), кг/м^3 ; ρ_0 – плотность чистой воды; φ – объемная доля дисперсной фазы.

Вязкость суспензии зависит от объемной концентрации (объемной доли) твердой фазы и при $\varphi \leq 10\%$ определяется по зависимости

$$\mu_c = \mu_0 (1 + 2,5\varphi), \quad (1.20)$$

где μ_0 – динамическая вязкость чистой воды, $\text{Па}\cdot\text{с}$.

1.6. Классификация промышленных отходов

Классификация промышленных отходов (ПО), образующихся в результате производственной деятельности человека, необходима как средство установления определенных связей между ними с целью определения оптимальных путей использования или обезвреживания отходов.

Обобщение и анализ литературных данных показывают, что классификация ПО основана на систематизации их по отраслям промышленности, возможностям переработки, агрегатному состоянию, токсичности и т. д. В каждом конкретном случае характер используемой классификации соответствует рассматриваемым аспектам: складированию, очистке, переработке, захоронению ПО, предотвращению их токсичного воздействия и пр. Каждая отрасль промышленности имеет классификацию собственных отходов.

Классификация отходов возможна по разным показателям, но самым главным из них является степень опасности для человеческого здоровья. Вредными отходами, например, считаются инфекционные, токсичные и радиоактивные. Их сбор и ликвидация регламентируются специальными санитарными правилами.

Согласно ГОСТ «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности», все ПО делятся на четыре класса опасности (табл. 1.10):

Таблица 1.10

Классификация промышленных отходов по их опасности	
Класс опасности	Характеристика вещества (отходов)
Первый	чрезвычайно опасные
Второй	высоко опасные
Третий	умеренно опасные
Четвертый	малоопасные

Для примера можно привести класс опасности некоторых химических веществ, определяемый расчетным методом:

- наличие в отходах ртути, сулемы, хромовокислого калия, хлорида сурьмы(3+), бенз(а)пирена, оксида мышьяка(5+) и других высокотоксичных веществ позволяет отнести их к первому классу опасности;
- наличие в отходах хлорида меди(2+), хлорида никеля, оксида сурьмы(3+), азотнокислого свинца и других менее токсичных веществ дает основание отнести эти отходы ко второму классу опасности;
- наличие в отходах сернокислой меди, щавелевокислой меди, хлорида никеля, оксида свинца, четыреххлористого углерода и других веществ позволяет отнести их к третьему классу опасности;
- наличие в отходах сернокислого марганца, сернокислого цинка, хлорида цинка дает основание отнести их к четвертому классу опасности.

Принадлежность к классу опасности иных по химическому составу отходов можно определить расчетным методом по ПДК для данного химического вещества в почве, пользуясь математической формулой, справочной литературой (физико-химические константы, их токсичность и гигиеническими нормативами для химических веществ в почве).

1.7. Энергетическое загрязнение окружающей среды

Промышленные предприятия, объекты энергетики, связи и транспорт являются основными источниками энергетического загрязнения промышленных регионов, городской среды, жилищ и природных зон. К энергетическим загрязнениям относят вибрационные и акустические воздействия, электромагнитные поля и излучения, воздействия радионуклидов и ионизирующих излучений.

Вибрации, источником которых является технологическое оборудование, рельсовый транспорт, строительные машины и тяжелый автотранспорт, распространяются по грунту. Протяженность зоны воздействия вибрации определяется величиной их затухания в грунте, которая составляет 1 дБ/м.

Шум создается транспортными средствами, промышленным оборудованием, санитарно-техническими установками. На городских магистралях и в прилегающих к ним зонах уровни звука могут достигать 70...80 дБ.

Основными источниками электромагнитных полей (ЭМП) являются радиотехнические объекты, телевизионные радиолокационные станции, термические цехи и участки. Воздействие ЭМП промышленной частоты связано с высоковольтными линиями электропередач, источниками постоянных магнитных полей, применяемыми на промышленных предприятиях. Зоны с повышенными уровнями ЭМП радиочастот имеют радиус до 100..150 м.

В быту источниками ЭМП и излучений являются телевизоры, дисплеи, печи СВЧ и другие устройства.

Воздействие ионизирующего излучения на человека может происходить в результате внешнего и внутреннего облучения.

Внешнее облучение вызывают источники рентгеновского и γ -излучения, потоки протонов и нейтронов. Внутреннее облучение вызывают α - и β -частицы, которые попадают в организм человека через органы дыхания и пищеварительный тракт.

Доза облучения, создаваемая антропогенными источниками, невелика по сравнению с естественным фоном ионизирующего облучения, что достигается применением средств коллективной защиты промышленных источников излучения. В тех случаях, когда на объектах экономики нормативные требования и правила радиационной безопасности не соблюдаются, уровни ионизирующего воздействия резко возрастают.

1.8. Общая характеристика методов защиты окружающей среды от промышленных загрязнений

Защита окружающей среды является составной частью концепции устойчивого развития человеческого общества, означающей длительное непрерывное развитие, обеспечивающее потребности ныне живущих людей без ущерба удовлетворению потребностей будущих поколений. Концепция устойчивого развития не сможет реализоваться, если не будут разработаны конкретные программы действий по предотвращению загрязнения окружающей среды, включающие в себя также организаци-

онные, технические и технологические разработки по развитию ресурсо-, энергосберегающих и малоотходных технологий, снижению газовых выбросов и жидкостных сбросов, переработки и утилизации хозяйственных отходов, уменьшению энергетического воздействия на окружающую среду, усовершенствованию и использованию средств защиты окружающей среды.

Организационно-технические методы охраны окружающей среды можно условно разделить на активные и пассивные методы.

Активные методы защиты окружающей среды представляют собой технологические решения по созданию ресурсосберегающих и малоотходных технологий.

Пассивные методы защиты окружающей среды делятся на две подгруппы:

- рациональное размещение источников загрязнения;
- локализация источников загрязнения.

Рациональное размещение предполагает территориальное рациональное размещение объектов экономики, снижающее нагрузку на окружающую среду, а локализация по существу является флегматизацией источников загрязнений и средством снижения их выбросов. Локализация достигается применением различных природоохранных технологий, технических систем и устройств.

В основе многих природоохранных технологий лежат физические и химические превращения.

В *физических процессах* изменяются лишь форма, размеры, агрегатное состояние и другие физические свойства веществ. Их строение и химический состав сохраняются. Физические процессы доминируют в процессах пылеулавливания, процессах физической абсорбции и адсорбции газов, очистки сточных вод от механических примесей и в других аналогичных случаях.

Химические процессы изменяют химический состав обрабатываемого потока. С их помощью токсичные компоненты газовых выбросов, жидких и твердых отходов, сточных вод превращаются в нетоксичные.

Химические явления в технологических процессах зачастую получают развитие под влиянием внешних условий (давление, объем, температура и т. д.), в которых реализуется процесс. При этом имеют место превращения одних веществ в другие, изменение их поверхностных, межфазных свойств и ряд других явлений смешанного (физического и химического) характера.

Совокупность взаимосвязанных химических и физических процессов, происходящих в вещественной субстанции, получила название *физико-химических*, пограничных между физическими и химическими

процессами. Физико-химические процессы широко применяются в природоохранных технологиях (пыле- и газоулавливании, очистке сточных вод и др.).

Специфическую группу составляют *биохимические процессы* – химические превращения, протекающие с участием субъектов живой природы. Биохимические процессы составляют основу жизнедеятельности всех живых организмов растительного и животного мира. На их использовании построена значительная часть сельскохозяйственного производства и пищевой промышленности, например биотехнология. Продуктом биотехнологических превращений, протекающих с участием микроорганизмов, являются вещества неживой природы.

В теоретических основах технологии охраны окружающей среды, базирующихся на общих законах физической и коллоидной химии, термодинамики, гидро- и аэродинамики, изучается физико-химическая сущность основных процессов природоохранных технологий. Такой системный подход к природоохранным процессам позволяет сделать обобщения по теории таких процессов, применить к ним единый методологический подход.

В зависимости от основных закономерностей, характеризующих протекание природоохранных процессов, последние подразделяют на следующие группы:

- механические;
- гидромеханические;
- массообменные,
- химические;
- физико-химические;
- тепловые процессы;
- биохимические;
- процессы, осложненные химической реакцией.

В отдельную группу выделены процессы защиты от энергетических воздействий, в основном базирующиеся на принципах отражения и поглощения избыточной энергии основных технологических процессов природопользования.

К *механическим процессам*, основой которых является механическое воздействие на твердые и аморфные материалы, относят измельчение (дробление), сортирование (классификация), прессование и смешивание сыпучих материалов. Движущей силой этих процессов являются силы механического давления или центробежная сила.

К *гидромеханическим процессам*, основой которых является гидростатическое или гидромеханическое воздействие на среды и материалы,

относят перемешивание, отстаивание (осаждение), фильтрование, центрифугирование. Движущей силой этих процессов является гидростатическое давление или центробежная сила.

К *массообменным (диффузионным) процессам*, в которых большую роль наряду с теплопередачей играет переход вещества из одной фазы в другую за счет диффузии, относят абсорбцию, адсорбцию, десорбцию, экстрагирование, ректификацию, сушку и кристаллизацию. Движущей силой этих процессов является разность концентраций переходящего вещества во взаимодействующих фазах.

Химические процессы, протекающие с изменением физических свойств и химического состава исходных веществ, характеризуются превращением одних веществ в другие, изменением их поверхностных и межфазных свойств. К этим процессам можно отнести процессы нейтрализации, окисления и восстановления. Движущей силой химических процессов является разность химических (термодинамических) потенциалов.

Физико-химические процессы характеризуются взаимосвязанной совокупностью химических и физических процессов. К физико-химическим процессам разделения, основой которых являются физико-химические превращения веществ, можно отнести коагуляцию и флокуляцию, флотацию, ионный обмен, обратный осмос и ультрафильтрацию, дезодорацию и дегазацию, электрохимические методы, в частности, электрическую очистку газов. Движущей силой этих процессов является разность физических и термодинамических потенциалов разделяемых компонентов на границах фаз.

К *тепловым процессам*, основой которых является изменение теплового состояния взаимодействующих сред, относят нагревание, охлаждение, выпаривание и конденсацию. Движущей силой этих процессов является разность температур (термических потенциалов) взаимодействующих сред.

Биохимические процессы, в основе которых лежат каталитические ферментативные реакции биохимического превращения веществ в процессе жизнедеятельности микроорганизмов, характеризуются протеканием биохимических реакций и синтезом веществ на уровне живой клетки. Движущей силой этих процессов является энергетический уровень (потенциал) живых организмов.

Указанная классификация не является жесткой и неизменной. В реальной действительности многие процессы осложнены протеканием смежно-параллельных процессов. Например, массообменные и химические процессы часто сопровождаются тепловыми процессами. Так, ректификацию, сушку и кристаллизацию можно отнести к комбинирован-

ным тепломассообменным процессам. Процессы абсорбции, адсорбции часто сопровождаются химическими превращениями. Химические процессы нейтрализации и окисления можно одновременно рассматривать как массообменные процессы. Биохимические процессы сопровождаются одновременно тепло- и массообменом, а физико-химические процессы – массообменными процессами.

1.8.1. Методы очистки отходящих газов

Существуют две основные причины для очистки промышленных газов: экономическая выгода и защита окружающей среды в широком смысле слова. Так, например, прибыль может быть получена при использовании отходящих доменных газов для получения тепла и электрической энергии. Из отходящих газов крупных ТЭЦ можно извлекать оксид серы и восстанавливать его до серы экономически выгодным путем или, например, выделять германий из летучей золы некоторых углей.

Защита рабочих, занятых в промышленности, и населения вообще от воздействия вредных примесей, а также сохранение чистоты окружающей среды является другой причиной очистки газов. Например, отходящие газы, содержащие такие токсичные примеси как мышьяк или свинец, представляют серьезную опасность для здоровья работников предприятия и окружающего населения. Другие отходящие газы, содержащие, например, фтористые соединения или оксид серы(4+), могут уничтожать растительность, постепенно разрушать окружающие сооружения.

Степень очистки газов в промышленности определяется главным образом экономическими факторами: так, в некоторых случаях газоочистная установка снижает экономичность работы завода в целом или потребует его коренной реконструкции, в то время, как другая установка, хотя и не столь эффективная, позволит продолжать производство. Если улавливаемый материал является основным продуктом процесса, например, твердые частицы в процессе распылительной сушки, выбор оптимального типа сушилки будет зависеть от экономического соотношения между стоимостью теряемого продукта и стоимостью высокоэффективной сушилки.

Выбор того или иного метода очистки отходящих газов необходимо начинать с анализа параметров газового потока, содержания вредных веществ и пыли. Затем, с учетом имеющихся данных, производится выбор наиболее подходящего метода очистки или комплекса методов. Это самый ответственный этап при проектировании очистных установок. Правильный выбор метода очистки возможен только в том случае, если есть четкие

представления о тех физических и физико-химических процессах, сопровождающих процесс очистки. Еще в большей степени эти знания необходимы для эффективной эксплуатации имеющихся очистных установок.

Под обезвреживанием газовых выбросов понимают отделение от газа или превращение в безвредное состояние загрязняющих примесей.

Дисперсные загрязнители в отличие от газообразных фиксируются в атмосфере визуально уже при небольших концентрациях. Поэтому отсутствие шлейфа взвешенных частиц и прозрачность выброса являются простейшими критериями его чистоты. Вероятно, по той же причине представление об очистке выбросов как исключительно о пыле- или золоулавливании, бытует иногда даже в кругах специалистов, занимающихся проблемами экологии.

Полвека назад подобное решение проблемы защиты воздушного бассейна казалось вполне состоятельным. Трагический опыт катастроф последних десятилетий на химических и радионуклидных производствах показал, что в самом прозрачном выбросе может таиться смертельная угроза. Однако этот опыт пока не нашел должного отражения в технической литературе и практике проектирования.

Обезвреживание выбросов предполагает либо удаление вредных примесей из инертного газа-носителя, либо превращение их в безвредные вещества. Оба принципа могут быть реализованы через различные физические и химические процессы, для осуществления которых требуются определенные условия. Расчеты процессов и аппаратов пылегазоочистки при их проектировании должны быть направлены на создание условий, обеспечивающих максимально полное обезвреживание выбросов.

Для обезвреживания аэрозолей (пылей и туманов) используют сухие, мокрые и электрические методы. В основе сухих методов лежат гравитационные, инерционные, центробежные механизмы осаждения или фильтрационные механизмы. При использовании мокрых методов очистка газовых выбросов осуществляется путем тесного взаимодействия между жидкостью и запыленным газом на поверхности газовых пузырей, капель или жидкой пленки. Электрическая очистка газов основана на ионизации молекул газа электрическим разрядом и электризации взвешенных в газе частиц.

При обработке выбросов, содержащих твердые аэрозольные загрязнители, низких величин проскока (1...2 % и менее) можно достичь, как правило, только двухступенчатой очисткой. Для предварительной очистки могут быть применены жалюзийные решетки и циклонные аппараты (иногда для небольших выбросов – пылесадительные камеры),

а для окончательной – пористые фильтры, электрофильтры или мокрые пылеосадители.

Жидкие аэрозоли (туманы) могут быть скоагулированы посредством изменения параметров состояния (охлаждения и повышения давления) с целью осаждения в последующем с использованием улавливания в мокрых скрубберах, пористых и электрических фильтрах, в абсорберах.

Мокрые способы очистки твердых и жидких аэрозолей имеют существенный недостаток – необходимость отделения уловленного загрязнителя от улавливающей жидкости. По этой причине мокрые способы следует применять только при отсутствии других методов очистки, отдавая предпочтение способам с минимальным расходом жидкости.

Невозможно указать точные границы применимости тех или иных физических и химических процессов к какому-либо из принципов обезвреживания выбросов или строго соотнести их с определенными агрегатными состояниями загрязнителей. Так, процессы гравитационного и инерционного осаждения дисперсной части выбросов могут быть использованы и для отделения газов с высокой плотностью, например, галогенидов тяжелых металлов. В то же время процессы охлаждения и конденсации, широко используемые для газоразделения, применяются и для укрупнения субмикронных конденсационных аэрозолей («вымораживание» полициклических ароматических углеводородов, коагуляция туманов).

Проблемы, возникающие при разработке и проектировании очистных систем, тесно связаны и со всеобщими законами, и с конкретными закономерностями используемых технологий. Так, например, взвешенные частицы могут оседать под влиянием гравитационных, инерционных, когезионных, электростатических и других сил. Вклад каждой из них в результирующее действие зависит от большого числа факторов, связанных с параметрами частиц, среды, конструктивными особенностями аппаратов. Возможности математического аппарата недостаточны для всестороннего количественного учета характеристик реальных процессов. Многие из факторов взаимосвязаны, а результирующие зависимости имеют настолько сложный характер, что не всегда удается найти логическое объяснение полученным результатам. Поэтому даже в расчетах простейших очистных устройств – пылеосадительных камер и жалюзийных решеток, приходится основываться на экспериментальные данные и производственный опыт.

Наиболее сложны для очистки выбросы, загрязнители которых представляют многофазную систему. Поскольку большинство совре-

менных очистных аппаратов не приспособлено для одновременного обезвреживания дисперсных и гомогенных загрязнителей, то в общем случае подобные выбросы должны пройти последовательно 4 стадии обработки: предварительную и тонкую очистку от аэрозоля и затем предварительное и окончательное обезвреживание газообразного загрязнителя. В частности, если газообразный загрязнитель хорошо растворяется в воде, может быть организована предварительная обработка выбросов мокрыми способами, которая позволит понизить концентрации как дисперсных, так и гомогенных загрязнителей.

Если твердые или жидкие аэрозоли по элементному составу не содержат других элементов, кроме углерода, водорода и кислорода (пыль растительного происхождения, шерстяные волокна, туманы минеральных масел и др.), то они могут быть обезврежены в одну стадию – непосредственным сжиганием в топках котлов и печей.

Дисперсные и газовые загрязнители нередко являются следствием одних производственных процессов, вместе перемещаются в коммуникациях, тесно взаимодействуют в очистных аппаратах и атмосфере, совместно наносят ущерб окружающей среде и человеку. Поэтому необходимо учитывать весь комплекс присутствующих в технологическом выбросе загрязнителей. Нельзя принимать за средство очистки запыленных газов пылеосадительное устройство, выбрасывающее в атмосферу вредные газообразные вещества. Недопустимы и такие средства, в которых обезвреживание исходных газовых загрязнителей сопровождается образованием и выбросом ядовитых туманов и дымов других веществ.

Судя по составам реальных отходящих газов и масштабам загрязнения окружающей среды, разрабатывать устройства пылеочистки без учета газообразных загрязнителей возможно только для вентиляционных выбросов механических цехов. Выбросы практически всех других производств требуют удаления и дисперсных и газовых загрязнителей, причем иногда это можно сделать в одном очистном устройстве.

Для обезвреживания выбросов по принципу удаления токсичных примесей наряду с физическими удачно используются и химические процессы. Посредством последних можно изменять в широких пределах физические свойства примесей (например, превращая исходные газообразные загрязнители в соединения с высокой температурой кипения) с целью облегчения их дальнейшего улавливания.

Для реализации второго принципа обезвреживания – превращения загрязнителей в безвредные вещества необходимо сочетание химических и физических процессов. С этой целью чаще всего используются процессы термической деструкции и термического окисления. Они

применимы для загрязнителей всех агрегатных состояний, но ограничены составом обрабатываемого вещества. Термической обработке с целью обезвреживания могут быть подвергнуты лишь вещества, молекулы которых состоят из атомов углерода, водорода и кислорода. В противном случае установки термообезвреживания переходят в разряд источников загрязнения атмосферы, и нередко – крайне опасных.

Классификация средств обезвреживания газообразных загрязнителей заключается в разделении по применяемым процессам. В основном для газоочистки используются средства химической технологии. Поэтому классификация средств обезвреживания выбросов практически совпадает с классификацией процессов и аппаратов химической промышленности, вырабатывающих вредные выбросы как отходы основного производства.

Для обезвреживания отходящих газов от газо- и парообразных токсичных веществ применяют абсорбционные, адсорбционные, каталитические, термические и конденсационные методы. Абсорбционные методы основаны на поглощении газов или паров жидкими поглотителями. Адсорбционные методы основаны на поглощении примесей твердыми пористыми телами. Каталитические методы очистки основаны на химических превращениях токсичных примесей в нетоксичные на поверхности твердых катализаторов. Термические методы основаны на сжигании горючих вредных примесей. В основе конденсационных методов лежит явление уменьшения давления насыщенного пара растворителя при понижении температуры.

С целью улавливания газообразных примесей применяют процессы конденсации, сорбции (абсорбции и адсорбции), хемосорбции, а превращают загрязнители в безвредные соединения посредством термохимических (термическая деструкция, термическое и термокаталитическое окисление) и химических процессов. Соответствующие аппараты называются конденсаторами, абсорберами, адсорберами, установками (печами) термодеструкции (пиролиза, крекинга, риформинга), термоокисления (дожигания), термокаталитическими установками (печами, реакторами), химическими реакторами.

Для очистки выбросов от газообразных загрязнителей чаще всего применяют методы конденсации, абсорбции, адсорбции и термообезвреживания. Если температура кипения загрязнителей при атмосферном давлении невысока (ориентировочно ниже 100 °С), то глубокая очистка посредством охлаждения и повышения давления потребует чрезмерно высоких расходов энергии, и конденсационную очистку можно использовать только как предварительную. Абсорбционной обработке могут быть подвергнуты выбросы, загрязнители которых хорошо растворяют-

ся в абсорбенте. Если при этом концентрация загрязнителя в выбросах превышает $(1...2) \cdot 10^{-3}$ кг/м³, то технически возможно достичь степени очистки более 90 %.

В качестве абсорбента чаще всего используются вода или органические жидкости, кипящие при высокой температуре. В аппаратах с органическими абсорбентами можно обрабатывать выбросы, не содержащие твердых примесей, которые практически не поддаются отделению от поглотительной жидкости. Для некоторых газовых загрязнителей можно успешно применить химическую абсорбцию (хемосорбцию) – процесс, в котором подлежащий удалению загрязнитель вступает в химическую реакцию с поглотителем и образует нейтральное или легко удаляемое из процесса соединение. Такие процессы специфичны и разрабатываются конкретно для каждого вида выбросов и набора загрязнителей.

Самым универсальным средством очистки выбросов от газообразных загрязнителей на настоящее время остается адсорбция, а наиболее универсальным адсорбентом – активированный уголь. Посредством адсорбции принципиально возможно извлечь из выбросов любой загрязнитель в широком диапазоне концентраций. Однако высококонцентрированные загрязнители удобнее подвергать предварительной обработке (конденсацией, абсорбцией) для снижения их концентраций. Необходима также предварительная обработка (осушка) сильно увлажненных газов.

К сожалению, часто в качестве универсального средства очистки выбросов рассматривается термообезвреживание, каковым оно на самом деле не является. В термоокислительных процессах необратимо теряется качество воздуха, использованного для горения, а продукты окисления, выбрасываемые в атмосферу, содержат некоторое количество новых токсичных веществ – оксида углерода СО и оксидов азота NO_x. Вообще область применения термообезвреживания ограничена только соединениями, в молекулах которых нет других элементов, кроме углерода С, водорода Н и кислорода О. Получить нетоксичные продукты реакции любых других соединений с кислородом принципиально невозможно. Термоокислительная обработка выбросов, загрязненных углеводородами или кислородными производными углеводородов (КПУ), ограничивается также по затратам топлива на создание требуемых температур в зоне реакции (400...550°С для термокаталитической обработки и 800...1200 °С для непосредственного термоокисления, т. е. сжигания в пламени). Чтобы обеспечить максимальное окисление исходных загрязнителей до относительно нейтральных СО₂ и Н₂О, процесс термообезвреживания должен быть полностью контролируемым.

Поэтому он должен осуществляться в топочных устройствах, соответствующих по параметрам расчетным условиям, обеспечивающим полное окисление загрязнителей. По этой же причине сжигание органических соединений в открытом пламени не может быть отнесено к способу термического обезвреживания. Канцерогенная копоть факелов химических предприятий, с легкостью преодолевающая санитарно-защитную зону, показывает, что это серьезный источник загрязнения окружающей среды, а не средство защиты атмосферы.

К перспективным способам обработки больших объемов выбросов с невысокими концентрациями органических газообразных загрязнителей можно отнести схему термообезвреживания с предварительным концентрированием загрязнителей посредством адсорбции. Такая схема может быть технически и экономически приемлемой при начальной концентрации загрязнителя выше 50 мг/м^3 . Теплоту, выделяющуюся при сгорании загрязнителей, можно достаточно легко утилизировать. Если концентрация горючих загрязнителей может быть доведена ориентировочно до $(5...8) \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, то термообработку можно организовать с незначительным добавлением топлива, а при более высоких концентрациях можно ожидать и экономической эффективности работы установки.

Представляются перспективными способы обработки отходящих газов, основанные на переводе парообразных загрязнителей в конденсированное состояние и последующей фильтрации образовавшегося аэрозоля. Если загрязнители имеют невысокое давление насыщенных паров, то может быть приемлемой конденсация посредством повышения давления и понижения температуры выбросов. Пары загрязнителей легкокипящих веществ могут быть подвергнуты обработке химическими реагентами таким образом, чтобы продукты реакции имели низкие давления насыщенных паров. При этом способы химической обработки необходимо подбирать так, чтобы была возможна утилизация улавливаемого продукта.

В практике газоочистки применяют три основных способа очистки выбросов в атмосферу от вредных паров и газов: абсорбция жидкостями, адсорбция твердыми поглотителями, каталитические методы очистки.

Очевидно, что возможность дальнейшей переработки отходов средствами основной технологии весьма ограничена, чем изначально предопределяется невысокое качество очистки выбросов. Такой подход к проблеме требует существенного пересмотра. Одним из действенных шагов могло бы стать включение операций обезвреживания отходов в основной технологический процесс, как лимитирующего количество и качество выпускаемой продукции.

Неограниченный рост ассортимента и объема производимой в современном мире продукции ведет к усложнению и удорожанию технологий обработки отходов. Можно предполагать, что уже в ближайшем будущем станут вполне приемлемыми по затратам методы, используемые сегодня в малотоннажных производствах – газоразделение посредством хроматографирования на молекулярных ситах, центрифугирования тяжелых компонентов, термодиффузии, обезвреживание загрязнителей плазменной деструкцией.

1.8.2. Классификация способов очистки сточных вод

Для создания замкнутых систем водоснабжения промышленные сточные воды подвергаются очистке до необходимого качества механическими, химическими, физико-химическими, биологическими и термическими методами. Указанные методы очистки подразделяются на рекуперационные и деструктивные. Рекуперационные методы предусматривают извлечение из сточных вод и дальнейшую переработку всех ценных веществ. В деструктивных методах загрязняющие вещества подвергаются разрушению путем окисления или восстановления, а продукты разрушения удаляются из воды в виде газов или осадков.

Основные методы очистки различной природы используются как для очистки сточной воды от суспендированных и эмульгированных примесей, так и для очистки от растворенных примесей. В свою очередь, первая группа очистки гетерогенных систем подразделяется на методы очистки от грубодисперсных примесей, куда входят способы отстаивания, процеживания и фильтрации, флотации, центробежного осаждения; и на методы очистки от мелкодисперсных примесей путем коагуляции, флокуляции и электрофлотации.

В первую группу также можно отнести методы устранения и уничтожения примесей путем закачки в скважины, захоронения и термического уничтожения.

Вторая группа включает методы очистки воды от минеральных примесей путем дистилляции, ионного обмена, обратного осмоса, электролиза; методы очистки от органических примесей, включающие регенеративные способы экстракции, ректификации, адсорбции, обратного осмоса и ультрафильтрации, и деструктивные способы: биохимические, жидко- и парофазного окисления, радиационного и электрохимического окисления; а также методы очистки от растворенных газов, включая способы отдувки, нагрева и реагентные.

Механические методы удаления взвешенных частиц из сточных вод основаны на законах гидромеханических процессов. Физико-химические методы очистки сточных вод используют для удаления из

сточных вод тонкодисперсных твердых и жидких взвешенных частиц, растворимых газов, минеральных и органических веществ. Механизмы этих методов основаны на использовании законов физико-химической гидромеханики, физической и коллоидной химии, электрохимии, процессов химической технологии.

Химические методы применяют для удаления растворимых веществ в замкнутых системах водоснабжения. Биохимические методы применяют для очистки хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод от растворенных органических и неорганических веществ. Процесс биохимической очистки основан на способности микроорганизмов использовать загрязняющие вещества для своего питания в процессе жизнедеятельности.

Термические методы применяют для обезвреживания сточных вод, содержащих минеральные соли.

Выбор метода очистки производится с учетом санитарных и технологических требований к качеству очищенных вод, количества сточных вод, наличия необходимых энергетических и материальных ресурсов, эффективности процесса обезвреживания.

1.8.3. Методы защиты литосферы

Защита литосферы включает не только утилизацию отходов путем их размещения на полигонах и свалках, но и переработку жидких и твердых отходов с использованием различных методов.

Механическое обезвреживание осадков промышленных стоков может производиться экстенсивными и интенсивными методами. Экстенсивные методы осуществляются в различного рода уплотнителях, интенсивное обезвреживание и сгущение производится при помощи фильтрации, центрифугирования, гидроциклонирования и т. п.

В практике обработки осадков промышленных сточных вод чаще всего применяются химические (реагентные) методы обработки.

При использовании термоокислительного метода все органические вещества, загрязняющие сточные воды, полностью окисляются кислородом воздуха при высоких температурах до нетоксичных соединений. К этим методам относят метод *жидкофазного окисления*, *метод парофазного каталитического окисления* и *пламенный или «огневой» метод*. Относительно широкое распространение в области обработки осадков городских сточных вод получила сушка (барабанные сушилки, сушка во встречных струях).

Многие процессы утилизации твердых отходов основаны на использовании методов выщелачивания (экстрагирования), растворения и кристаллизации перерабатываемых материалов.

В практике рекуперации твердых отходов промышленности используют методы обогащения перерабатываемых материалов: гравитационные, магнитные, электрические, флотационные, и специальные.

При утилизации и переработке твердых отходов используют различные методы термической обработки исходных твердых материалов и полученных продуктов: это различные приемы пиролиза, переплава, обжига и огневого обезвреживания (сжигания) многих видов твердых отходов на органической основе.

1.8.4. Методы защиты от энергетических воздействий

Выбор методов защиты от энергетических воздействий зависит от вида и формы проявления энергии.

При защите от механических и акустических механических колебаний основными методами снижения уровня их воздействия является уменьшение энергетических параметров в источнике, оптимальная ориентация источника колебаний относительно объекта воздействия, поглощение части генерируемой энергии колебаний, уменьшение энергии колебаний на пути их распространения от источника путем изоляции, экранирования и демпфирования, защита расстоянием и временем, проведение организационно-технических и социально-реабилитационных мероприятий.

Выбор методов и средств защиты от воздействия электромагнитных полей (ЭМП) и излучений во многом определяется характеристиками источников по частоте. В число методов защиты от ЭМП в окружающей среде входит защита расстоянием, экранирование, частичное поглощение мощности излучения, снижение уровня энергетического воздействия путем рассеяния и отвода части энергии от места ее локализации в окружающую среду.

Защита от ионизирующих излучений достигается в основном методом защиты расстоянием, методами экранирования и ограничения поступления радионуклидов в окружающую среду, проведением комплекса организационно-технических и лечебно-профилактических мероприятий.

1.9. Общие принципы интенсификации технологических процессов защиты окружающей среды

Общие принципы интенсификации технологических процессов защиты окружающей среды сводятся к использованию кинетических и термодинамических факторов, эффективно влияющих на скорость процесса и выход продуктов взаимодействия.

Выбор факторов, воздействующих на кинетику процесса, должен зависеть от того, в какой области (кинетической, диффузионной, пере-

ходной) он протекает и в какой степени ускоряет лимитирующую стадию в данных конкретных условиях его осуществления.

Так, для интенсификации процессов в кинетическом режиме целесообразно изменять температуру, давление, концентрации реагирующих веществ, использовать катализаторы, увеличивать поверхность взаимодействующих веществ.

Повышение температуры приводит к значительному возрастанию константы скорости реакции и используется как мощный фактор интенсификации многих процессов.

Увеличение концентрации взаимодействующих компонентов достигается обогащением исходных продуктов процесса. Эту же роль выполняет повышение давления газообразных исходных продуктов реакции, обогащение дутья кислородом в процессах горения. Если при этом одновременно осуществляется отвод продуктов взаимодействия из зоны реакции, то тем самым снижаются их концентрация и, следовательно, скорость обратных процессов, что дополнительно увеличивает суммарную скорость процесса.

Сильным интенсифицирующим фактором гетерогенных реакций, протекающих в кинетической области, является повышение удельной поверхности (дисперсности) исходных веществ. Общая скорость реакции в этом случае пропорциональна площади поверхности, на которой протекает взаимодействие.

Такая же цель достигается при увеличении степени однородности распределения веществ, их гомогенизации, что расширяет площадь контакта взаимодействующих фаз. Гомогенности добиваются механическим перемешиванием, вибрацией, ультразвуком, высоковольтными разрядами в жидкой среде и т. д.

Ускорение реакций за счет использования катализаторов широко применяется в химической промышленности и обусловлено снижением энергии активации.

Процессы в диффузионной области интенсифицируют перемешиванием взаимодействующих фаз, турбулизацией их потоков, что способствует ускоренному протеканию наиболее медленных в данном случае диффузионных стадий. Этому же достигают снижением вязкости и плотности среды, в которой осуществляется диффузия.

Для интенсификации процессов в переходной области необходимо использовать как кинетические, так и диффузионные факторы.

Как правило, кинетические стадии лимитируют процессы при низких температурах, а диффузионные – при высоких. В последнем случае может изменяться фазовый состав вещества (например, оно плавится или возгоняется, резко интенсифицируя скорость диффузии и процесса

в целом). Таким образом, повышение температуры следует рассматривать не только как фактор, ускоряющий процесс в диффузионной области, но и как средство перевода гетерогенной системы в гомогенную, а твердых фаз в жидко- и газофазные, что должно весьма существенно увеличить скорость превращений.

Выход конечных продуктов в технологических процессах в предельном случае, т. е. в положении химического равновесия, определяется константой равновесия и активностью исходных веществ, связанной с их концентрацией. В свою очередь, константа равновесия конкретной реакции зависит только от температуры.

В соответствии с принципом Ле-Шателье выход продуктов реакции в эндотермических процессах будет увеличиваться при повышении температуры, а также при возрастании давления, если объем газообразных продуктов реакции меньше, чем объем исходных, и при повышении концентрации одного или нескольких исходных веществ. Во всех случаях время достижения равновесного состояния (максимального выхода продуктов реакции) сокращается с ростом температуры.

В промышленной практике для увеличения скорости процесса и выхода продуктов реакции используют одновременно несколько или большинство из перечисленных факторов интенсификации.

Широкое развитие получили также факторы интенсификации, основанные на использовании высокодисперсных материалов (факельная, взвешенная плавки и др.), барботажные технологии, многократно увеличивающие поверхности межфазового взаимодействия, повышение давления дутья и обогащение его кислородом, процессы вакуумирования, использование богатых рудных концентратов, методы внепечной обработки расплавов металлов, т. е. практически все известные физико-химические факторы регулирования скорости и полноты протекания технологических превращений.

2. ОСНОВЫ АБСОРБЦИОННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Абсорбционные методы основаны на различной растворимости компонентов газовой смеси в жидкостях.

Абсорбцией называется перенос компонентов газовой смеси в объем соприкасающейся с ней конденсированной фазы. При абсорбции происходит избирательное поглощение одного или нескольких компонентов из газовой смеси жидкими поглотителями.

Обратный процесс, т. е. удаление из объема конденсированного вещества поглощенных молекул газа, называется *дегазацией* или *десорбцией*.

Вещество, которое содержится в газовой фазе и при абсорбции не переходит в жидкую фазу, называют *газом-носителем*, вещество, в котором происходит растворение абсорбируемых компонентов, называют *растворителем* (*поглотителем* или *абсорбентом*), вещество, которое содержится в газовой фазе и при абсорбции переходит в жидкую фазу, т. е. поглощаемый компонент, называют *абсорбтивом*, поглощаемое вещество в объеме поглотителя – *абсорбатом*.

При *физической абсорбции* происходит физическое растворение абсорбируемого компонента в растворителе, при этом молекулы абсорбента и молекулы абсорбтива не вступают между собой в химическое взаимодействие.

Иногда растворяющийся газ вступает в химическую реакцию непосредственно с самим растворителем. Процесс, сопровождающийся химической реакцией между поглощаемым компонентом и абсорбентом, называют *химической абсорбцией* (в дальнейшем – *хемосорбция*). При хемосорбции абсорбируемый компонент вступает в химическую реакцию с поглотителем, образуя новые химические соединения в жидкой фазе.

Абсорбция представляет процесс химической технологии, включающей массоперенос между газообразным компонентом и жидким растворителем, осуществляемый в аппарате для контактирования газа с жидкостью. Аппараты, в которых осуществляют процесс абсорбции, называют *абсорберы*. Скорость абсорбции зависит от ряда факторов, главным образом, давления и температуры. С ростом давления и температуры скорость абсорбции повышается.

Процесс, обратный абсорбции, называется *десорбцией*. Если изменяются условия, например, происходит понижение давления над жидкостью или снижается температура, равновесие обратного процесса сдвигается и происходит выделение газа из жидкости. Таким образом, может

быть осуществлен циклический процесс абсорбции-десорбции. Это позволяет выделить поглощенный компонент. Сочетая абсорбцию с десорбцией, можно многократно использовать почти без потерь жидкий поглотитель (абсорбент) в замкнутом контуре аппаратов: абсорбер-десорбер-абсорбер (см. рис. 2.1), выделяя поглощенный компонент в чистом виде.

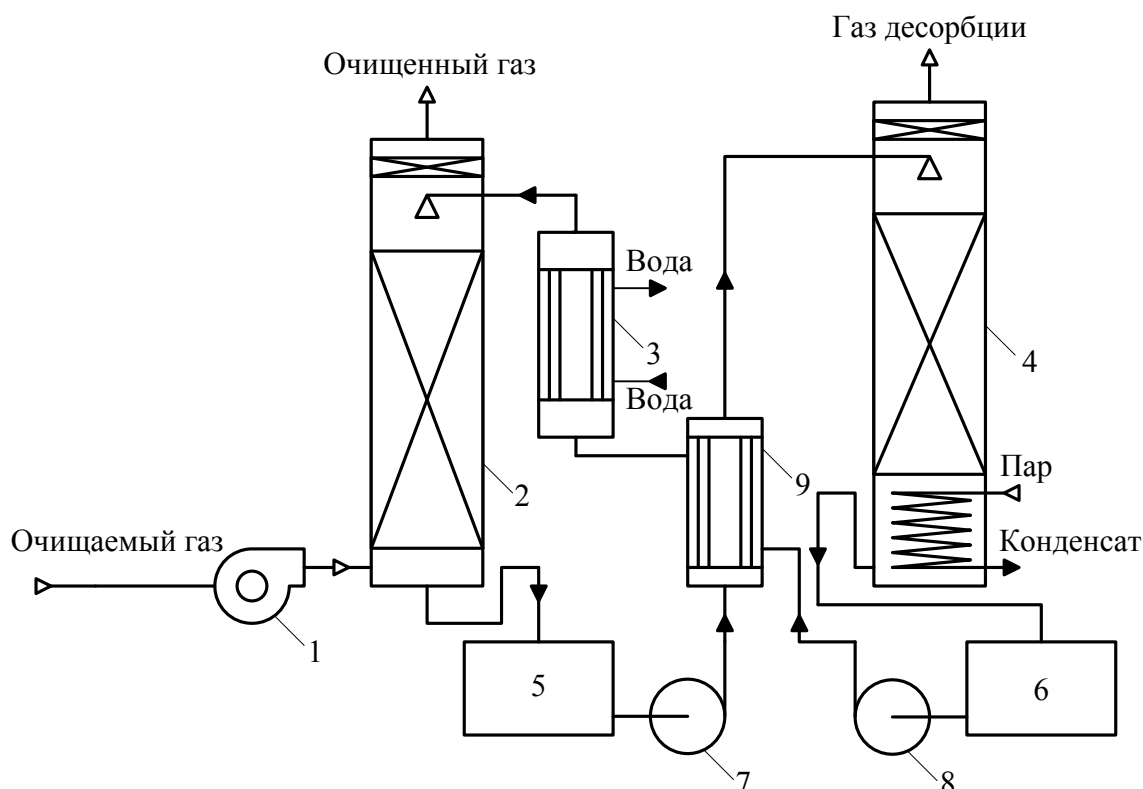


Рис. 2.1. Схема абсорбционной установки:

1 – вентилятор (газодувка); 2 – абсорбер; 3 – холодильник; 4 – десорбер; 5, 6 – ёмкости для абсорбента; 7, 8 – насосы; 9 – теплообменник-рекуператор

Абсорбционную очистку выбросов в атмосферу применяют как для извлечения ценного компонента из газа, так и для санитарной очистки газа. Считают, что целесообразно применять абсорбцию, если концентрация данного компонента в газовом потоке составляет свыше 1 %.

Абсорбция – наиболее распространенный процесс очистки газовых смесей во многих отраслях, например, в химической промышленности. Абсорбцию широко применяют для очистки выбросов от сероводорода, других сернистых соединений, паров соляной, серной кислот, цианистых соединений, органических веществ (фенола, формальдегида и др.).

Для более полного извлечения компонента из газовой смеси при физической абсорбции необходимо использовать принцип противотока с непрерывной подачей в абсорбер свежего раствора.

Для многократного использования поглотитель подвергают регенерации, при этом из него извлекают абсорбтив, который реализуют в виде сырья для других процессов или целевого товарного продукта.

Если извлекаемый компонент не представляет ценности или процесс регенерации связан с большими трудностями, то поглотитель используют однократно и после соответствующей обработки сливают в канализацию.

Абсорбционная система может быть простой, в которой жидкость применяется только один раз и удаляется из системы без отделения абсорбированного загрязнения. В другом варианте загрязнение отделяют от абсорбирующей жидкости, выделяя её в чистом виде. Затем абсорбент вновь подают на стадию абсорбции, снова регенерируют и возвращают в систему. Регенерацию поглотителей проводят физическими методами: повышением температуры, снижением давления либо сочетанием указанных параметров. Помимо регенерации абсорбента с помощью выпаривания (десорбции) возможно удаление абсорбированных загрязнений путём осаждения и отстаивания, путём их химического разрушения в результате нейтрализации, окисления, восстановления или гидролиза, а также экстракцией, жидкостной адсорбцией и другими методами.

2.1. Физическая абсорбция

2.1.1. *Равновесие при физической абсорбции*

При физической абсорбции растворение газа не сопровождается химической реакцией (или, по крайней мере, эта реакция не оказывает заметного влияния на процесс). В данном случае над раствором существует более или менее значительное парциальное давление компонента и поглощение последнего происходит лишь до тех пор, пока его парциальное давление в газовой фазе выше равновесного давления над раствором. Полное извлечение компонента из газа при этом возможно только при противотоке и подаче в абсорбер чистого поглотителя, не содержащего поглощаемого компонента. Для физической абсорбции обычно применяются вода, органические растворители, не реагирующие с растворяемым газом, и их водные растворы.

Зависимость растворимости от давления при небольших концентрациях газа в растворе (точнее при $x \rightarrow 0$) и небольших парциальных давлениях описывается законом Генри – *парциальное давление растворенного идеального газа пропорционально его мольной доле (концентрации) в растворе* или *растворимость идеального газа в жидко-*

стях при данной температуре пропорциональна его парциальному давлению над жидкостью:

$$p = K_{\Gamma} x, \text{ или } p = H_{\Gamma} c_{\Gamma}, \quad (2.1)$$

где K_{Γ} (H_{Γ}) – коэффициент Генри; p – парциальное давление газа, x – мольная доля газа в растворе, c_{Γ} – концентрация газа в растворе.

Влияние повышенного давления на растворимость газа при малой концентрации его в жидкости передается уравнением Кричевского-Казарновского:

$$\ln \frac{f_{\Gamma}}{x_{\Gamma}} = \ln K_{\Gamma} + \frac{\bar{v}_{\Gamma}}{RT} (p - p_p^{\circ}), \quad (2.2)$$

где f_{Γ} – летучесть газа над раствором; \bar{v}_{Γ} – парциальный мольный объем газа в бесконечно разбавленном растворе; p_p° – давление насыщенного пара чистого растворителя.

При значительной растворимости газа, а также при наличии в растворе других примесей – растворенных газов, воды, солей – необходимо учитывать влияние изменения состава раствора на растворимость. В общем случае зависимость растворимости газа от его концентрации в растворе и от концентрации третьего компонента в разбавленном растворе при малой величине p_{Γ} описывается уравнением Сеченова:

$$\ln K_{\Phi} = \ln (p_{\Gamma}/x_{\Gamma}) = \ln K_{\Gamma} + ax_{\Gamma} + bx_{\Gamma}^2 + \dots, \quad (2.3)$$

где $K_{\Phi} = p_{\Gamma}/x_{\Gamma}$ (при $x \neq 0$) – коэффициент физической растворимости. Коэффициенты a и b не зависят от состава раствора. Значения коэффициентов a и b и величины \bar{v}_{Γ} обычно определяют из экспериментальных данных.

В тех случаях, когда известны значения коэффициентов Генри в бесконечно разбавленных растворах, приближенный расчет растворимости в более концентрированных растворах (где не соблюдается закон Генри) может быть сделан на основе теории регулярных растворов Гильдебранда, из которой, в частности, следует

$$\ln \gamma_{\Gamma,ж} = \ln \frac{p_{\Gamma}}{p_{\Gamma}^{\circ} x_{\Gamma}}, \quad (2.4)$$

где $\gamma_{\Gamma,ж}$ – коэффициент активности газа в растворе (в бесконечно разбавленных растворах $\ln \gamma_{\Gamma,ж} = K_{\Gamma} / p_{\Gamma}^{\circ}$; p_{Γ}° – давление насыщенного пара чистого растворителя).

Зависимость растворимости газа от температуры описывается уравнением:

$$K_{\Gamma,T} = K_{\Gamma,0} \cdot e^{\frac{\Delta H_{\text{абс}}}{RT}}, \quad (2.5)$$

или

$$\ln \frac{K_{r,1}}{K_{r,2}} = \frac{\Delta H_{\text{абс}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (2.6)$$

где $K_{r,1}$ и $K_{r,2}$ – коэффициент Генри при температурах T_1 и T_2 , соответственно; $\Delta H_{\text{абс}}$ – энтальпия растворения газа (точнее изменение энтальпии раствора при растворении газа по сравнению с энтальпией исходных компонентов). В ограниченном интервале температур энтальпия растворения $\Delta H_{\text{абс}}$ есть величина постоянная.

От величины энтальпии растворения $\Delta H_{\text{абс}}$ зависит знак и скорость изменения растворимости с температурой. Для большинства газов процесс абсорбции газов сопровождается выделением тепла. Это означает, что при повышении температуры растворимость большинства газов в жидкостях уменьшается. При физической абсорбции не происходит сильного взаимодействия молекул газа с молекулами растворителя и поэтому энтальпия растворения $\Delta H_{\text{абс}}$ невелика и находится в пределах $0 \dots -20$ кДж/моль. Соответственно растворимость газа сравнительно мало зависит от температуры и поэтому десорбцию целесообразнее проводить в основном путем снижения давления, а не повышения температуры. В промышленных условиях регенерация физических абсорбентов осуществляется, как правило, снижением давления до атмосферного или до остаточного давления $0,02 \dots 0,03$ МПа ($0,2 \dots 0,3$ ат), либо за счет отдувки инертным газом.

2.1.2. Кинетика физической абсорбции

Кинетика физической абсорбции изучена относительно хорошо. Для описания процесса межфазного переноса веществ наиболее часто пользуются двухпленочной моделью (рис. 2.2), согласно которой с обеих сторон поверхности раздела фаз имеются пограничные пленки.

Перенос вещества в этих пленках осуществляется за счет молекулярной диффузии, а в объеме фаз – за счет быстрой конвективной или турбулентной диффузии. В результате диффузионное сопротивление сосредоточивается в этих двух пограничных пленках, причем принимается, что на границе раздела фаз устанавливается равновесие согласно уравнению (2.1). Основное расчетное уравнение:

$$r_D = - (D/\delta) \cdot \Delta c = - \beta \cdot \Delta c, \quad (2.7)$$

где r_D – скорость диффузии газа через пограничную пленку, кмоль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$); D – коэффициент молекулярной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; δ – толщина пограничной пленки, м; $\beta = D/\delta$ – коэффициент массоотдачи для каждой из фаз, м/с; Δc – разность концентрации по обеим сторонам по-

границной пленки, кмоль/м³, являющаяся движущейся силой диффузии. Знак « – » в уравнении (2.7) указывает на то, что диффузионный поток направлен от большей концентрации вещества к меньшей.

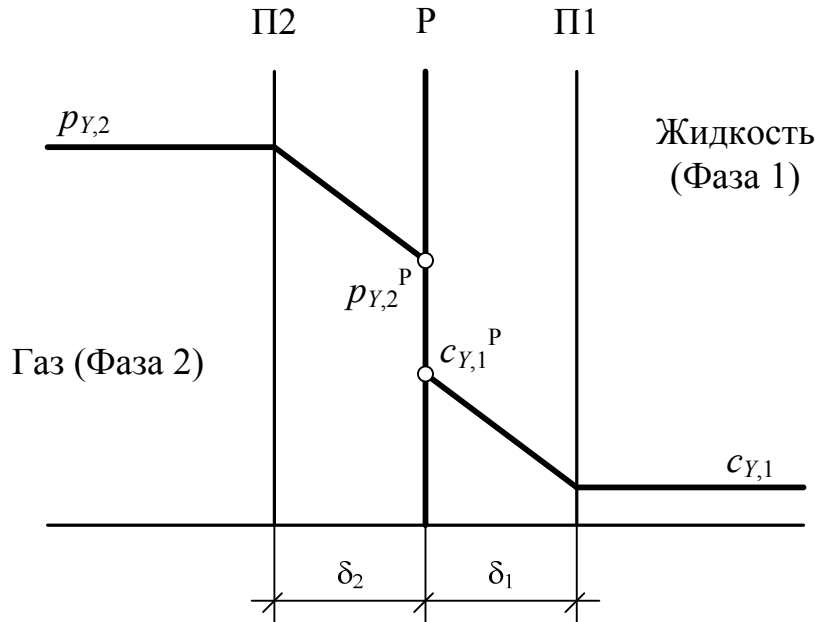


Рис. 2.2. Профиль концентраций у поверхности контакта фаз при переносе вещества Y из газовой фазы в жидкую

На практике движущую силу диффузии могут выражать не только разницей концентраций по обеим сторонам пограничной пленки, но и разницей парциальных давлений или разницей мольных или массовых долей. Применительно к диффузии вещества Y из объема газовой фазы к поверхности раздела фаз газ-жидкость (см. рис. 2.2) можно записать:

$$\begin{aligned} r_{D,Y} &= \frac{D_{Y,2}}{\delta_2} \cdot (c_{Y,2} - c_{Y,2}^P) = \frac{D_{Y,2}}{\delta_2 \cdot RT} \cdot (p_{Y,2} - p_{Y,2}^P) = \frac{D_{Y,2} \cdot C}{\delta_2} \cdot (y_{Y,2} - y_{Y,2}^P) = \\ &= \beta_{Y,2}^c \cdot (c_{Y,2} - c_{Y,2}^P) = \beta_{Y,2}^p \cdot (p_{Y,2} - p_{Y,2}^P) = \beta_{Y,2}^y \cdot (y_{Y,2} - y_{Y,2}^P), \end{aligned}$$

где: $c_{Y,2}$, $p_{Y,2}$, $y_{Y,2}$, $c_{Y,2}^P$, $p_{Y,2}^P$, $y_{Y,2}^P$ – концентрация (кмоль/м³), парциальное давление (Па), мольная доля вещества Y в объеме газовой фазы и на границе раздела фаз соответственно; C – общее количество кмоль вещества в единице объема фазы, кмоль/м³; $\beta_{Y,2}^c$, $\beta_{Y,2}^p$, $\beta_{Y,2}^y$ – коэффициенты массоотдачи, имеющие размерность м/с, кмоль/(м²·с·Па), кмоль/(м²·с) соответственно. Связь между коэффициентами массоотдачи следующая:

$$\beta_{Y,2}^c = \beta_{Y,2}^p \cdot RT = \beta_{Y,2}^y / C = D_{Y,2} / \delta_2.$$

В дальнейшем, при описании процесса массопереноса вещества i через границу раздела фаз, мы будем пользоваться для удобства коэф-

коэффициентами массоотдачи для жидкой фазы (индекс 1) $\beta_{i,1}^c$ [м/с] и коэффициентами массоотдачи для газовой фазы (индекс 2) $\beta_{i,2}^p$ [кмоль/(м²·с·Па)]

Из уравнения равновесия и равенства диффузионных потоков через обе пленки получаем следующее уравнение массопередачи:

$$r_{D,i} = \frac{1}{1/\beta_{i,1}^c + 1/(H_i \cdot \beta_{i,2}^p)} \cdot \left(\frac{p_{i,2}}{H_i} - c_{i,1} \right), \quad (2.8)$$

где $\beta_{i,1}^c$ и $\beta_{i,2}^p$ – коэффициенты массоотдачи в жидкой и газовой фазах, соответственно.

Движущая сила процесса определяется разностью $p_{i,2}/H_i - c_{i,1}$; коэффициент массопередачи обратно пропорционален сумме диффузионных сопротивлений в каждой из пограничных пленок. В некоторых случаях это сопротивление сосредоточивается в одной из пленок. Так, для газов, хорошо растворимых в жидкости (NH₃ или HCl в воде), H_i очень мало, и поэтому членом $1/\beta_{i,1}^c$ можно пренебречь по сравнению с $1/(H_i \cdot \beta_{i,2}^p)$. В результате получим, что

$$r_D = H_i \cdot \beta_{i,2}^p \cdot (p_{i,2}/H_i - c_{i,1}), \quad (2.9)$$

т. е. диффузионное сопротивление определяется газовой пленкой. Напротив, для газов, плохо растворимых в жидкости (H₂, O₂, CO), величина H_i – большая величина, и поэтому членом $1/(H_i \cdot \beta_{i,2}^p)$ можно пренебречь по сравнению с $1/\beta_{i,1}^c$. В этом случае получим что

$$r_D = \beta_{i,1}^c \cdot (p_{i,2}/H_i - c_{i,1}), \quad (2.10)$$

т. е. диффузионное сопротивление сосредоточивается в пограничной пленке жидкости.

Вышеприведенное уравнение относится к единице поверхности раздела фаз. Величина ее обычно неизвестна, и, как правило, пользуются уравнением диффузионного потока, отнесенного к единице объема. Для этого введем параметр, называемый удельной поверхностью раздела фаз $f = S/V$. Если умножить на f обе части уравнения и обозначить $r_{D,V} = r_D \cdot f$ и $\beta_{i,V} = \beta_i \cdot f$, отнесенные к единице не поверхности, а объема, то вид уравнения не изменится.

Удельная поверхность контакта фаз существенно зависит от гидродинамического режима в аппарате, т. е. от интенсивности перемешивания. Так, в аппарате с мешалкой (если он снабжен так называемыми отражательными перегородками, препятствующими вращению жидко-

сти в целом) поверхность контакта фаз при прочих равных условиях пропорциональна числу оборотов мешалки в третьей степени. В барботажных аппаратах поверхность зависит от линейной скорости газа в свободном сечении колонны. При небольшом ее значении поверхность контакта фаз растет примерно пропорционально линейной скорости газа, но затем рост замедляется. Из этого следует, что и объемная скорость массопередачи зависит от гидродинамических условий в аппарате, определяющих возможность интенсификации процессов.

Характерной чертой массообменных процессов является слабая зависимость коэффициента массопередачи от температуры. При этом справедливо уравнение типа уравнения Аррениуса

$$\beta_T = \beta_0 \cdot e^{-E_D/(R \cdot T)}, \quad (2.11)$$

где кажущаяся энергия активации массопередачи E_D составляет всего 5...20 кДж/моль.

Пример

Очистка воздуха от хлористого водорода происходит в насадочной абсорбционной колонне путем абсорбции его водой. Насадка в колонне имеет следующие характеристики: высота слоя 1 м; керамические кольца Рашига 50×50×5.

Каким образом можно увеличить степень очистки газа, не заменяя технологическое оборудование?

Решение

Хлористый водород относится к газам, хорошо растворимым в воде, H_i очень мало, и поэтому членом $1/\beta_{i,1}^c$ в уравнении (2.8) можно пренебречь по сравнению с $1/(H_i \cdot \beta_{i,2}^p)$. В результате получим, что

$$r_D = H_i \cdot \beta_{i,2}^p \cdot f \cdot (p_{i,2}/H_i - c_{i,1}) = k_{\text{набл.}} \cdot (p_{i,2}/H_i - c_{i,1}),$$

Интенсификация процесса массообмена в насадочной колонне достигается следующим образом:

1) можно заменить насадку – вместо колец Рашига 50×50×5 использовать кольца Рашига 25×25×3. При этом удельная поверхность контакта f увеличится с 87,5 м²/м³ до 204 м²/м³ [Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Учебное пособие для вузов/Под ред. П. Г. Романкова. – Л.: Химия, 1987. – 576 с. – с. 524.] и соответственно увеличится скорость процесса, а значит, увеличится степень очистки газа;

2) замена насадки (см. выше) приведет также к изменению свободного объема насадки с 0,785 м³/м³ до 0,74 м³/м³, что приведет к увеличению скорости движения газа, соответственно к увеличению коэффициента массоотдачи $\beta_{i,2}^p$ и увеличению скорости процесса;

3) если позволяет высота колонны, можно увеличить высоту слоя насадки. При этом поверхность контакта фаз увеличится и соответственно увеличится степень очистки газа;

Следует учесть, что замена насадки, а также увеличение высоты слоя насадки приведет к увеличению гидравлического сопротивления колонны. Это приведет к дополнительным энергетическим затратам и возможно к замене вентилятора.

2.2. Химическая абсорбция газов

Хемосорбция – абсорбция, сопровождаемая химической реакцией. При хемосорбции абсорбируемый компонент связывается в жидкой фазе в виде химического соединения. При необратимой реакции равновесное давление компонента над раствором ничтожно мало и возможно полное его поглощение. При обратимой реакции над раствором существует заметное давление компонента, хотя и меньшее, чем при физической абсорбции. Большинство реакций при хемосорбции, протекающих при очистке, являются экзотермическими и обратимыми, поэтому при повышении температуры раствора образующееся химическое соединение разлагается с выделением исходных компонентов.

Растворимость газа при хемосорбции зависит от физической растворимости газа, константы равновесия химической реакции, стехиометрических соотношений при реакции и других факторов. Характерная особенность растворимости газов в хемосорбентах заключается в неравномерном росте растворимости при увеличении давления: чем выше давление, тем медленнее (по мере расхода хемосорбента) повышается растворимость.

В отличие от физической абсорбции энтальпия растворения при хемосорбции ΔH_x велика и может достигать значений -80...-200 кДж/моль; соответственно растворимость сильно зависит от температуры. Чем меньше концентрация растворенного газа, тем больше мольная теплота растворения, поэтому при малых концентрациях газа в регенерированных растворителях, давление его над раствором резко уменьшается с понижением температуры. Это позволяет достигать более тонкой очистки, чем при физической абсорбции, следовательно, при тонкой очистке хемосорбция более эффективна.

Емкость хемосорбента обычно мало зависит от давления, поэтому хемосорбция более выгодна при небольшой концентрации примесей в газе. Из сказанного выше следует, что регенерацию хемосорбентов нужно проводить главным образом путем повышения температуры, а не снижения давления.

Расход энергии на хемосорбцию, как правило, заметно возрастает с увеличением количества извлекаемого компонента. Следовательно, при высокой концентрации примеси целесообразно применять двухступенчатые схемы, включающие физическую абсорбцию в первой ступени (грубая очистка) с регенерацией абсорбента путем снижения давления и хемосорбцию во второй ступени.

Для химической абсорбции характерны следующие особенности:

- возможность абсорбции при низком парциальном давлении извлекаемого газа вследствие более высокой поглотительной способности раствора;
- относительно низкая циркуляция раствора и соответственно малый расход электроэнергии;
- регенерация, как правило, путем нагревания (либо в сочетании со сбросом давления) вследствие уменьшения растворимости с ростом температуры;
- относительно велик расход тепла на десорбцию;
- достижение весьма тонкой очистки;
- более высокая селективность абсорбента и, следовательно, отсутствие рециркуляции газовых потоков;
- возрастание коррозии и протекание побочных реакций, что обусловлено применением повышенных температур и щелочных реагентов – сильных и слабых электролитов;
- возрастание расхода энергии при увеличении количества извлекаемого компонента.

Таким образом, технологическое оформление процесса физической абсорбции проще, чем процесса хемосорбции. При повышенных давлениях, пониженных температурах и грубой очистке физическая абсорбция потребляет меньше энергии. В этих случаях она является предпочтительной. При высоком парциальном давлении примеси и в случае необходимости тонкой очистки целесообразно применять двухступенчатые схемы, включающие физическую абсорбцию в первой ступени (грубая очистка) с регенерацией абсорбента путем снижения давления и хемосорбцию во второй ступени.

Промышленное проведение абсорбции может сочетаться или не сочетаться с десорбцией. Если десорбцию не производят, поглотитель используется однократно. При этом в результате абсорбции получают готовый продукт, полупродукт или, если абсорбция проводится с целью санитарной очистки газов, отработанный раствор, сливаемый (после обезвреживания) в канализацию.

Сочетание абсорбции с десорбцией позволяет многократно использовать поглотитель и выделять абсорбированный компонент в чистом виде. Для этого раствор после абсорбера направляют на десорбцию, где происходит выделение компонента, регенерированный (освобожденный от компонента) раствор вновь возвращают на абсорбцию. При такой схеме (круговой процесс) поглотитель не расходуется, если не считать некоторых его потерь, и все время циркулирует через систему абсорбер – десорбер – абсорбер.

Условия, благоприятные для десорбции, противоположны условиям, способствующим абсорбции. Поглотители, абсорбция в которых сопровождается необратимой химической реакцией, не поддаются регенерации путем десорбции. Регенерацию таких поглотителей можно производить химическим методом.

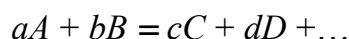
2.2.1. Равновесие при хемосорбции с обратимой химической реакцией

Одним из наиболее простых случаев равновесия газ–жидкость при хемосорбции является равновесие при следующих условиях:

- 1) в растворе протекает только одна химическая реакция;
- 2) коэффициенты активности компонентов не зависят от состава и в простейшем случае равны единице;
- 3) физическая растворимость газа i ($n_{i,\phi}$) мала по сравнению с химической растворимостью ($n_{i,x}$), т. е. общая растворимость

$$n_{i,l} = n_{i,x} + n_{i,\phi} \approx n_{i,x}. \quad (2.12)$$

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



или

$$A + \frac{b}{a}B = \frac{c}{a}C + \frac{d}{a}D + \dots, \quad (2.13)$$

где A – растворяемый газ; B – хемосорбент; C и D – продукты реакции; a , b , c , d – стехиометрические коэффициенты.

Учитывая второе условие, константу равновесия жидкофазной реакции можно записать через концентрации реагирующих компонентов. Обозначим через X_A степень конверсии A , а через $\beta = \frac{n_{B,0}}{n_{A,0}}$ – избыток реагента B по отношению к A ; $n_{A,0}$ и $n_{B,0}$ – количество молей (мольный поток) реагента A и хемосорбента в начале (на входе в аппарат). При установлении равновесия в растворе останется $n_{A,0} \left(\beta - \frac{b}{a} X_A \right)$ молей хемосорбента и появится $n_{A,0} \frac{c}{a} X_A$ молей вещества C , $n_{A,0} \frac{d}{a} X_A$ молей вещества D и т. д.

Следовательно

$$K_c^{\text{ж}} = \frac{(c_C)^{c/a} (c_D)^{d/a} \dots}{c_A (c_B)^{b/a}} = \frac{\left(\frac{c}{a} X_A\right)^{c/a} \cdot \left(\frac{d}{a} X_A\right)^{d/a} \dots \left(\frac{n_{A,0}}{V_1}\right)^{(c+d+\dots-b)/a}}{c_{A,\phi} \cdot \left(\beta - \frac{b}{a} X_A\right)^{b/a}} =$$

$$= (C_{A,0}^{\text{ж}})^g \cdot i \cdot \frac{X_A^h}{c_{A,\phi} \cdot (\beta - jX_A)^j}, \quad (2.14)$$

где $K_c^{\text{ж}}$ – константа равновесия жидкофазной реакции; $C_{A,0}^{\text{ж}} = \left(\frac{n_{A,0}}{V_1}\right)$ – фиктивная начальная концентрация реагента A в жидкой фазе; V_1 – объем жидкой фазы (для большинства природоохранных процессов эта величина постоянная); $c_{A,\phi}$ – концентрация газа, содержащее в растворителе за счет физической абсорбции; $i = (c/a)^{c/a} \cdot (d/a)^{d/a} \dots$, $j = b/a$, $g = (c + d + \dots - b)/a$, $h = (c + d + \dots)/a$ – коэффициенты, зависящие от стехиометрических соотношений при реакции растворенного газа с хемосорбентом.

Коэффициент h представляет собой общее число молей (или ионов) продукта на 1 моль (ион) прореагировавшего газа. Аналогично коэффициент j равен числу молей (ионов) хемосорбента, реагирующих с 1 молем (ионом) растворенного газа. Если справедливо первое условие, коэффициенты i, j, g, h являются целыми числами.

Переход от уравнения (2.14) к условиям равновесия между жидкой и газовой фазами можно осуществить используя уравнение Генри для физически растворенного газа

$$c_{A,\phi} = \frac{p_A}{H_A}$$

Тогда

$$p_A = \frac{H_A}{K_c^{\text{ж}}} \cdot (C_{A,0}^{\text{ж}})^g \cdot i \cdot \frac{X_A^h}{(\beta - jX_A)^j} = K \cdot (C_{A,0}^{\text{ж}})^g \cdot \frac{X_A^h}{(\beta - jX_A)^j} \quad (2.15)$$

При принятых допущениях величина K зависит только от температуры и характеризует равновесие газ–жидкость с учетом физического равновесия газ–жидкость, химического равновесия растворенный газ–хемосорбент и стехиометрии химического равновесия. Так как

$$H_A = H_{A,0} \cdot e^{\frac{\Delta H_{\text{абс}}}{RT}} \quad \text{и} \quad K_c^{\text{ж}} = A \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{х.р.}}}{RT}}, \quad (2.16)$$

(где $\Delta H_{\text{абс}}$ и $\Delta H_{\text{х.р.}}$ – соответственно изменения энтальпии при растворении газа и при химической реакции), то

$$K = i \cdot \frac{H_A}{K_c^{\text{ж}}} = i \cdot (H_{A,0} / A) \cdot e^{(\Delta H_{\text{абс}} + \Delta H_{\text{х.р.}})/RT} = A_0 \cdot e^{\Delta H/RT}, \quad (2.17)$$

где ΔH – общее изменение энтальпии при растворении газа в хемосорбенте.

Уравнение (2.15) иногда удобно применять в таком виде, чтобы в него входила степень использования хемосорбента $\alpha = X_A/\beta$ (степень насыщения, степень протекания реакции). Тогда

$$p_A = K \cdot (C_{A,0}^*)^g \cdot \frac{(\beta\delta)^h}{(\beta - j\delta\beta)^j} = K \cdot (C_{A,0}^*)^g \cdot \beta^{h-j} \cdot \frac{\delta^h}{(1 - j\delta)^j}. \quad (2.18)$$

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

Из уравнений (2.15) и (2.18) следует, что при равных значениях K и β большое влияние на ход кривой равновесия оказывает стехиометрия процесса. Так, хемосорбенты с высоким значением h ($h > 1$) хуже регенерируются при снижении давления, но выгодны при тонкой очистке и при низких парциальных давлениях исходного газа.

Из уравнения (2.15) видно, что увеличение избытка хемосорбента β приводит к уменьшению давления газа над раствором при одинаковой степени конверсии реагента A . Однако при одинаковом значении α (уравнение 2.18) влияние концентрации хемосорбента может сказываться по-разному в зависимости от знака коэффициента $h - j$.

При $X_A \rightarrow 0$ уравнение (2.15) принимает вид

$$p_A = \frac{H_A}{K_c^*} \cdot (C_{A,0}^*)^g \cdot i \cdot \frac{X_A^h}{\beta} = K \cdot (C_{A,0}^*)^g \cdot \frac{X_A^h}{\beta}, \quad (2.19)$$

а уравнение (2.18) переходит в

$$p_A = K \cdot (C_{A,0}^*)^g \cdot \beta^{h-j} \cdot \delta^h \quad (2.20)$$

Из уравнения (2.20) следует, что при хемосорбции в условиях $X_A \rightarrow 0$ закон Генри соблюдается лишь в частном случае, когда $h = 1$, т. е. если из 1 моль (ион) прореагировавшего газа образуется 1 моль (ион) продукта реакции.

Экспериментальные данные в ряде случаев хорошо описываются уравнениями типа (2.15), в которые входят коэффициенты i, j, g и h , представляющие собой целые числа. В более сложных условиях, когда в процессе абсорбции протекают две или несколько последовательных или параллельных реакций, коэффициенты i, j, g и h могут быть дробными и будут зависеть от X_A . Однако во всех случаях их физический смысл остается неизменным и отражает стехиометрические соотношения между реагирующими компонентами.

Точный расчет по уравнению (2.15) возможен лишь при учете зависимости отношения H_A/K_c^* от состава раствора, так как для реального раствора в уравнения (2.14) и (2.15) должны входить не концентрации, а активности компонентов раствора.

Уравнение для реального раствора

$$K_a^{\text{ж}} = \frac{(a_C)^{c/a} (a_D)^{d/a} \dots}{a_A (a_B)^{b/a}}, \quad (2.21)$$

где $K_a^{\text{ж}}$ – термодинамическая константа равновесия жидкофазной реакции.

Поскольку $a_i = \gamma_i \cdot c_i$, то после преобразований можно получить

$$p_A = K \cdot K_\gamma \cdot (C_{A,0}^{\text{ж}})^g \cdot \frac{X_A^h}{(\beta - jX_A)^j}, \quad (2.22)$$

где $K_\gamma = \frac{\Gamma_C^{c/a} \Gamma_D^{d/a}}{\Gamma_B^j}$ – фактор, зависящий от коэффициентов активности хемосорбента и продуктов реакции.

Сопоставление уравнений (2.15) и (2.22) показывает, что они могут быть идентичны в тех частных случаях, когда изменения коэффициентов активности разных компонентов раствора взаимно компенсируют друг друга, т. е. K_γ может быть величиной постоянной и в тех случаях, когда $\gamma \neq 1$.

2.2.2. Кинетика гетерофазных реакций

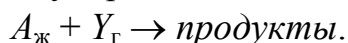
Особенностью гетерофазных процессов является необходимость переноса реагентов из одной фазы в другую за счет массопередачи. При этом в зависимости от относительной скорости химической реакции и массопередачи существует несколько областей гетерофазных реакций, различающихся своими закономерностями, которые усложняются по сравнению с гомогенными гомофазными процессами.

Кинетическая область гетерофазных реакций

В случае, когда массопередача протекает намного быстрее химической реакции, между концентрациями веществ в каждой фазе устанавливается равновесие, соответствующее уравнению (2.1), и общая скорость процесса лимитируется наиболее медленной стадией – самой химической реакции, протекающей в объеме. Такая область гетерофазных процессов называется *кинетической*.

При исследовании и количественном описании процесса важно установить, что реакция протекает в кинетической области. Если жидкость реагирует с неразбавленным газом-реагентом и не образуются газообразные продукты, то кинетическая область достигается при такой скорости подачи газа, при которой скорость реакции больше не увеличивается. Труднее решить этот вопрос для реакции с газами, парциальное давление которых меняется в ходе процесса (большинство процессов санитарной очистки газов). В любом случае, одним из признаков протекания гетерофазной реакции в кинетической области является независимость скорости процесса от внешних гидродинамических условий.

Рассмотрим гетерофазную реакцию



Примем, что реагент A находится в жидкой фазе 1, где его концентрация равна $C_{A,1}$, а вещество Y – в газовой фазе 2, где его концентрация или парциальное давление составляют $C_{Y,2}$ или $P_{Y,2}$ (см. рис. 2.3). Рассмотрим несколько типичных случаев построения кинетических моделей для простой реакции, описываемой уравнением $r = k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_Y^{n_Y}$.

Допустим, реакция протекает в одной жидкой фазе, что наиболее типично для систем газ-жидкость. Концентрацию второго реагента Y в фазе 1, где протекает реакция, находим из уравнения (2.1)

$$c_{Y,1} = p_{Y,2} / H_Y,$$

и тогда скорость реакции, отнесенная к единице объема этой фазы, будет равна:

$$r = k \cdot c_{A,1}^{n_A} \cdot c_{Y,1}^{n_Y} = \frac{k}{H_Y^{n_Y}} \cdot c_{A,1}^{n_A} \cdot p_{Y,2}^{n_Y} \quad (2.23)$$

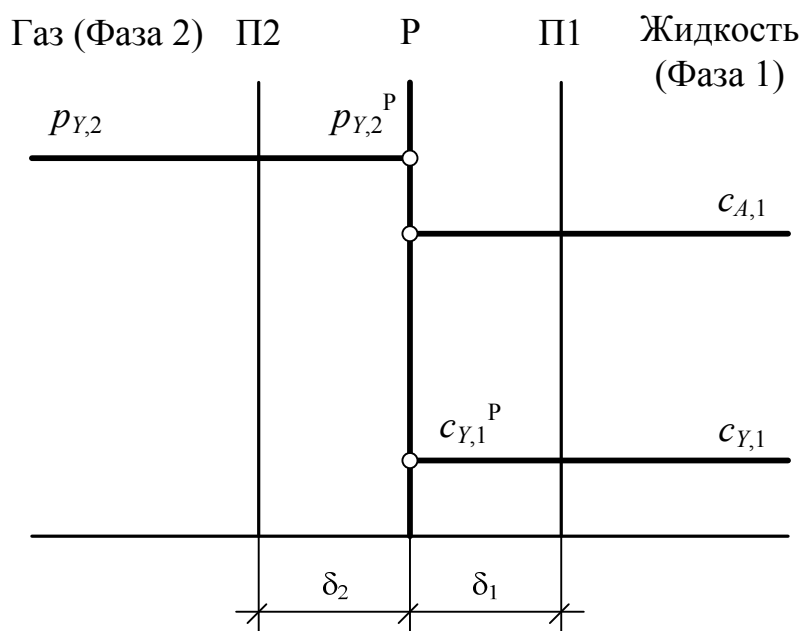


Рис. 2.3. Профиль концентраций реагентов у поверхности контакта фаз при протекании гетерофазной реакции в кинетической области

Для других типов кинетических уравнений они сохраняют вид, аналогичный уравнениям для гомогенных реакций, но учитывается межфазное распределение веществ.

Постоянную при данной температуре величину $k/H_Y^{n_Y}$ можно назвать эффективной (наблюдаемой) константой скорости гетерофазной реакции $k_{\text{эф}}$ ($k_{\text{набл}}$); она учитывает межфазное распределение одного из

реагентов. Входящие в нее коэффициенты Генри зависят от температуры по типу уравнения Аррениуса (см. уравнение 2.5)

$$H_T = H_0 \cdot e^{\Delta H/(RT)},$$

где ΔH – энтальпия растворения. Поэтому, если порядок реакции по реагенту Y первый, то наблюдаемая энергия активации гетерофазного процесса равна:

$$k_{\text{набл}} = \frac{k}{H_Y} = \frac{A \cdot e^{-E/(RT)}}{H_0 \cdot e^{\Delta H/(RT)}} = A_{\text{набл}} \cdot e^{-E_{\text{набл}}/(RT)},$$

где

$$E_{\text{набл}} = E + \Delta H. \quad (2.24)$$

Это означает, что, если реагент Y растворяется в фазе 1 с выделением тепла (ΔH – величина отрицательная), наблюдаемая энергия активации уменьшается по сравнению с ее истинным значением, и наоборот.

При изучении зависимости эффективной константы скорости от температуры в системе газ–жидкость может встретиться одно усложнение. Когда жидкость достаточно летуча, то при постоянном общем давлении давление насыщенных паров ее растет с температурой, а это снижает парциальное давление газа. При равновесном насыщении газа парами жидкости имеем:

$$p_{Y,2} = p_{Y,2}^0 \cdot \left(\frac{p_{\text{общ}} - p_{\text{пар}}}{p_{\text{общ}}} \right) = p_{Y,2}^0 \cdot \left(1 - \frac{p_{\text{пар}}}{p_{\text{общ}}} \right),$$

где $p_{Y,2}^0$ – парциальное давление газа-реагента в исходной газовой смеси; $p_{\text{пар}}$ – давление насыщенных паров жидкости. Если не учитывать происходящего снижения $p_{Y,2}$, то в аррениусовских координатах $\ln(k_{\text{эф}}) - 1/T$ получим кривую с уменьшающимся тангенсом угла наклона, а вблизи точки кипения – даже кривую с максимумом (см рис. 2.4).

Кинетическое уравнение (2.23) или другое, построенное из механизма реакции, для гетерофазных реакций может приобретать иные формы, зависящие от межфазного распределения веществ и изменения объема фаз во время реакции. Эти факторы влияют на концентрации веществ, и их следует учитывать при составлении кинетических уравнений или моделей. Концентрацию реагентов выражают с учетом коэффициента изменения объема фазы

$$\varepsilon = (V - V_0)/V_0 = (W - W_0)/W_0,$$

где $V(W)$ и $V_0(W_0)$ – объем (или объемный поток) фазы после полного расходования находящегося в ней реагента и в исходном состоянии.

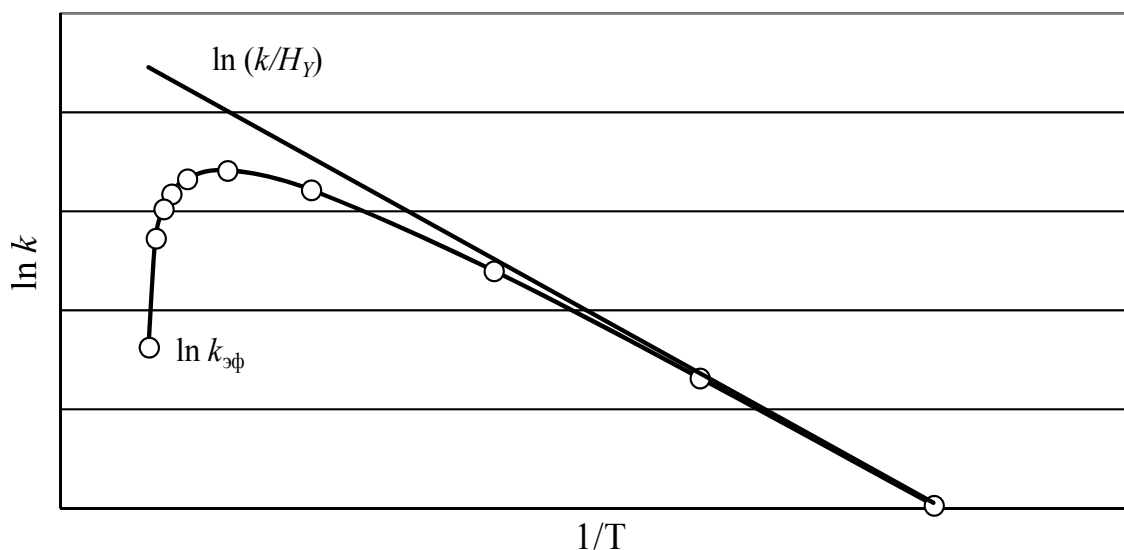


Рис. 2.4. Зависимость $\ln k_{эф}$ от $1/T$ для случая достаточно летучей жидкости

Кроме того, при преобразовании уравнений как функций концентраций ключевых веществ надо иметь в виду, что при общем уравнении баланса $(n_i - n_{i,0})/v_i = (n_A - n_{A,0})/v_A$ каждое из веществ может распределяться между обеими фазами. Несколько типичных случаев, которые встречаются как варианты уравнения (2.23), приведены ниже.

1. Вторая фаза состоит из чистого реагента Y , и в нее не переходят какие-либо продукты реакции. В этом случае $p_{Y,2} = p_{Y,2}^0 \cdot (1 - X_Y)/(1 + \varepsilon_2 \cdot X_Y)$, причем при $X_Y = 1$ фаза полностью исчезает и, следовательно, $\varepsilon_2 = -1$, а $p_{Y,2} = p_{Y,2}^0$. Реакция приобретает псевдонулевой порядок по реагенту Y , и при $\varepsilon_1 = 0$ и $n_A = 1$ получим:

$$r_{г-ф. пр.} = -dc_{A,1}/dt = k_{набл} \cdot c_{A,1}, \quad \text{где } k_{набл} = \frac{k}{H_Y^{n_Y}} (p_{Y,2}^0)^{n_Y}.$$

Для установления зависимости скорости от p_Y приходится изменять начальное парциальное давление Y , разбавляя его инертным газом либо изменяя общее давление.

2. Объем обеих фаз меняется, но реагенты по-прежнему сосредоточены в разных фазах, что дает следующее выражение:

$$r_{г-ф. пр.} = -\frac{1}{v_A} \cdot \frac{dn_A}{V_1 \cdot dt} = -\frac{1}{v_Y} \cdot \frac{dn_Y}{V_2 \cdot dt} = k_{набл} \cdot \left(c_{A,1}^0 \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_1 \cdot X_A} \right)^{n_A} \cdot \left(p_{Y,2}^0 \cdot \frac{1 - X_Y}{1 + \varepsilon_2 \cdot X_Y} \right)^{n_Y},$$

где X_A и X_Y – степени конверсии по реагентам A и Y ; V_1 и V_2 – объемы 1 и 2 фазы; v_A и v_Y – стехиометрические коэффициенты по реагентам A и Y ; $n_A = n_{A,0} \cdot (1 - X_A)$, а X_A и X_Y связаны обычным соотношением баланса

$\frac{1}{V_A} \cdot n_{A,0} \cdot X_A = \frac{1}{V_Y} \cdot n_{Y,0} \cdot X_Y$, что позволяет преобразовать уравнение как функцию одной переменной.

Пример

Очистка отходящего газа от формальдегида осуществляется водным раствором аммиака при pH = 5...6 в колонне снабженной 3-мя ситчатыми тарелками. При этом протекает реакция $6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Исследования показали, что интенсификация барботажа, посредством установки на тарелки стабилизаторов пенного слоя, не приводит к увеличению степени очистки.

В какой области протекает гетерофазный процесс, и какие есть пути его интенсификации?

Решение

Интенсификация барботажа, посредством установки на тарелки стабилизаторов пенного слоя, не приводит к увеличению степени очистки. Это возможно только в том случае, если гетерофазный процесс протекает в кинетической области. Для кинетической области справедливо следующее кинетическое уравнение:

$$r = \frac{k}{H_Y^{n_Y}} \cdot c_{\text{NH}_3, \text{ж}}^{n_{\text{NH}_3}} \cdot p_{\text{CH}_2\text{O}, \text{г}}^{n_{\text{CH}_2\text{O}}} = k_{\text{набл.}} \cdot c_{\text{NH}_3, \text{ж}}^{n_{\text{NH}_3}} \cdot p_{\text{CH}_2\text{O}, \text{г}}^{n_{\text{CH}_2\text{O}}}$$

В соответствии с вышеприведенным уравнением, интенсификацию гетерофазного процесса можно осуществить следующим образом:

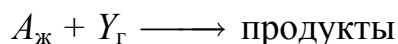
1) увеличить парциальное давление формальдегида на входе в колонну, например, заменив вентилятор низкого давления на вентилятор среднего или высокого;

2) увеличить концентрацию аммиака в водном растворе;

3) так как $k_{\text{набл.}} = \frac{k}{H_Y^{n_Y}}$ зависит только от температуры, то изменяя (увеличивая) температуру, мы можем влиять (увеличивать) на скорость гетерофазного процесса.

Диффузионная область гетерофазного процесса

Если для гетерофазного процесса



скорость диффузии реагента Y из газовой фазы в жидкую является скоростью определяющей, то вследствие быстрой химической реакции концентрация реагента Y в объеме жидкой фазы практически равна нулю.

Примем, что реакция протекает только в объеме жидкой фазы и диффузионное сопротивление сосредоточено в пограничной пленке этой фазы, причем ввиду быстрой конвективной диффузии или переме-

шивания концентрация реагента A постоянна по всему ее объему (см. рис. 2.5).

В стационарном режиме скорость гетерофазного процесса должна быть равна скорости диффузии реагента Y из газовой фазы в жидкую:

$$r_{\text{г-ф. пр.}} = r_D = f \cdot \beta_{Y,1}^c \cdot p_{Y,2} / H_Y = k_{\text{набл.}} \cdot p_{Y,2}, \quad (2.25)$$

где f – удельная поверхность контакта фаз, $\text{м}^2/\text{м}^3$; $k_{\text{набл.}} = f \cdot \beta_{Y,1}^c / H_Y$ – наблюдаемая константа скорости.

Согласно полученному уравнению наблюдаемый порядок гетерофазного процесса протекающего в диффузионной области всегда остается первым независимо от ее стехиометрии и молекулярности самой химической реакции. Сравнение уравнений (2.10) и (2.25) показывает, что движущая сила процесса в случае хемосорбции всегда выше, чем при физической абсорбции. Таким образом, можно сделать вывод, что процесс хемосорбции реагента Y , при необратимой химической реакции, протекает полнее и с большей скоростью, чем процесс физической абсорбции Y тем же растворителем.

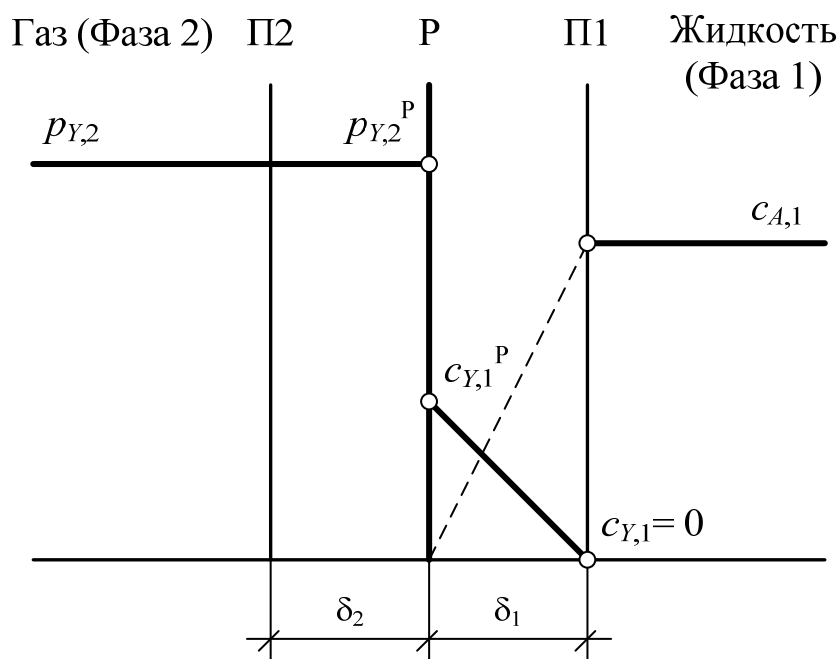


Рис. 2.5. Профиль концентраций реагентов у поверхности контакта фаз при протекании гетерофазной реакции в диффузионной области

При расчете коэффициента массопередачи, зависящего от гидродинамического состояния системы, на практике используют различные полуэмпирические соотношения, полученные с помощью теории размерностей и теории подобия. Коэффициент массопередачи определяют через диффузионный критерий Нуссельта:

$$\text{Nu}_D = \frac{\beta \cdot d}{D}, \quad (2.26)$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии; d – определяющий линейный размер.

Для большинства массообменных процессов в двухфазных системах диффузионный критерий Нуссельта, характеризующий обмен вещества на границе фаз, зависит от значений критериев Прандтля и Рейнольдса

$$\text{Nu}_D = f(\text{Pr}_D, \text{Re}), \quad (2.27)$$

где $\text{Pr}_D = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$; $\text{Re} = \frac{w \cdot d \cdot \rho}{\mu}$; μ – динамическая вязкость; ρ – плотность среды; w – линейная скорость потока.

Вязкость (μ) и плотность (ρ) – характеризуют среду, в которой протекает процесс диффузии; коэффициент молекулярной диффузии (D) – характеризует само диффундирующее вещество. Эти величины зависят только от температуры и поэтому их можно считать условно-постоянными для рассматриваемого процесса. Значение определяющего линейного размера (d) определяется только конструкцией аппарата и размеров насадки и тоже является постоянной для рассматриваемого процесса. Таким образом, единственным управляющим параметром процесса, при заданной температуре и для конкретного аппарата, является линейная скорость потока (w). При изменении скорости подачи газа или жидкости в аппарат, меняется значение Re , соответственно изменяется значение Nu_D и значение коэффициента массоотдачи β .

Температура процесса незначительно влияет на скорость процесса протекающего в диффузионной области. Наблюдаемая константа скорости $k_{\text{набл.}} = f \cdot \beta_{Y,1}^c / H_Y$, и поэтому зависимость ее от температуры определяется зависимостью коэффициента массоотдачи β (см. уравнение 2.11) и коэффициента Генри (см. уравнение 2.5) от температуры. При повышении температуры значение коэффициента массоотдачи β незначительно увеличивается, но при этом увеличивается и значение коэффициента Генри. В зависимости от абсолютных значений E_D и $\Delta H_{\text{абс}}$, наблюдаемая энергия активации диффузионного гетерофазного химического процесса $E_{\text{набл.}} = E_D + \Delta H_{\text{абс}}$ может быть как положительной величиной, так и отрицательной. Соответственно при увеличении температуры скорость диффузионного гетерофазного процесса может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Пример

Очистка отходящего газа от сероводорода осуществляется водным раствором гидроксида натрия $\text{H}_2\text{S}_\text{г} + 2\text{NaOH}_\text{ж} \longrightarrow \text{Na}_2\text{S}_\text{ж} + 2\text{H}_2\text{O}_\text{ж}$. Установлено, что гетерофазный процесс, протекающий в барботажной колонне заполненной поглощающим раствором, находится в диффузионной области.

Предложите технические решения, которые позволили бы увеличить степень очистки газа от сероводорода. (Производительность установки по газу должна остаться прежней).

Решение

Для процесса хемосорбции хорошо растворимого газа (H_2S), протекающего в диффузионном режиме, справедливо уравнение (2.25) $r_{\text{г-ф. пр.}} = r_D = f \cdot \beta_{\text{H}_2\text{S, ж}}^c \cdot p_{\text{H}_2\text{S, г}} / H_{\text{H}_2\text{S}} = k_{\text{набл.}} \cdot p_{\text{H}_2\text{S, г}}$. В соответствии с вышеприведенным уравнением, интенсификацию гетерофазного процесса можно осуществить следующим образом:

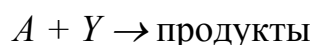
1) увеличить парциальное давление сероводорода $p_{\text{H}_2\text{S, г}}$ на входе в колонну, например, заменив вентилятор низкого давления на вентилятор среднего или высокого;

2) заменить барботажное устройство на более эффективное (при этом увеличится удельная поверхность контакта фаз f и соответственно скорость процесса);

3) секционировать барботажную колонну распределяющими тарелками (при этом улучшится перемешивание газа с жидкостью, возрастет коэффициент массоотдачи $\beta_{\text{H}_2\text{S, ж}}^c$ и f , соответственно возрастет скорость процесса).

Диффузионная область гетерофазного процесса при мгновенной химической реакции

При наличии очень быстрой химической реакции



вещества диффундируют навстречу друг другу и немедленно реагируют внутри пограничной пленки на некоторой поверхности $\Pi_1, 0$, где их концентрация должна равняться нулю (рис. 2.6). При этом ни один из реагентов не может присутствовать в объеме другой фазы. Принимая, что реакция протекает в пограничной пленке фазы 1, где находится вещество A , получим следующее равенство диффузионных потоков:

$$r = \beta_{Y, 2}^p \cdot (p_{Y, 2} - p_{Y, 2}^p) = \beta_{Y, 1}^c \cdot (c_{Y, 1}^p - 0) \cdot \frac{\delta_1}{x_0} = \beta_{A, 1}^c \cdot (c_{A, 1} - 0) \cdot \frac{\delta_1}{\delta_1 - x_0}. \quad (2.28)$$

Коэффициенты $\beta_{Y,2}^p$, $\beta_{Y,1}^c$, $\beta_{A,1}^c$ относятся соответственно к массоотдаче веществ Y и A в пограничных пленках второй и первой фаз, а множители $\frac{\delta_1}{x_0}$ и $\frac{\delta_1}{\delta_1 - x_0}$ учитывают, что реагентам приходится преодолеть только часть сопротивления той пограничной пленки, в которой протекает химическая реакция.

Из равенства (2.28) легко вычисляем неизвестные величины $p_{Y,2}^p$, $c_{Y,1}^p$ и x_0/δ_1 из которых первая и вторая связаны условием равновесия $p_{Y,2}^p = H_Y \cdot c_{Y,1}^p$.

В результате находим положение поверхности $\Pi_{1,0}$ химической реакции (см. рис. 2.6):

$$\frac{x_0}{\delta_1} = \frac{p_{Y,2} - (\beta_{A,1}^c / \beta_{Y,2}^p) \cdot c_{A,1}}{p_{Y,2} + (H_Y \cdot \beta_{A,1}^c / \beta_{Y,1}^c) \cdot c_{A,1}}. \quad (2.29)$$

Это уравнение показывает, что положение поверхности химической реакции меняется в зависимости от соотношения коэффициентов массоотдачи (диффузии) и концентраций реагентов в объеме соответствующих фаз. Когда

$$\beta_{Y,2}^p \cdot p_{Y,2} \gg \beta_{A,1}^c \cdot c_{A,1} \quad \text{и} \quad p_{Y,2} \gg (H_Y \cdot \beta_{A,1}^c / \beta_{Y,1}^c) \cdot c_{A,1}$$

x_0/δ_1 стремится к единице и фронт реакции совмещается с внутренней поверхностью пограничной пленки жидкой фазы 1.

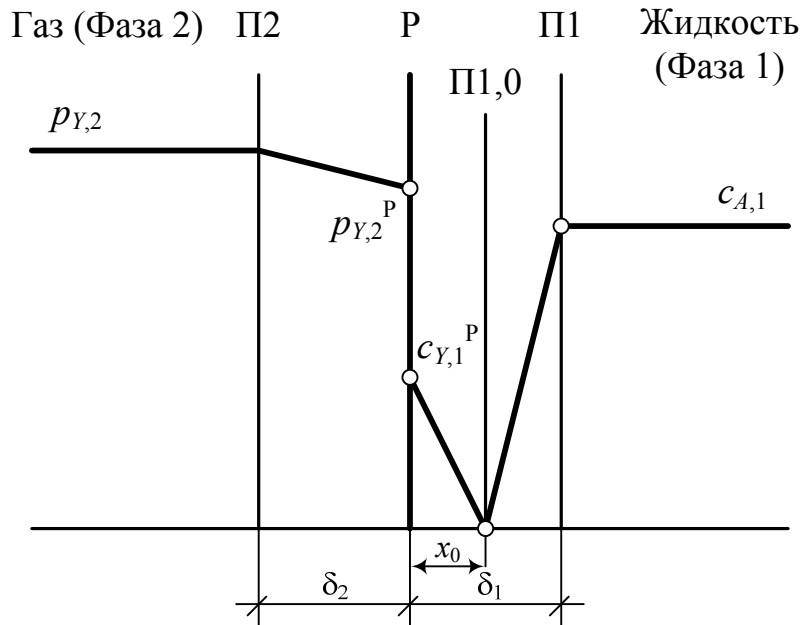


Рис. 2.6. Профиль концентраций реагентов у поверхности контакта фаз при протекании мгновенной химической реакции

При $\beta_{Y,2}^p \cdot p_{Y,2} = \beta_{A,1}^c \cdot c_{A,1}$ реакция протекает прямо на границе раздела фаз ($x_0/\delta_1 = 0$), причем все диффузионное сопротивление сосредоточено в пограничной пленке фазы 2 (в этом случае $C_{A,1}$ называется критической концентрацией хемосорбента A).

Наконец, при $\beta_{Y,2}^p \cdot p_{Y,2} < \beta_{A,1}^c \cdot c_{A,1}$ x_0/δ_1 становится отрицательным, что свидетельствует о перемещении зоны химической реакции в пограничную пленку фазы 2. Если же вещество A не может перейти из фазы 1 в фазу 2 (газожидкостные реакции), фронт реакции сохраняется на границе раздела фаз, диффузионное сопротивление остается прежним и дальнейшее увеличение $C_{A,1}$ не должно ускорять реакцию, т. е. бесполезно для интенсификации процесса.

Подставляя x_0/δ_1 в уравнение (2.28), получаем такое выражение для скорости процесса:

$$r = \frac{p_{Y,2}/H_Y + (\beta_{A,1}^c/\beta_{Y,1}^c) \cdot c_{A,1}}{1/\beta_{Y,1}^c + 1/(H_Y \cdot \beta_{Y,2}^p)} = \frac{1}{1/\beta_{Y,1}^c + 1/(H_Y \cdot \beta_{Y,2}^p)} \cdot \left(\frac{p_{Y,2}}{H_Y} + \frac{\beta_{A,1}^c}{\beta_{Y,1}^c} \cdot c_{A,1} \right). \quad (2.30)$$

При сравнении уравнения (2.30) с ранее выведенным (2.8) для случая массопередачи в отсутствие химической реакции видно, что сопротивление, составляющее знаменатель уравнений, остается неизменным. Однако движущая сила процесса, выраженная величиной в числителе, при наличии мгновенной химической реакции существенно возрастает.

Для газожидкостной реакции $A + Y \rightarrow \text{продукты}$ при соотношениях коэффициентов массоотдачи и концентраций, обеспечивающих протекание реакции на границе раздела фаз, т. е. при $\beta_{Y,2}^p \cdot p_{Y,2} < \beta_{A,1}^c \cdot c_{A,1}$ уравнения (2.29) и (2.30) становятся неверными. В этом случае все сопротивление сосредоточено в пленке фазы 2 (газовой), и скорость процесса равна

$$r = \beta_{Y,2}^p \cdot p_{Y,2}. \quad (2.31)$$

Как и раньше, обе части выведенных уравнений можно умножить на удельную поверхность контакта фаз и получить аналогичные зависимости объемных скоростей реакции от объемных коэффициентов массообмена. Отсюда ясно, что скорость рассматриваемого процесса должна сильно зависеть от интенсивности перемешивания или линейной скорости газа в свободном сечении при его барботировании через жидкость. Эта связь такая же, как при массопередаче в отсутствие химической реакции, что показывает путь интенсификации подобных процессов.

В диффузионной области гетерофазных реакций протекают процессы очистки отходящих газов от кислых примесей (HCl , H_2S , Cl_2 , CO_2) водными растворами щелочей.

Переходная область без учета реакции в пограничной пленке

Рассмотрим теперь область гетерофазных процессов, в которой определенную роль играет диффузионное торможение, но можно пренебречь взаимодействием в пограничной пленке из-за ее малого объема по сравнению с объемом фазы, где протекает реакция.

Примем, что реакция идет в жидкой фазе 1 и диффузионное сопротивление сосредоточено в пограничной пленке этой фазы, причем ввиду быстрой конвективной диффузии или перемешивания концентрация реагента Y , перешедшего в фазу 1, постоянна по всему ее объему (рис. 2.7).

Если реагент A находится в фазе 1 с концентрацией $c_{A,1}$, а реакция $A+Y \longrightarrow B+\dots$ имеет первые порядки по реагентам, то в стационарном режиме скорость диффузии реагента Y должна быть равна скорости его превращения по химической реакции в единице объема фазы 1:

$$r = k \cdot c_{A,1} \cdot c_{Y,1} = f \cdot \beta_{Y,1}^c \cdot (p_{Y,2}/H_Y - c_{Y,1}),$$

из которого находим неизвестную концентрацию $c_{Y,1}$:

$$c_{Y,1} = \frac{f \cdot \beta_{Y,1}^c}{k \cdot c_{A,1} + f \cdot \beta_{Y,1}^c} \cdot \frac{p_{Y,2}}{H_Y}.$$

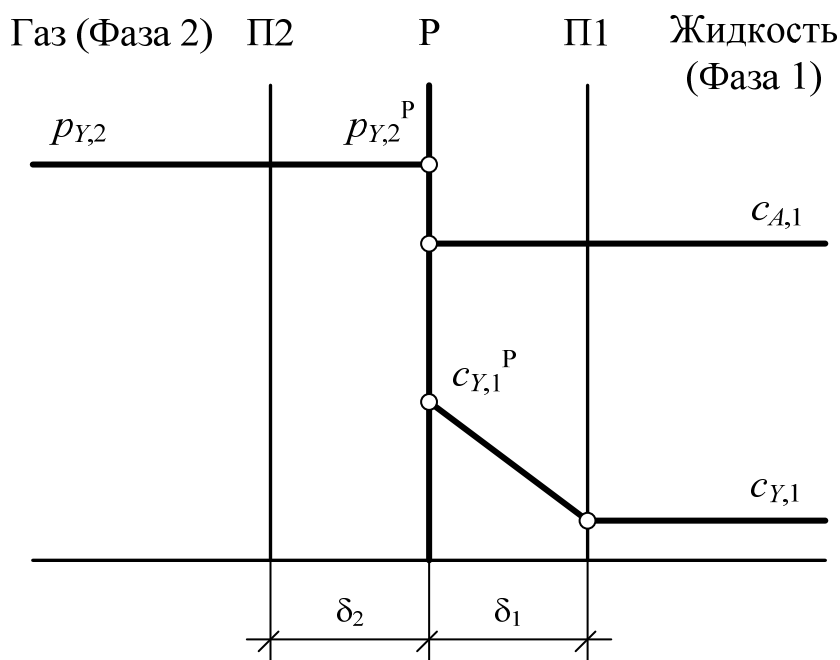


Рис. 2.7. Профиль концентраций реагентов у поверхности контакта фаз при протекании гетерофазной реакции в переходной области без учета химической реакции в пограничной пленке

Подставляя найденную величину в уравнение скорости, получим:

$$r = \frac{1}{1/(f \cdot \beta_{Y,1}^c) + 1/(k \cdot c_{A,1})} \cdot \frac{P_{Y,2}}{H_Y} \quad (2.32)$$

Из последнего уравнения видно, что в случае $1/(f \cdot \beta_{Y,1}^c) \ll 1/(k \cdot c_{A,1})$ диффузионным торможением можно пренебречь, и тогда процесс переходит в кинетическую область, описываемую уравнением (2.23).

В переходной области реакция сохраняет первый порядок по реагенту Y , диффундирующему из фазы 2, но имеет сложную зависимость скорости от концентрации реагента A . При низком значении $c_{A,1}$ кажущийся порядок по нему может приближаться к единице, но затем рост скорости от $c_{A,1}$ замедляется. В зависимости от соотношения значений $f\beta_{Y,1}^c$ и k область низких значений $c_{A,1}$ может соответствовать кинетическому режиму, а для высоких значений $c_{A,1}$ и для случая, когда $1/(f \cdot \beta_{Y,1}^c) \gg 1/(k \cdot c_{A,1})$, – одной из областей диффузионного режима (когда реакция протекает на внутренней поверхности пограничной пленки, и ее скорость не зависит от $c_{A,1}$).

Уравнение (2.32) имеет еще несколько частных случаев. При нулевом порядке реакции по реагенту A выражение его концентрации исчезает из уравнения, и тогда оказывается, что величина, обратная эффективной константе скорости – общее сопротивление, равна сумме диффузионного и кинетического сопротивлений, т. е. $\frac{1}{k_{\text{набл}}} = \frac{1}{1/(f \cdot \beta_{Y,1}^c) + 1/k}$

с уже рассмотренными вариантами соотношений между ними.

Таким образом, рассматриваемая здесь область гетерофазных реакций часто приводит к иным зависимостям скорости от концентраций реагентов, чем в кинетической области, или тем более в гомогенной среде. Однако во всех случаях можно считать, что общее сопротивление процесса $1/k_{\text{набл}}$ равно сумме диффузионного и кинетического сопротивлений. Доля каждого из них зависит от удельной поверхности контакта фаз.

При барботаже газа через жидкость скорость реакции и удельной поверхности контакта фаз вначале линейно растут с повышением линейной скорости газа (диффузионная область, см. рис. 2.8).

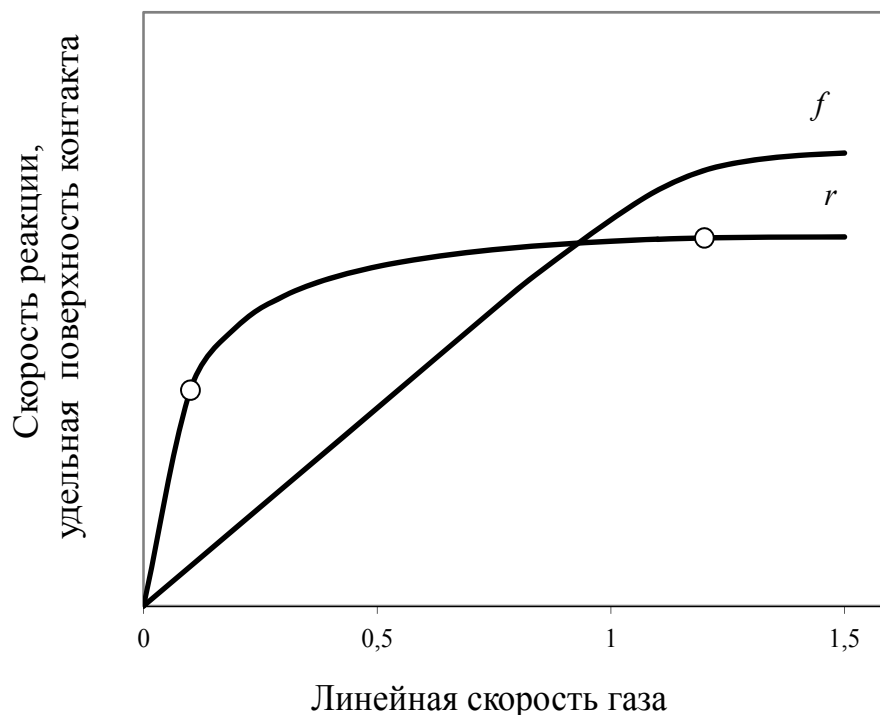


Рис. 2.8. Зависимость скорости реакции r и удельной поверхности контакта фаз f от линейной скорости газа в барботажной колонне

При дальнейшем повышении линейной скорости газа $w_{\text{газ}}$, рост скорости гетерофазного процесса замедляется и при некотором значении $w_{\text{газ}}$ ее величине скорость оказывается постоянной (кинетическая область). В промежутке между ними, отмеченном на рис. 2.8 отметками (o) и характеризующем замедлением роста скорости с повышением $w_{\text{газ}}$, наблюдается переходная область гетерофазных реакций. Для нее характерно пониженное значение наблюдаемой энергии активации из-за наложения диффузионного торможения. Эта область встречается при определенном соотношении между толщиной пограничной пленки, константой скорости и коэффициентом молекулярной диффузии.

Переходная область с учетом реакции в пограничной пленке

В предыдущем разделе была рассмотрена переходная область протекания гетерофазных процессов без учета химической реакции в пограничной пленке, что является лишь некоторым приближением к реальным процессам, не оправдывающимся при сравнительно быстрых реакциях. Из-за химической реакции в пограничной пленке фазы 1 и при условии, что диффузионное сопротивление сосредоточено также в этой пленке, изменение концентрации вещества Y на ней будет описываться уже не прямой, а некоторой кривой.

Это объясняется тем, что количество диффундирующего реагента Y будет постепенно снижаться вдоль оси x из-за его расходования на реакцию. Определенная доля вещества Y , зависящая от относительной скорости реак-

ции, пройдет через пограничную пленку и будет находиться в объеме фазы 1 в концентрации $c_{Y,1}$. Таким образом, химическая реакция будет протекать как в пленке, так и в объеме фазы 1, где находится реагент A .

При дальнейшем рассмотрении мы ограничимся реакцией первого порядка по веществам A и Y , причем будем считать, что концентрация реагента A в жидкой фазе 1 значительно больше, чем $c_{Y,1}^P$. Это соответствует реакции псевдонулевого порядка по веществу A при его большой концентрации в фазе 1 или при меньшей концентрации A – реакции с веществом Y , плохо растворимом в фазе 1, где протекает реакция. Сделанное допущение позволяет пренебречь изменением концентрации реагента A в пограничной пленке, считая ее постоянной и равной $c_{A,1}$. Кроме того, примем, что на границе раздела фаз устанавливается равновесие в фазовом распределении вещества Y , т. е. $c_{Y,1}^P = p_{Y,2}/H_Y$.

Уравнение для скорости расходования реагента Y , при сделанных допущениях следующее:

$$r_Y = \beta_{Y,1}^c \cdot \text{Ha}' \cdot \left[c_{Y,1}^P - \frac{c_{Y,1}}{\text{ch}(a \cdot \delta)} \right], \quad (2.33)$$

где Ha' – модифицированный критерий Хатта, $\text{Ha}' = \frac{a \cdot \delta}{\text{th}(a \cdot \delta)}$; $a = \sqrt{\frac{k \cdot c_{A,1}}{D_{Y,1}}}$; δ

– толщина пограничной пленки жидкой фазы.

Уравнение (2.33) показывает, что количество вещества Y , поглощенное из газовой фазы в результате химической реакции с веществом A , находящимся в жидкой фазе, можно рассчитать аналогично физической абсорбции, если эффективным коэффициентом массопередачи считать произведение критерия Хатта на коэффициент массопередачи $\beta_{Y,1}$ в жидкой фазе. Роль движущей силы играет в этом случае выражение в квадратных скобках уравнения (2.33). Критерий Ha' больше или равен 1 и растет с увеличением соотношения $\frac{k \cdot c_{A,1}}{D_{Y,1}}$. Таким образом, при наличии химической реакции он является мерой ускорения процесса массопередачи по сравнению с физической диффузией.

Изменение концентраций вещества Y по толщине пограничной пленки (при $c_{Y,1} = 0$)

$$\frac{c_{Y,1}}{c_{Y,1}^P} = \frac{\text{sh}[a \cdot \delta \cdot (1 - x/\delta)]}{\text{sh}(a \cdot \delta)}.$$

Эта зависимость для разных значений $a \cdot \delta$ изображена на рис. 2.9 (случай $a \cdot \delta = 0$ соответствует массопередаче при отсутствии химической реакции). Чем быстрее идет химическая реакция по сравнению с диффузией, тем круче изгиб кривых и тем больше градиент концентраций на их начальных участках.

Доля вещества Y , (φ) не реагирующая в пленке и проходящая в объем жидкости находится по уравнению (полагая, что $c_{Y,1} = 0$):

$$\varphi = \frac{(N_Y)_{x=\delta}}{(N_Y)_{x=0}} = \frac{D_{Y,1} \cdot a \cdot c_{Y,1}^p \cdot \text{ch}[a \cdot (\delta - \delta)] \cdot \text{sh}(a \cdot \delta)}{\text{sh}(a \cdot \delta) \cdot D_{Y,1} \cdot a \cdot c_{Y,1}^p \cdot \text{ch}(a \cdot \delta)} = \frac{1}{\text{ch}(a \cdot \delta)}.$$

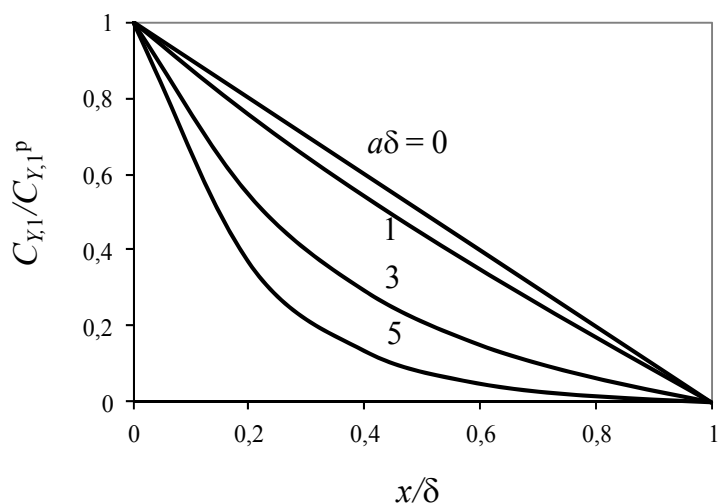


Рис. 2.9. Зависимость концентрации реагента в пленке от соотношения константы скорости и коэффициента диффузии

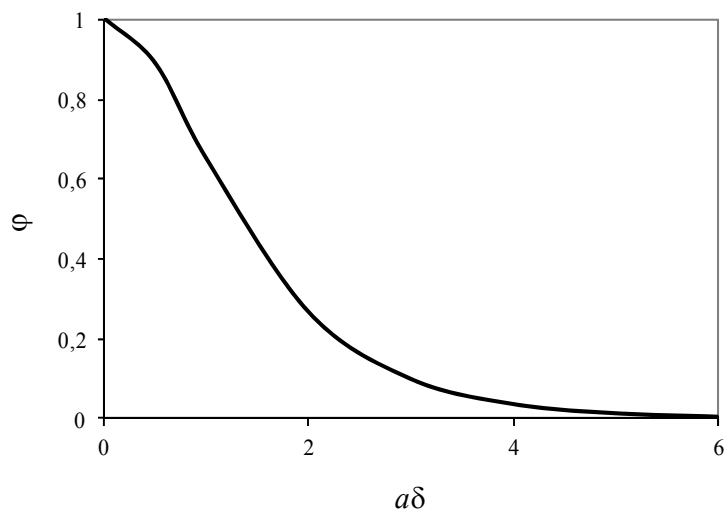


Рис. 2.10. Зависимость доли вещества, проходящего через пленку, от соотношения константы скорости и коэффициента диффузии

Эта зависимость графически изображена на рис. 2.10, который показывает, что с ростом $a \cdot \delta$ все меньшая доля вещества проходит через диффузионный слой в объем жидкости, или, иначе, все большая часть его реагирует в пограничной пленке. Можно выделить две крайние области.

1) $a \cdot \delta > 5$. В этом случае $\varphi \rightarrow 0$, причем для больших $a \cdot \delta$ гиперболический тангенс стремится к 1, т. е. $\text{Na}' \approx \delta \cdot \sqrt{k \cdot c_{A,1} / D_{Y,1}}$ и

$$r_Y = \frac{D_{Y,1} \cdot \delta \cdot \sqrt{k \cdot c_{A,1}}}{\delta \cdot \sqrt{D_{Y,1}}} \cdot c_{Y,1}^P = \sqrt{k \cdot D_{Y,1}} \cdot c_{A,1}^{0,5} \cdot \frac{P_{Y,2}}{H_Y}. \quad (2.34)$$

Как видно из уравнения, при быстрой химической реакции, завершающейся на внутренней поверхности пограничной пленки, эффективная константа скорости равна среднему геометрическому из коэффициента диффузии и константы скорости химической реакции. При этом кажущийся порядок реакции по реагенту A равен 0,5, а порядок по Y – единице. Эффективная энергия активации будет равна примерно половине энергии активации той же реакции в гомогенной среде.

2) $a \cdot \delta < 0,3$. Здесь можно говорить о том, что $a \cdot \delta \rightarrow 0$

$$\lim_{a\delta \rightarrow 0} \text{Na}' = \lim_{a\delta \rightarrow 0} \left[\frac{a\delta}{\text{th}(a\delta)} \right] = 1$$

т. е. уравнение (2.33) превращается в уравнение физической абсорбции. Таким образом, очень медленная химическая реакция не влияет на коэффициент массопередачи, и в этом случае процесс описывается уравнениями, выведенными в предыдущем разделе для условия, что реакция в пограничной пленке отсутствует.

Для промежуточных значений $0,3 < a \cdot \delta < 5$ (см. рис. 2.10) эти упрощения недопустимы, и приходится пользоваться математическим описанием процесса в соответствии с вышеприведенными уравнениями. Кажущийся порядок по реагенту A в этой области может меняться от 0,5 до 0,8...0,9, а эффективная энергия активации – от 0,5 до 0,8...0,9 от энергии активации той же реакции в гомогенной среде.

Отметим, что выведенные выше уравнения скорости относятся к единице поверхности контакта фаз, а при переходе к скоростям на единицу объема в числитель следует ввести поправку на удельную поверхность контакта фаз $f = S/V$.

Пример

Исследования гетерофазного процесса $Y_{\Gamma} + A_{\text{ж}} \rightarrow \text{продукты}$, протекающего в полой распылительной колонне с форсунками для распыления поглощающего раствора показали:

а) скорость процесса прямо пропорциональна парциальному давлению компонента Y в газе;

б) порядок реакции по реагенту A меняется от 0 до 1 в зависимости от давления жидкости перед форсункой.

В какой области находится гетерофазный процесс, и какие есть пути его интенсификации.

Решение

Изменение порядка реакции по реагенту A от 0 до 1 свидетельствует о том, что гетерофазный процесс находится в переходной области.

Для механических форсунок средний диаметр капель жидкости, образующихся при распылении жидкости, может быть рассчитан по уравнению [Перри Д.Г. *Справочник инженера-химика*. Т.2, Л.: Химия, 1969. с. 81]

$$d_0 = A \cdot Q^a \cdot \Delta p^b \cdot \mu^c \cdot \sigma^d,$$

где d_0 – средний объемно-поверхностный диаметр капель; Q – расход жидкости; Δp – перепад давления на форсунке; μ – динамическая вязкость жидкости; σ – поверхностное натяжение жидкости; A, a, b, c, d – эмпирические константы, зависящие от конструкции форсунки. Значение коэффициента b для большинства форсунок находится в пределах от -1 до 0 . Т. е. увеличение перепада давления на форсунке ведет к образованию более мелких капель жидкости. В свою очередь удельная поверхность зависит от диаметра капель в соответствии с уравнением

$$S_{\text{уд}} = \frac{6}{d_0}.$$

При малом перепаде давлении жидкости на форсунке поверхность контакта фаз мала и скорость процесса лимитируется диффузионными процессами в соответствии с кинетическим уравнением $r = k_{\text{набл.}} \cdot p_{Y,2}$. Увеличение перепада давления жидкости на форсунке ведет к увеличению поверхности контакта фаз, увеличивается скорость диффузии и гетерофазный процесс переходит последовательно в переходную область и далее в кинетическую.

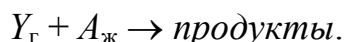
Интенсификация процесса сводится к переводу процесса в кинетическую область. В соответствии с вышеприведенными уравнениями для этого необходимо увеличить расход жидкости через форсунку и/или увеличить перепад давления на форсунке.

Задания к главе 2

1. Очистка воздуха от токсичного компонента Y происходит в насадочной абсорбционной колонне путем абсорбции его водой.

Каким образом можно увеличить степень очистки газа, не заменяя технологическое оборудование?

2. Очистка воздуха от токсичного компонента Y происходит в насадочной колонне водным раствором реагента A по реакции



Исследование кинетики реакции в жидкой фазе показало, что скорость реакции подчиняется уравнению $r_{\text{хим.}} = k \cdot c_{A,\text{ж}} \cdot c_{Y,\text{ж}}$. Исследование кинетики гетерофазного процесса, протекающего в колонне, показало:

а) скорость процесса подчиняется уравнению $r_{г-ф} = k_{набл.} \cdot c_{A,ж} \cdot p_{Y,г}$;

б) наблюдаемая энергия гетерофазного процесса, кДж/моль:
 $E_{набл.} = E_{хим.,ж} - 10,0$.

В какой области протекает гетерофазный процесс, и каким образом его можно интенсифицировать (увеличить степень очистки) не заменяя технологическое оборудование?

3. Очищаемый газ на 100 % состоит из токсичного компонента Y . Исследование гетерофазного процесса показало, что гетерофазная реакция $Y_г + A_ж \rightarrow продукты$ (продукты остаются в жидкой фазе) подчиняются уравнению $r_{г-ф} = k_{набл.} \cdot c_{A,ж}$.

В какой области протекает гетерофазный процесс. Как изменится степень очистки, если в тарельчатой колонне заменить существующие колпачковые тарелки более эффективными – ситчато-клапанными?

4. Очищаемый газ содержит 2 компонента, которые могут реагировать друг с другом в присутствии гомогенного катализатора (реакция в растворе).

Какой вид будет иметь выражение для скорости гетерофазного процесса, если известно, что процесс протекает в кинетической области? (Вывод сделать, приняв предположение, что реакция имеет 1-ый порядок, как по исходным реагентам, так и по катализатору). Что Вы можете предложить для интенсификации этого процесса?

5. Очистка газа от токсичного компонента Y осуществляется в газопромывателе с 1-ой ситчатой тарелкой водным раствором реагента A . При этом протекает реакция $Y_г + A_ж \rightarrow продукты$. Скорость гетерофазного процесса подчиняется уравнению $r_{г-ф} = k_{набл.} \cdot p_Y$. Величина $k_{набл.}$, в свою очередь, зависит от скорости подачи газа и жидкости в аппарат и мало зависит от температуры.

В какой области протекает гетерофазный процесс, и какие есть пути его интенсификации?

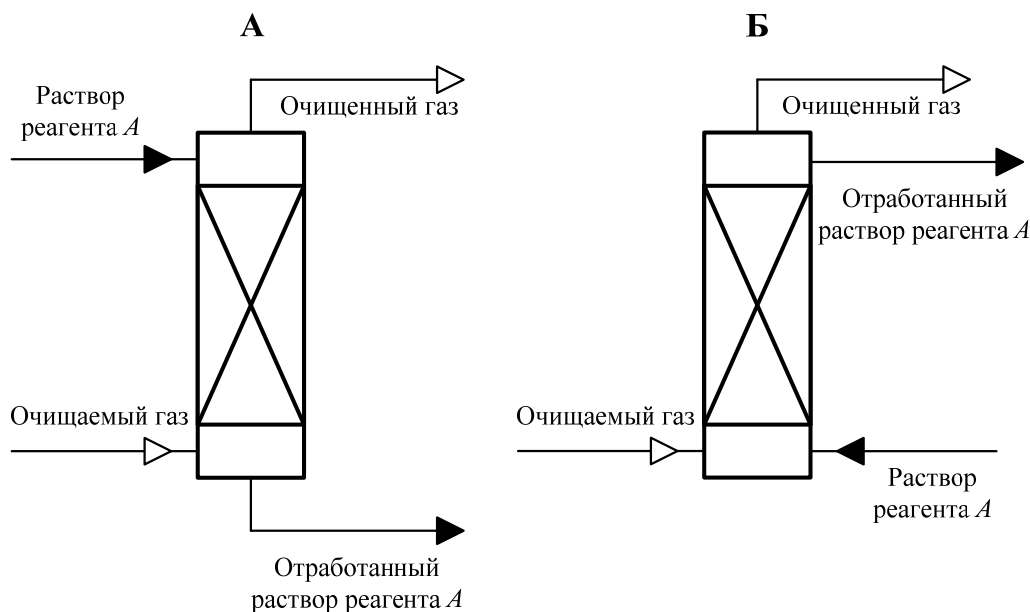
6. Очистка газа от токсичного компонента Y осуществляется в поллой барботажной колонне снабженной барботажным устройством. При этом протекает реакция $Y_г + A_ж \rightarrow продукты$. Исследования показали, что интенсификация барботажа, посредством замены барботажного устройства, не приводит к увеличению степени очистки.

В какой области протекает гетерофазный процесс, и какие есть пути его интенсификации?

7. Установлено, что гетерофазный процесс очистки газа от Y по реакции $Y_{\Gamma} + A_{\text{ж}} \rightarrow \text{продукты}$, протекающий в полой барботажной колонне находится в диффузионной области.

Предложите технические решения, которые позволили бы увеличить степень очистки. (Производительность установки по очищаемому газу должна остаться прежней).

8. Гетерофазный процесс очистки газа от Y происходит по схеме $Y_{\Gamma} + A_{\text{ж}} \rightarrow \text{продукты}$. Реакция имеет 1-ые порядки по реагентам и протекает в кинетической области. Какой из аппаратов Вы выберете для проведения процесса (А или Б)?



9. Исследования гетерофазного процесса $Y_{\Gamma} + A_{\text{ж}} \rightarrow \text{продукты}$, протекающего в барботажной колонне показали:

а) скорость процесса прямо пропорциональна парциальному давлению компонента Y в очищаемом газе;

б) порядок реакции по реагенту A меняется от 0 до 1 в зависимости от гидродинамических условий в аппарате.

В какой области находится гетерофазный процесс?

10. Сравнительно медленная химическая реакция $Y_{\Gamma} + A_{\text{ж}} \rightarrow \text{продукты}$ имеет выведенное из ее механизма кинетическое уравнение $r_{\text{хим.}} = k \cdot c_{Y,\text{ж}}$. Реакция протекает в переходной области (без учета реакции в пограничной пленке), причем $H_Y = 80$ МПа·л/моль; $k_{\text{хим.}} = 0,5 \text{ ч}^{-1}$; $f \cdot \beta_{Y,\text{ж}} = 2,5 \text{ ч}^{-1}$; $p_{Y,\Gamma} = 0,1$ МПа.

Найдите концентрацию растворенного газа в объеме жидкости и скорость процесса, сравнив их с теми же величинами для кинетической области. Сделайте вывод о предпочтительности переходного или кинетического режима для процесса очистки газа.

11. Установлено, что гетерофазный процесс $Y_{\Gamma} + A_{\text{ж}} \rightarrow \text{продукты}$ протекает в диффузионной области.

Какой аппарат обеспечит более эффективную очистку:

- а) пустотелая колонна с распылителями жидкости в виде форсунок;
- б) насадочная колонна;
- в) барботажная колонна, секционированная ситчатыми тарелками по высоте. Обоснуйте свой выбор.

Примечание: время контакта газа с жидкостью и линейная скорость газа (фиктивная) в сечении колонны одинаковы для всех случаев.

12. Очистка воздуха от токсичного компонента Y происходит в насадочной колонне водным раствором реагента A по реакции: $Y_{\Gamma} + A_{\text{ж}} \rightarrow \text{продукты}$. Исследование кинетики реакции в жидкой фазе показало, что скорость реакции подчиняется уравнению $r_{\text{хим.}} = k \cdot c_{A,\text{ж}} \cdot c_{Y,\text{ж}}$. Исследование кинетики гетерофазного процесса, протекающего в колонне, показало:

- а) скорость процесса подчиняется уравнению $r_{\Gamma\text{-ф}} = k_{\text{набл.}} \cdot p_Y$;
- б) эффективная энергия гетерофазного процесса $E_{\text{набл.}} = 15,0$ кДж/моль.

В какой области протекает гетерофазный процесс, и каким образом его можно интенсифицировать (увеличить степень очистки) не заменяя технологическое оборудование?

13. Компонент Y , находящийся в газовой фазе, контактирует с водным раствором реагента A в насадочной колонне. При этом протекает реакция $Y_{\Gamma} + A_{\text{ж}} \rightarrow \text{продукты}$. Скорость гетерофазного процесса подчиняется уравнению $r_{\text{гет.}} = k_{\text{набл.}} \cdot P_Y$. Величина $k_{\text{набл.}}$, в свою очередь, зависит от скорости подачи газа и жидкости в аппарат и мало зависит от температуры.

В какой области протекает гетерофазный процесс, и какие есть пути его интенсификации?

14. Исследования гетерофазного процесса $Y_{\Gamma} + A_{\text{ж}} \rightarrow \text{продукты}$, протекающего в барботажной колонне показали:

- а) скорость процесса прямо пропорциональна парциальному давлению компонента Y в газе;

б) порядок реакции по реагенту A равен 0;

в) наблюдаемая энергия гетерофазного процесса $E_{\text{набл.}} = 15,0$ кДж/моль.

В какой области находится гетерофазный процесс, и какие есть пути его интенсификации?

15. Установлено, что гетерофазный процесс $Y_{\text{г}} + A_{\text{ж}} \rightarrow \text{продукты}$, протекающий в полый барботажной колонне находится в переходной области.

Предложите технические решения, которые позволили бы увеличить степень конверсии Y . (Производительность установки по газу должна остаться прежней).

16. Исследования гетерофазного процесса $Y_{\text{г}} + A_{\text{ж}} \rightarrow \text{продукты}$, протекающего в полый распылительной колонне с форсунками для распыления поглотительного раствора показали:

а) скорость процесса прямо пропорциональна парциальному давлению компонента Y в газе;

б) порядок реакции по реагенту A меняется от 0 до 1 в зависимости от давления жидкости перед форсункой.

В какой области находится гетерофазный процесс, и какие есть пути его интенсификации?

17. Установлено, что гетерофазный процесс очистки газа от Y по реакции $Y_{\text{г}} + A_{\text{ж}} \rightarrow \text{продукты}$, протекающий в насадочной колонне находится в диффузионной области.

Предложите технические решения, которые позволили бы увеличить степень очистки. (Производительность установки по очищаемому газу должна остаться прежней).

18. Исследования гетерофазного процесса $Y_{\text{г}} + A_{\text{ж}} \rightarrow \text{продукты}$, протекающего в насадочной колонне показали:

а) скорость процесса прямо пропорциональна парциальному давлению компонента Y в очищаемом газе;

б) порядок реакции по реагенту A равен 0;

в) степень очистки зависит от типа и размера насадки в колонне.

В какой области находится гетерофазный процесс, и какие есть пути его интенсификации?

3. ОСНОВЫ АДСОРБЦИОННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Адсорбционные методы очистки основаны на селективном извлечении примесей твердыми поглотителями – адсорбентами. Газовая среда, из которой происходит поглощение компонента, называется газом-носителем, твердое вещество, поглощающее компонент – *адсорбентом*, целевой поглощаемый компонент (поглощаемое вещество), находящийся в очищаемом газе, называют *адсорбтивом*, этот же компонент в адсорбированном состоянии, т. е. поглощенное вещество в адсорбенте – *адсорбатом*.

По характеру взаимодействия адсорбата с поверхностью различают физическую и химическую адсорбцию.

При *физической* адсорбции между молекулами адсорбента и молекулами адсорбируемого вещества не происходит химического взаимодействия. Процесс физической адсорбции является обратимым, т. е. чередуются стадии *адсорбции* и *десорбции* (выделения поглощенного компонента из адсорбента).

Физическая адсорбция обуславливается силами межмолекулярного взаимодействия (дисперсионными, ориентационными и индукционными). Межмолекулярные силы слабы, поэтому при физической адсорбции происходит лишь небольшая деформация адсорбированных частиц. Этот вид адсорбции – чисто физический процесс с энергией активации порядка 4...12 кДж/моль.

При *химической адсорбции* молекулы адсорбента и адсорбтива химически взаимодействуют. Десорбция практически неосуществима. При химической адсорбции выделяется значительно больше теплоты, чем при физической адсорбции.

Химическая адсорбция (хемосорбция) осуществляется за счет ненасыщенных валентных сил поверхностного слоя. При этом могут образовываться поверхностные химические соединения. При образовании поверхностных соединений необходимо преодолеть энергетический барьер, который обычно составляет 40...100 кДж/моль.

Поскольку хемосорбция требует значительной энергии активации, ее иногда называют *активированной* адсорбцией. В основе химической адсорбции лежит химическое взаимодействие между адсорбентом и адсорбируемым веществом. Действующие при этом силы значительно больше, чем при физической адсорбции, а высвобождающееся тепло совпадает с теплом химической реакции (она колеблется в пределах 20...200 кДж/моль).

Адсорбцию применяют для очистки газов с невысоким содержанием газообразных или парообразных загрязняющих веществ. Ее ис-

пользуют для улавливания из отходящих газов сернистых соединений, углеводородов, хлора, оксидов азота, паров органических растворителей и др. Адсорбция продолжает оставаться основным способом очистки технологических газовых выбросов. В принципе, адсорбция может быть применена для извлечения любых загрязнителей из газового потока. На практике область ее применения ограничена рядом эксплуатационных, технических и экономических условий. Так, по требованиям пожаро- и взрывобезопасности нельзя подвергать адсорбционной обработке газы с содержанием взрывоопасных компонентов более 2/3 от нижнего концентрационного предела воспламенения.

Оптимальные концентрации загрязнителей в газах, подаваемых на очистку, находятся в пределах 0,02...0,5 % об. Поэтому адсорбционная очистка газов с начальным содержанием загрязнителя менее 0,02 % уместна, если это дорогостоящий продукт или вещество высокого класса опасности. Обработка отходящих газов с высокой (более 0,5 % об.) начальной концентрацией загрязнителя требует значительного количества адсорбента и, соответственно, больших габаритов адсорбера. Громоздкость аппаратов вызывается и малыми (до 0,5 м/с) значениями скорости потока через слой адсорбента, поскольку при более высоких скоростях резко возрастает истирание и унос адсорбента.

Однако возможности процесса адсорбции еще далеко не исчерпаны. В ряде случаев он может быть использован для создания очистных систем нового поколения, удовлетворяющих не только санитарным нормам, но и экономическим требованиям. К примеру, адсорбцию можно применить в двухступенчатой схеме очистки для предварительного концентрирования сильно разбавленных органических загрязнителей, поступающих затем на термообезвреживание. Таким образом, концентрации загрязнителей в отходящих газах можно повысить в десятки раз.

Адсорбция может протекать в неподвижном слое, перемещающемся (движущемся) слое, кипящем (псевдооживленном) слое адсорбента.

3.1. Адсорбенты

Технико-экономические показатели процесса адсорбционной обработки отходящих газов во многом зависят от свойств адсорбентов, требования к которым формировались стремлением всемерно снизить энергетические и материальные затраты на очистку.

Адсорбент – твердое тело, на поверхности и в порах которого происходит адсорбция. Адсорбенты отличаются высокой пористостью, имеют большую удельную поверхность. Так, у наиболее распространенных адсорбентов она может достигать 1000 м²/г.

Промышленные адсорбенты изготавливают из твердых пористых материалов и используют в дробленном, гранулированном или порошкообразном виде.

Адсорбент должен иметь высокую *сорбционную емкость*, т. е. возможность поглощать большое количество адсорбтива при его малой концентрации в газовой среде, что зависит от удельной площади поверхности и физико-химических свойств поверхностных частиц. Адсорбционная емкость адсорбента зависит от его природы. Она возрастает с увеличением поверхности, пористости, со снижением размеров пор адсорбента, а также с повышением концентрации адсорбтива в газе-носителе и давления в системе. С увеличением температуры и влажности адсорбционная емкость адсорбентов снижается. Хорошие адсорбенты выдерживают несколько сотен и тысяч циклов «адсорбция-десорбция» без существенной потери активности.

Адсорбент должен иметь высокую *селективность (избирательность)* в отношении адсорбируемого компонента. Он должен обладать достаточной механической прочностью. Чтобы аэродинамическое сопротивление слоя было невысоким, плотность адсорбента должна быть небольшой, а форма частиц обтекаемой и создавать высокую порозность насыпки. Адсорбент для процесса физической сорбции должен быть химически инертным по отношению к компонентам очищаемой газовой среды, а для химической сорбции (хемосорбции) – вступать с молекулами загрязнителей в химическую реакцию. Для снижения затрат на десорбцию уловленных компонентов удерживающая способность адсорбента не должна быть слишком высокой, т. е. он должен иметь способность к регенерации. Адсорбенты должны иметь невысокую стоимость и изготавливаться из доступных материалов.

Поры в твердых телах классифицируются на: *макропоры* с радиусом более 1000...2000 Å; *переходные (мезопоры)* с радиусом от 15 до 1000 Å; *микропоры* с радиусом до 15 Å.

Макропоры с размерами пор более 1000...2000 Å являются транспортными каналами для подвода адсорбируемых молекул к мезопорам и микропорам. В макропорах и мезопорах наблюдается послойный механизм адсорбции, в микропорах, размер которых соизмерим с размерами адсорбируемых молекул, адсорбция носит характер объемного заполнения. Поэтому для микропористых адсорбентов объем пор, а не поверхность адсорбента играет решающее значение в адсорбции.

Адсорбент с крупными порами лучше адсорбирует вещества с большими размерами молекул и при больших давлениях. Среднепористый адсорбент эффективнее адсорбирует при средних давлениях, а мелкопористый – при низких давлениях.

Удельный объем микропор в адсорбентах достигает $0,2 \dots 0,6 \text{ см}^3/\text{г}$, а удельная поверхность – до $500 \text{ м}^2/\text{г}$ и более. Поэтому микропоры играют основную роль при разделении газовых смесей, особенно при очистке газов от малых концентраций примесей.

При прочих равных условиях количество адсорбируемого вещества (*адсорбата*) будет возрастать по мере увеличения адсорбирующей поверхности. Сильно развитую поверхность имеют вещества с очень высокой пористостью, губчатой структурой или в состоянии тончайшего измельчения. Из практически используемых адсорбирующих веществ (адсорбентов) ведущее место принадлежит различным видам изготавливаемых активированных углей (древесный, костяной и др.), поверхность которых может превышать $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Хорошими адсорбентами являются также гель кремниевой кислоты (силикагель), глинозем, каолин, некоторые алюмосиликаты (алюмогели), цеолиты и другие вещества. Эти вещества отличаются друг от друга природой материала и, как следствие, своими адсорбционными свойствами, размерами гранул, плотностью и др.

Различают истинную, кажущуюся и насыпную плотность адсорбента. *Истинная плотность* – масса единицы объема плотного адсорбента (т. е. без учета пор). *Кажущаяся плотность* – масса единицы объема пористого материала адсорбента. Под *насыпной плотностью* понимают массу единицы объема слоя адсорбента, включая объем пор в гранулах адсорбента и промежутков между гранулами адсорбента.

Активированный уголь – пористый углеродный адсорбент. Применяют несколько марок активированного угля, различающихся размером микропор. Активированный уголь соответствующей марки используют для адсорбции различных компонентов (газов, летучих растворителей и др.), обладающих различными свойствами. Размер гранул активированного угля $1,0 \dots 6,0 \text{ мм}$, насыпная плотность $380 \dots 600 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Силикагель – синтетический минеральный адсорбент. Силикагели представляют собой гидратированные аморфные кремнеземы ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Удельная поверхность силикагеля составляет $400 \dots 770 \text{ м}^2/\text{кг}$. Силикагель применяется главным образом для поглощения влаги. Он способен удерживать до 50 % влаги к массе адсорбента. Его преимущество по сравнению с активированным углем – негорючесть, низкая температура регенерации ($100 \dots 200^\circ\text{C}$), низкая себестоимость при массовом производстве, относительно высокая механическая прочность. Промышленность выпускает ряд марок силикагеля, отличающихся формой и размерами зерен ($0,2 \dots 7,0 \text{ мм}$ – кусковые и гранулированные), насыпная плотность $400 \dots 900 \text{ кг}/\text{м}^3$. Силикагель обладает высокой адсорбционной

емкостью. Его используют часто для осушения газа и поглощения паров, например, метилового спирта из газового потока. Требования, предъявляемые к адсорбентам, часто противоречивы и иногда трудно-выполнимы. К последним относится и необходимость работы с влажными газами. Для большинства современных, адсорбентов требуется предварительная осушка подаваемых на очистку газовых выбросов.

Алюмогель – активный оксид алюминия. Алюмогель ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) получают прокаливанием гидроксидов алюминия. Удельная поверхность алюмогелей составляет 170...220 м²/кг, суммарный объем пор 0,6...1,0 см³/г. Алюмогели стойки к воздействию капельной влаги. Гидрофильный адсорбент с развитой пористой структурой. Используется, как и силикагель, для осушки газов и поглощения из них ряда полярных органических веществ. Благодаря своим положительным свойствам (доступность, стойкость к воздействию жидкостей и др.) широко применяется. Выпускается в виде гранул цилиндрической формы диаметром 2,5...5 мм, высотой 3...7 мм, насыпная плотность 500...700 кг/м³, и шаровой формы – радиус 3...4 мм, насыпная плотность 600...900 кг/м³.

Цеолиты – алюмосиликаты, содержащие оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Характеризуются регулярной структурой пор, размеры которых соизмеримы с размерами молекул. Этот адсорбент называют «молекулярные сита» за их способность разделять вещества на молекулярном уровне благодаря структуре и размерам своих пор. Цеолиты адсорбируют газы, молекулы которых соответствуют размерам «окон» в кристаллической решетке. Так, цеолит NaA сорбирует газы с размером молекул не более 4 нм – метан, этан, аммиак, сероводород, сероуглерод, оксид углерода и др. Цеолит CaA сорбирует углеводороды нормального строения и не сорбирует изомеры. Цеолиты CaX и NaX могут сорбировать ароматические, сероорганические, нитроорганические, галогензамещенные углеводороды. Однако из влажных потоков цеолиты извлекают только пары воды. Цеолиты обладают также высокой селективностью. Цеолиты выпускаются в виде гранул цилиндрической и шаровой формы. Размер гранул шарообразных 4 мм, цилиндрических 4 мм, насыпная плотность 600...900 кг/м³.

Единственным адсорбентом, удовлетворительно работающим во влажных средах, является активированный уголь. Он удовлетворяет и большинству других требований, в связи с чем широко применяется. Одним из основных недостатков активированного угля является химическая нестойкость к кислороду, особенно при повышенных температурах.

Остальные адсорбенты проявляют, как правило, селективность к улавливанию загрязнителей. Так, оксиды алюминия (алюмогели) ис-

пользуются для улавливания фтора и фтористого водорода, полярных органических веществ, силикат кальция – для улавливания паров жирных кислот, силикагель – для полярных органических веществ, сухих газовых смесей. Большинство полярных адсорбентов можно использовать для осушки газов.

Для процессов хемосорбции используется импрегнирование некоторых из приведенных сорбентов. Импрегнирующие (пропитывающие) вещества могут действовать двояко: 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.

3.2. Равновесие адсорбционных процессов

При адсорбции может происходить «проскок» компонента, когда адсорбент перестает поглощать его. Под активностью адсорбента понимают его способность поглощать вещество. Адсорбенты характеризуются статической и динамической активностью.

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

Статическая активность адсорбента – количество вещества, поглощенное единицей веса (объема) 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.

Емкость адсорбента зависит от свойств поглощаемого компонента, химического состояния поверхности сорбента, его пористой структуры, а также давления и температуры.

Адсорбция газов и паров характеризуется изотермой адсорбции, которая выражает зависимость между количеством вещества, поглощенного единицей объема, массы или поверхности адсорбента, и давле-

нием адсорбата в газовой фазе при постоянной температуре. Изотермы адсорбции выражают максимальную или статическую емкость адсорбентов при данной температуре. На рис. 3.1 изображены некоторые типы изотерм.

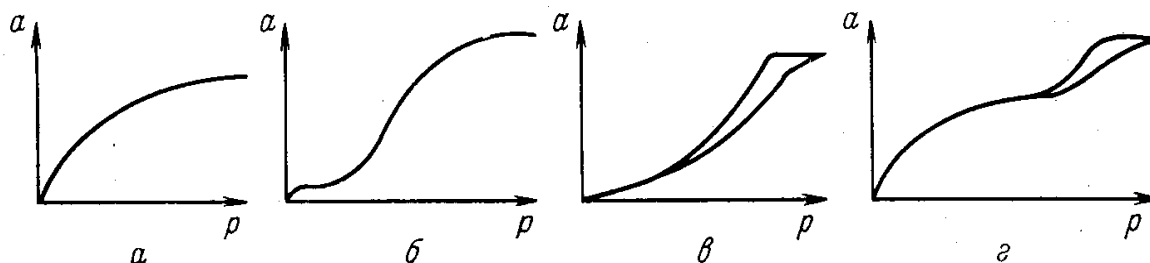


Рис 3.1. Некоторые типы равновесных изотерм адсорбции

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

Изотерма типа *б* обычна для непористых адсорбентов при полимолекулярной физической адсорбции. Она имеет S-образный вид, часто наблюдаемый при определении поверхности катализаторов адсорбционным методом.

Изотерма типа *в* имеет ярко выраженную область капиллярной конденсации (на графике изображается гистерезисной петлей, верхняя ветвь которой отвечает равновесному состоянию при десорбции). Такого рода изотермы наблюдаются на адсорбентах с развитой системой крупных и средних пор. Эти сорбенты целесообразно применять для извлечения из газов летучих веществ при парциальном давлении, близком к давлению насыщенного пара.

Наконец, изотерма типа *г* характерна для мелкопористых сорбентов с вторичной пористой структурой, образованной добавками связующих веществ, что приводит к появлению на графике капиллярно-конденсационной области. Примером таких адсорбентов являются некоторые гранулированные цеолиты.

Изотермы адсорбции описываются уравнениями, наиболее известные из которых помещены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Уравнения изотерм адсорбции

Уравнения		Характер адсорбции
Ленгмюра	$\theta = \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P}$	Мономолекулярная; энергия адсорбции не изменяется с заполнением поверхности
Генри	$\theta = b \cdot P$	Мономолекулярная при малых P ; энергия адсорбции не изменяется с заполнением поверхности
Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ)	$a = a_m = \frac{h \cdot C}{(1 - h) \cdot [1 + h \cdot (C + 1)]}$ $h = \frac{P}{P_s}$	Полимолекулярная на непористых сорбентах; энергия взаимодействия между молекулами адсорбата невелика
Фаулера и Гуггенгейма	$P = \frac{\theta \cdot e^{-m \cdot \theta}}{K \cdot (1 - \theta)}$	Мономолекулярная с учетом сил притяжения между молекулами адсорбата; энергия адсорбции возрастает с заполнением поверхности по линейному закону
Фрэндлиха	$\theta = (K \cdot P)^{\exp\left(\frac{RT}{m}\right)}$	Хемосорбция; энергия адсорбции понижается с заполнением поверхности по логарифмическому закону
Киселева	$P = \frac{\theta}{K \cdot (1 - \theta) \cdot (1 + m \cdot \theta)}$	То же по логарифмическому закону
Темкина	$\theta = \frac{RT}{m} \cdot \ln(K \cdot P)$	То же по линейному закону. Применяется в области средних заполнений поверхности
Дубинина	$a = \frac{W_0}{v^*} \cdot \exp\left(-\frac{B}{\beta^2} \cdot T \cdot \lg \frac{P_s^2}{P}\right)$ $a = \frac{W_0^1}{v^*} \cdot \exp\left(-\frac{A}{\beta} \cdot T \cdot \lg \frac{P_s}{P}\right)$	Физическая адсорбция на мелкопористых адсорбентах первого структурного типа То же на крупнопористых адсорбентах второго структурного типа

Обозначения: a – количество поглощенного вещества, моль/г; a_m – то же, соответствующее плотному заполнению монослоя, моль/г; P – давление, мм рт. ст.; P_s – давление насыщенного пара при данной температуре, мм рт. ст.; $\theta = a/a_m$ – степень заполнения поверхности; $b, K, m, C, B, W_0, W_0^1, A$ – константы, специфические для каждого уравнения; β – коэффициент афинности, равный отношению парачоров адсорбата и стандартного вещества (бензола); v^* – мольный объем сжиженного пара адсорбата при данной температуре, см³/моль.

3.3. Динамика адсорбции

В этом разделе приведены закономерности, наблюдаемые при наиболее распространенном способе адсорбционной очистки и разделения газов – пропускании газа через неподвижный слой гранулированного адсорбента. При этом процесс очистки или разделения газовой смеси подчиняется специфическим законам динамики адсорбции. Для характеристики динамики адсорбции важно, является ли изотерма выпуклой, линейной или вогнутой.

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

$$u = \frac{w}{1 + f'(c)}, \quad (3.1)$$

где u – скорость движения данной концентрационной точки вдоль слоя сорбента, м/с; w – скорость газа в слое, м/с; $f'(c) = \frac{da}{dc}$, причем $a = f(c)$ – уравнение изотермы; c – концентрация адсорбата в газовой фазе.

Для выпуклой (к оси ординат) изотермы при $c_2 > c_1$ функция $f'(c_1) > f'(c_2)$. В соответствии с уравнением Викке это означает, что точки меньших концентраций движутся вдоль слоя сорбента медленнее, чем больших (см. рис. 3.2). Последние как бы догоняют и поглощают малые концентрации, так что через определенный промежуток времени в концентрационном поле должна установиться единственная концентрация поглощаемого вещества, равная начальной. Образуется сорбционный фронт, перемещающийся в слое параллельно самому себе, что приводит к послойной отработке сорбента.

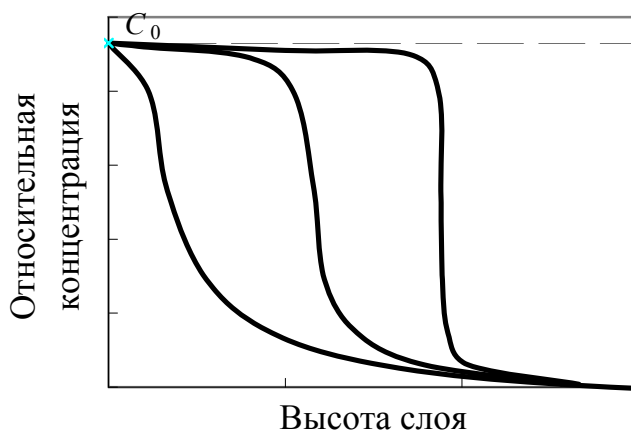


Рис 3.2. Концентрационные профили при изотерической равновесной адсорбции в неподвижном слое адсорбента (выпуклая изотерма адсорбции)

При вогнутой изотерме адсорбции, наоборот, точки с малыми концентрациями перемещаются по ходу движения газа сравнительно быстро по сравнению с точками с большими концентрациями и фронт адсорбции при вогнутой изотерме непрерывно расширяется (см. рис. 3.3).

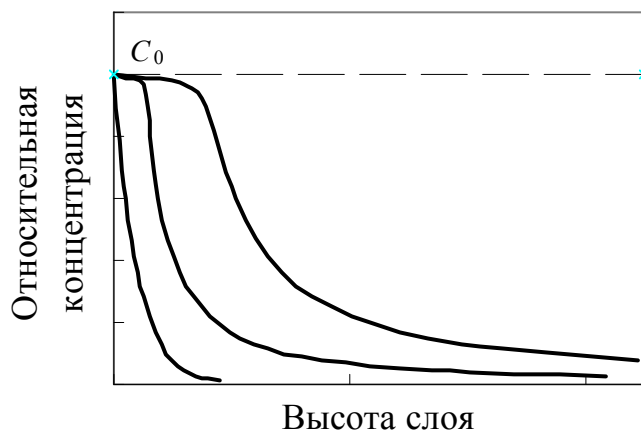


Рис 3.3. Концентрационные профили при изотерической равновесной адсорбции в неподвижном слое адсорбента (вогнутая изотерма адсорбции)

В общем случае под воздействием различных возмущающих факторов (например, неравномерной скорости газа по сечению аппарата) сорбционный фронт диффузно размывается на каком-то участке слоя. При этом концентрация адсорбата в газовой фазе распределяется от c_0 до c_i . Величина c_i называется концентрацией проскока и фактически является наименьшей концентрацией поглощаемого вещества, аналитически определяемой на выходе из слоя сорбента. Вследствие диффузного размывания сорбционного фронта адсорбент обрабатывается не полностью и характеризуется некоторой динамической активностью, равной количеству поглощенного вещества до появления за слоем концентрации проскока c_i . Динамическая активность сорбента всегда меньше его равновесной активности, соответствующей количеству поглощенного вещества после появления за слоем начальной концентрации адсорбата c_0 .

Скорость движения сформировавшегося сорбционного фронта описывается балансовым уравнением:

$$u = \frac{w \cdot c_0}{a_0 + c_0}, \quad (3.2)$$

где a_0 – равновесная активность сорбента, моль/см³.

Зависимость между временем защитного действия слоя t и его длиной L устанавливает уравнение Шилова:

$$t = kL - \tau, \quad (3.3)$$

где t – время защитного действия слоя сорбента, исчисляемое от момента подачи газовой смеси до появления за слоем проскоковой концентрации сорбируемого вещества; $k = 1/u$ – коэффициент защитного действия; τ – потеря времени защитного действия вследствие диффузного размытия сорбционного фронта.

В случае линейной и вогнутой изотерм при действии размывающих факторов не образуется стационарного адсорбционного фронта, поэтому уравнение Шилова здесь не применимо. При вогнутой изотерме динамику адсорбции приближенно можно описать уравнением Викке, для линейной изотермы известны другие теоретические решения.

Задания к главе 3

Построить изотерму адсорбции углеводорода на активном угле AP-A при 20°C, аппроксимировать табличные данные уравнением Лэнгмюра и определить параметры этого уравнения.

№ п/п	Наименование углеводорода
1	бутан
2	пентан
3	циклопентан
4	метилциклопентан
5	гексан
6	циклогексан
7	гептан
8	октан
9	нонан
10	декан
11	толуол
12	м-ксилол
13	этилбензол
14	1,3,5-триметилбензол
15	1-метил-4-этилбензол
16	изопропилбензол
17	декалин

Рекомендуемая литература

1. Николаевский К.М. Проектирование рекуперации летучих растворителей с адсорберами периодического действия. – М.: Оборонгиз, 1961. – 238 с.
2. Серпионова Е.Н. Промышленная адсорбция газов и паров. – М.: Высшая школа, 1969. – 414 с.
3. Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию / под ред. Ю.И. Дытнерского. – М.: Химия, 1983. – 272 с.

4. ОСНОВЫ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ

С помощью гетерогенного катализа осуществляются процессы обезвреживания отходящих газов от оксидов азота, оксидов серы, оксида углерода, органических соединений, сероводорода и т. д. Преимущества гетерогенного катализа перед гомогенным состоят в малом расходе катализатора, в снижении или полном устранении токсичных сточных вод, отсутствием стадии отделения катализатора от реакционной массы. Кроме того, при гетерогенном катализе меньше коррозия аппаратуры, капитальные затраты.

По способу осуществления разделяют следующие гетерогенно-каталитические процессы:

а) со стационарным (неподвижным) катализатором, когда его используют в виде достаточно крупных гранул (0,3...1,0 см);

б) с подвижным катализатором (плавающим, диспергированным или псевдооживленным), когда его применяют в измельченном виде и катализатор способен перемещаться под влиянием потока реагентов.

4.1. Гетерогенные катализаторы

К гетерогенным катализаторам принадлежат следующие вещества.

1. Переходные металлы I подгруппы (Cu, Ag) и VIII группы (Fe, Ni, Co, Pt, Pd) Периодической системы элементов. Они используются в процессах селективного гидрирования органических соединений, восстановления оксидов азота, процессах полного окисления органических соединений.

2. Оксиды металлов, являющиеся полупроводниками (MgO, ZnO, CuO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, WO₃, MoO₃, V₂O₅ и др.), или смеси оксидов, в том числе системы, содержащие фазы оксидов и их соединений, например хромиты (CuO–Cr₂O₃, ZnO–Cr₂O₃), молибдаты (Bi₂O₃–2 MoO₃), вольфраматы (CoO–WO₃), ванадаты и др. В большинстве случаев они являются оксидами переходных металлов, причем в состав катализаторов часто входят оксиды, модифицирующие свойства контакта. Эти катализаторы особенно широко применяют в процессах гидрирования, полного окисления органических соединений.

3. Оксиды металлов (Al₂O₃, SiO₂), их нейтральные и кислые соли, в том числе природные и синтетические алюмосиликаты [(Al₂O₃)_m·(SiO₂)_n·(H₂O)_p] и цеолиты, являющиеся изоляторами или ионными проводниками. На таких катализаторах протекают реакции кислотного катализа.

4. Кислоты или соли на носителе, которые в зависимости от их природы осуществляют кислотный или металлокомплексный катализ. Катализаторы этого типа можно отнести к иммобилизованным гомогенным катализаторам.

5. Бифункциональные катализаторы, являющиеся комбинацией оксида металла или носителя кислотного типа (Al_2O_3 , алюмосиликат) и переходного металла или его оксида. Их применяют для проведения совмещенных реакций разного вида, требующих комбинированных катализаторов.

Гетерогенные катализаторы должны удовлетворять определенным требованиям, основные из которых следующие:

- 1) высокая каталитическая активность;
- 2) достаточно большая селективность (избирательность) в отношении целевой реакции;
- 3) простота получения, обеспечивающая воспроизводимость всех свойств катализатора;
- 4) высокая механическая прочность к сжатию, удару и истиранию;
- 5) достаточная стабильность всех свойств катализатора на протяжении срока службы и способность к их восстановлению при регенерации;
- 6) небольшие экономические затраты на катализатор при производстве единицы продукции.

Обеспечение этих требований достигается главным образом при разработке состава катализатора и способа его получения.

В состав гетерогенных катализаторов часто вводят различные добавки, получившие название *модификаторов*. Цели введения их разнообразны: повышение активности катализатора (промоторы), избирательности и стабильности работы, улучшение механических или структурных свойств. Фазовые и структурные модификаторы стабилизируют соответственно активную фазу твердого катализатора или пористую структуру его поверхности. Некоторые модификаторы существенно повышают стабильность работы катализатора или сильно изменяют характер его каталитической активности.

К числу модификаторов можно отнести и *носители*, особенно часто применяемые в случае дорогостоящих металлических катализаторов (Pt, Pd, Ni, Co). Носители повышают активную поверхность, увеличивают термостойкость и механическую прочность катализатора и т. д. В качестве носителей используют алюмосиликаты, оксиды алюминия, хрома или кремния, активированный уголь, пемзу, кизельгур, пористую керамику и металлокерамику, металлические сетки и другие природные и синтетические материалы. Роль носителя как модификатора свойств

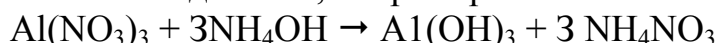
катализатора может быть очень значительной, и выбор носителя является важным при создании «оптимального» катализатора для данного процесса.

Различают следующие виды промышленных катализаторов:

- 1) осажденные (солевые, оксидные) – монолитные, таблетированные или формованные из порошка;
- 2) катализаторы на носителях (солевые, оксидные, металлические) – зерненные, таблетированные, формованные;
- 3) природные (силикаты и алюмосиликаты);
- 4) плавленные (металлические, оксидные), в том числе металлы в виде проволочных сеток, спиралей и т. д.;
- 5) скелетные (металлические).

Большое влияние на свойства катализатора оказывает способ его получения. Поскольку химическая реакция протекает на поверхности, в большинстве случаев очень важно получить катализатор с максимально развитой поверхностью, т. е. с большим числом пор. Для разных реакций оптимальными могут быть узкие или, наоборот, более широкие поры, а также комбинация широких (транспортных) пор с более узкими. Не менее важны форма и размер зерен катализатора – они определяют удельную производительность и гидравлическое сопротивление слоя катализатора. Наконец, и сама активность единицы поверхности катализатора зависит от способа приготовления, а не только от его состава.

Все способы получения катализаторов делят на мокрые и сухие, из которых наиболее распространен первый. Он состоит в осаждении активной основы катализатора в виде геля из водного раствора соли под действием различных осадителей, например:



Соосаждением двух или более гидроксидов из смеси солей легко готовить промотированные, смешанные либо солевые катализаторы. Этим же способом получают синтетические носители.

На свойства катализатора влияет как выбор используемых реагентов, так и степень их чистоты. Активность и пористая структура катализатора (или носителя) существенно зависят от температуры и скорости осаждения, концентрации растворов, времени созревания осадка, pH среды и т. д. Структура катализатора зависит и от последующей обработки геля, состоящей в его отмывке от посторонних ионов, фильтровании, сушке и прокаливании. При некоторых из этих операций и происходит образование пор за счет выщелачивания примесей и удаления влаги.

Для окончательного придания катализатору нужной формы и гранулирования имеется несколько способов, которые должны обеспечить

ему необходимую прочность. Иногда это достигается прокаливанием высушенного геля, когда образуется монолит, который затем дробят до гранул нужного размера. Для порошкообразных или специально измельченных материалов используют формование во влажном состоянии или таблетирование. В первом случае прочность достигается за счет «схватывания» частиц при последующем прокаливании, во втором – за счет механического сжатия, для чего нередко требуются пластичные добавки (глина, графит, тальк). Эти способы интересны возможностью получения комбинации микропор (при синтезе) и макропор (при формовании).

Катализаторы на носителях готовят методом пропитки. Обычно носитель в заранее приданной ему форме пропитывают несколько раз водным раствором соли или другим веществом, пока не будет достигнуто нужное содержание компонентов, после чего следует фильтрование и при необходимости – сушка и прокаливание. Если активным началом катализатора является оксид металла, пропитку ведут термически нестабильными солями или их смесями (нитраты, оксалаты, аммониевые соли кислот данного металла), которые при последующем прокаливании превращаются в оксиды. В случае металлических катализаторов на носителях эти оксиды восстанавливают затем водородом до свободного металла.

Менее распространены сухие методы приготовления катализаторов. Таким способом получают, например, плавленые катализаторы (оксидные и металлические). К сухим методам относится и получение диспергированных катализаторов путем термического разложения их солей.

4.2. Основы кинетики гетерогенно-каталитических реакций

Как правило, гетерогенно-каталитический процесс протекает через ряд последовательных стадий, существенно различающихся по механизму:

- 1) диффузия реагентов из потока к внешней поверхности зерна катализатора;
- 2) диффузия реагентов к внутренней поверхности зерна катализатора (в поры);
- 3) адсорбция реагентов на поверхности;
- 4) собственно химическая реакция;
- 5) десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора;
- 6) диффузия продуктов с внутренней поверхности зерна катализатора;
- 7) диффузия продуктов с внешней поверхности зерна в поток.

Любая из этих стадий может оказаться самой медленной (лимитирующей) и, следовательно, определяющей скорость процесса в целом. Кинетические закономерности, таким образом, могут контролироваться как законами диффузии или адсорбции, так и законами химической кинетики, а в промежуточных случаях – их совокупностью. Это определяет некоторую специфику кинетики гетерогенного катализа по сравнению с кинетикой гомогенного катализа.

Принято различать кинетически и диффузионно контролируемые (или просто кинетические и диффузионные) области протекания гетерогенно-каталитических процессов. В первых из них общую скорость процесса определяет собственно химическая реакция на поверхности, во вторых – диффузия реагентов. Кроме того, существуют области, контролируемые сорбцией реагентов или десорбцией продуктов. Более детально различают следующие пять основных областей.

1. *Внешнедиффузионная* – скорость процесса в целом определяется скоростью диффузии реагентов из потока к внешней поверхности зерна катализатора (или скоростью диффузии продуктов от нее в поток).

2. *Внутридиффузионная* – скорость процесса лимитируется диффузией реагентов от внешней поверхности зерна катализатора к внутренней его поверхности (или наоборот – для продуктов реакции).

3. *Внешнекинетическая* – лимитируемая самой химической реакцией на внешней поверхности зерна катализатора. Это возможно, если ее скорость значительно превосходит скорость внутренней диффузии (стадии 2 или 6), но значительно меньше скорости внешней диффузии (стадии 1 или 7).

4. *Внутрикинетическая* – скорость процесса определяется скоростью химической реакции, причем последняя протекает и на внутренней поверхности зерна катализатора, что возможно, когда химическая реакция идет значительно медленнее и внешней, и внутренней диффузии.

5. *Сорбционная* – скорость определяется адсорбцией реагента или десорбцией продукта.

Строгие границы между этими областями отсутствуют, они перекрываются так называемыми переходными областями, в которых сочетаются закономерности разных областей.

При экспериментальном исследовании и расчетах гетерогенно-каталитических процессов важно знать область, в которой протекает реакция, отчего зависит вид описывающих ее кинетических уравнений. Очевидно, что при лимитировании скорости химической реакцией на всей поверхности катализатора (внутрикинетическая область) скорость диффузии не играет роли и результаты процесса не будут зависеть от размера зерен катализатора. Наоборот, при внешне- или внутридиффу-

зионных областях размер зерна играет большую роль, так как скорость диффузии на единицу массы катализатора зависит от величины внешней поверхности, которая определяет и диффузию в поры. Таким образом, проводя серию опытов с катализатором разного размера зерна и наблюдая за изменением степени конверсии, можно различить кинетическую и диффузионные области, а также определить размер зерна катализатора, необходимый для достижения кинетической области.

Внешне- и внутридиффузионные области гетерогенного катализа различают следующим образом. При первой из них определяющей является диффузия через пограничную пленку у внешней поверхности катализатора, толщина которой, а следовательно и диффузионное сопротивление, зависит от линейной скорости газа. Линейную скорость газа при прочих равных условиях можно варьировать, проводя серию опытов с разной высотой слоя катализатора и соответственным изменением объемного потока реакционной массы, чтобы сохранить постоянным условное время контакта $m_k / F_{A,0}$. Изменение или постоянство степени конверсии в таких опытах свидетельствуют о наличии или отсутствии внешнедиффузионного торможения.

4.2.1. Кинетическая область гетерогенного катализа

Кинетика реакций на однородной поверхности. Аналогом закона действующих масс выступает здесь закон действующих поверхностей, согласно которому скорость реакции пропорциональна двумерной (поверхностной) концентрации реагентов (η , моль/м²). Если на единице поверхности имеется n активных центров, каждый из которых способен сорбировать одну молекулу или частицу, то делением на число Авогадро получим максимальную сорбционную способность единицы поверхности n/N . Однако адсорбированным веществом занята лишь часть поверхности (или ее активных центров) θ_i , откуда поверхностная концентрация вещества равна $n_i = \theta_i \cdot (n/N)$. Тогда, например, для мономолекулярной реакции получим:

$$r_s = k_s \cdot (n/N) \theta_i, \quad (4.1)$$

где r_s и k_s – скорость реакции и ее константа, отнесенные к единице поверхности катализатора.

Поверхность катализатора часто неизвестна, и удобнее относить скорость реакции и ее константу к единице массы катализатора, что дает выражение

$$r = k_s S_{уд} \theta_i n/N, \quad \text{ё} \quad (4.2)$$

где $S_{уд}$ – действующая при катализе удельная поверхность катализатора. В последнем уравнении при постоянном числе и равнодоступности всех

активных центров и постоянной поверхности множитель $S_{уд} n/N$ можно ввести в константу скорости и получить

$$r = k \cdot \theta_i, \quad (4.3)$$

В кинетической области на стадиях сорбции и десорбции достигается равновесие, и долю занятой веществом однородной поверхности θ_i , можно найти из изотермы Лэнгмюра (см. главу 3). Получаемые при этом уравнения получили название *кинетики Лэнгмюра-Хиншельвуда*. Рассмотрим их на нескольких типичных примерах.

Реакция с мономолекулярной лимитирующей стадией (например, $A \rightarrow B + Z$). Для нее при лимитирующей стадии превращения на одном активном центре получим:

$$r = k \cdot \theta_A = k \cdot b_A \cdot p_A / (1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B + b_Z \cdot p_Z). \quad (4.4)$$

При малом заполнении поверхности, т. е. при низких концентрациях или малых адсорбционных коэффициентах (область изотермы Генри), всеми слагаемыми в знаменателе можно пренебречь по сравнению с единицей, что дает:

$$r = k \cdot b_A \cdot p_A = k_{набл} \cdot p_A. \quad (4.5)$$

В этой области наблюдаемый порядок совпадает с молекулярностью реакции, описываемой простым кинетическим уравнением.

Для начальных скоростей или при слабой адсорбции продуктов можно пренебречь слагаемыми знаменателя для B и Z :

$$r = k \cdot b_A \cdot p_A / (1 + b_A \cdot p_A). \quad (4.6)$$

Это уравнение дает переменный и дробный наблюдаемый порядок реакции по веществу A . Однако для мономолекулярных реакций более типичен случай, когда ввиду большей основности или ненасыщенности один из продуктов реакции адсорбируется сильнее:

$$r = k \cdot b_A \cdot p_A / (1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B). \quad (4.7)$$

В пределе слагаемое $b_A \cdot p_A$ может вообще выпасть из знаменателя уравнения, а при сильной адсорбции продукта B и высокой его концентрации можно пренебречь и единицей. Для этих вариантов уравнения типично характерное для многих реакций гетерогенного катализа самоторможение процесса образующимися продуктами, ведущее к прогрессивному снижению скорости не только из-за уменьшения концентрации реагента, но и из-за увеличения концентрации продуктов.

При лимитирующей стадии взаимодействия сорбированного вещества со свободными активными центрами их долю можно определить по уравнению:

$$\theta_0 = 1 - \frac{\sum b_i \cdot p_i}{1 + \sum b_i \cdot p_i} = \frac{1}{1 + \sum b_i \cdot p_i}$$

Тогда скорость реакции составит:

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_0 = \frac{k \cdot b_A \cdot p_A}{\left(1 + \sum b_i \cdot p_i\right)^2}. \quad (4.8)$$

В кинетическом уравнении появляется квадрат знаменателя, причем снова возможен ряд частных случаев, подобных рассмотренным выше.

Реакция с бимолекулярной лимитирующей стадией (например, $A+Y \rightarrow B$). При необходимости хемосорбции обоих реагентов долю занятой поверхности для каждого из них находят из изотермы адсорбции Лэнгмюра, а при их умножении получают кинетическое уравнение с квадратом знаменателя:

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_Y = \frac{k \cdot b_A \cdot b_Y \cdot p_A \cdot p_Y}{\left(1 + b_A \cdot p_A + b_Y \cdot p_Y + b_B \cdot p_B\right)^2}. \quad (4.9)$$

Если же один из реагентов не сорбируется, а «налетает» из объема, имеем:

$$r = k \cdot \theta_A \cdot p_Y = \frac{k \cdot b_A \cdot p_A \cdot p_Y}{1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B}. \quad (4.10)$$

При заметной адсорбции продукта здесь также наблюдается самоторможение реакции, при сорбции реагентов – переменная и дробная зависимость скорости от их концентраций. В области изотермы Генри пренебрежение всеми слагаемыми знаменателя по сравнению с единицей дает выражение:

$$r = k_{\text{набл.}} \cdot p_A \cdot p_Y. \quad (4.11)$$

В более сложном виде аналогичные зависимости наблюдаются при гетерогенно-каталитическом окислении парафинов, олефинов и ароматических соединений.

В некоторых случаях адсорбция реагентов может происходить на разных активных центрах, и тогда конкуренция за них возникает лишь между веществами, способными адсорбироваться на этих центрах. Например, если для реакции $A+Y \rightarrow B+Z$ A и B адсорбируются на центрах одного, а Y и Z – на центрах другого типа, получим:

$$r = \frac{k \cdot b_A \cdot b_Y \cdot p_A \cdot p_Y}{\left(1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B\right) \cdot \left(1 + b_Y \cdot p_Y + b_Z \cdot p_Z\right)}. \quad (4.12)$$

Следовательно, в знаменателе появляется произведение адсорбционных многочленов для двух типов центров, причем кинетическое уравнение может иметь ряд частных случаев, аналогичных рассмотренным выше.

Во всех предыдущих механизмах предполагалась ассоциативная адсорбция реагентов, однако, как мы видели выше, при ряде реакций

происходит диссоциативная сорбция: $A_2 + 2 S^* \rightarrow 2 S-A$. Для нее в числителе и знаменателе кинетического уравнения появляются члены, содержащие корень квадратный из $b_i p_i$, например для бимолекулярной реакции с сорбцией обоих реагентов, но диссоциативной адсорбции только одного из них – Y уравнение для скорости имеет вид:

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_Y = \frac{k \cdot b_A \cdot \sqrt{b_Y \cdot p_A} \cdot \sqrt{p_Y}}{\left(1 + b_A \cdot p_A + \sqrt{b_Y \cdot p_Y} + b_B \cdot p_B\right)^2}. \quad (4.13)$$

Такому уравнению соответствует процесс окисления метанола.

В полученных уравнениях наблюдаемые константы скорости $k_{\text{набл}}$ равны $k \cdot b_A$, $k \cdot b_A \cdot b_Y$, $k \cdot b_A \cdot \sqrt{b_Y}$ и т. д. Они включают адсорбционные коэффициенты, зависимость которых от температуры связана с энтальпией адсорбции уравнением

$$b_{i,T} = b_{i,0} \cdot e^{\frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT}}. \quad (4.14)$$

Зависимость эффективной константы скорости от температуры является сложной и для случая, когда $k_{\text{набл}} = k \cdot b_A$, получим:

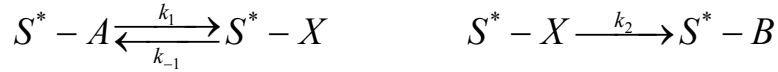
$$k_{\text{эф}} = k_0 \cdot e^{\frac{E}{RT}} \cdot b_{A,0} \cdot e^{\frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT}} = k_{\text{набл},0} \cdot e^{\frac{E_{\text{набл}}}{RT}}. \quad (4.15)$$

Отсюда $E_{\text{набл}} = E + \Delta H_{\text{адс}}$, где $\Delta H_{\text{адс}}$ имеет отрицательное значение, поскольку процесс адсорбции экзотермичен. Энтальпия адсорбции может быть очень большой, причем иногда $E_{\text{набл}}$ становится отрицательной и скорость реакции падает с повышением температуры.

Нетрудно заметить, что вид уравнений гетерогенного катализа по Лэнгмюру-Хиншельвуду подобен таковым для гомогенного катализа, причем появление в них знаменателей объясняется одной и той же причиной – нахождением катализатора (или его поверхности) в разных формах (или сорбционных состояниях).

В рассмотренной кинетике Лэнгмюра-Хиншельвуда предполагалось, что реакция на поверхности является элементарной или имеет единственную лимитирующую стадию. Для неэлементарных реакций более удобный и общий способ нахождения долей занятых поверхностей θ_i состоит не в прямом использовании изотерм адсорбции, а в применении равенства сорбционного и десорбционного потоков вещества при равновесии на однородной поверхности $k_{a,i} p_i \theta_0 = k_{d,i} \theta_i$, где $k_{a,i}$ и $k_{d,i}$ – константы скорости сорбции и десорбции. Из него вытекает, что $\theta_i = (k_{a,i}/k_{d,i}) p_i \theta_0 = b_i p_i \theta_0$.

Примем, как и раньше, что адсорбция и десорбция веществ протекают быстро (т. е. с установлением адсорбционного равновесия), но имеются две элементарные стадии химической реакции $A \rightarrow B$:



Из условия задачи ясно, что $\theta_A = b_A \cdot p_A \cdot \theta_0$ и $\theta_B = b_B \cdot p_B \cdot \theta_X$, а неизвестную величину θ_X находим методом стационарных поверхностных концентраций:

$$\frac{d[\theta_X]}{dt} = k_1 \theta_A - k_{-1} \theta_X - k_2 \theta_X = 0, \quad \theta_X = \frac{k_1 \theta_A}{k_{-1} + k_2}.$$

Тогда скорость реакции будет равна:

$$r = k_2 \cdot \theta_X = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot \theta_A}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot b_A \cdot p_A}{k_{-1} + k_2} \cdot \theta_0.$$

Величину θ_0 находим из баланса по активным центрам:

$$\theta_0 = 1 - \theta_A - \theta_X - \theta_B = 1 - \theta_0 \cdot \left(b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B + \frac{k_1 \cdot b_A \cdot p_A}{k_{-1} + k_2} \right).$$

Откуда

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B + \frac{k_1 \cdot b_A \cdot p_A}{k_{-1} + k_2}}.$$

Следовательно, скорость реакции будет равна:

$$r = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot b_A \cdot p_A}{(k_{-1} + k_2) \cdot (1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B) + k_1 \cdot b_A \cdot p_A}. \quad (4.16)$$

Если $k_{-1} \ll k_2$, то обычно и $k_1 \cdot b_A \cdot p_A \ll k_2$. Пренебрегая соответствующими членами, после сокращений получим:

$$r = \frac{k_1 \cdot b_A \cdot p_A}{1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B}. \quad (4.17)$$

В этом случае скорость лимитируется первой элементарной стадией, а кинетика описывается обычным уравнением Лэнгмюра-Хиншельвуда.

Наоборот, при $k_{-1} \gg k_2$ пренебрегаем членом k_2 в первой скобке уравнения (4.16) и после несложных преобразований получаем следующее выражение:

$$r = \frac{K_1 \cdot k_2 \cdot b_A \cdot p_A}{1 + (K_1 + 1) b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B}. \quad (4.18)$$

Уравнение также получилось идентичным с кинетикой Лэнгмюра-Хиншельвуда, но с иным значением эффективной константы скорости и адсорбционного члена для A . Очевидно, такой случай соответствует лимитирующей второй стадии химической реакции с установлением равновесия на первой стадии.

Аналогичным образом, пользуясь методом стационарных поверхностных концентраций, можно строить кинетические уравнения и для других последовательностей элементарных реакций на однородной поверхности катализатора.

Кинетика реакций на неоднородной поверхности. Как мы видели при рассмотрении адсорбционных явлений при катализе, поверхность катализаторов в действительности неоднородна, что особенно заметно при средних ее заполнениях. Поэтому кинетика Лэнгмюра-Хиншельвуда справедлива лишь при малых и больших заполнениях поверхностей. Применение ее в других случаях может привести к неудовлетворительным результатам или к аппроксимации экспериментальных данных определенным типом уравнений, в которых константы скорости и адсорбционные коэффициенты – величины кажущиеся, а само уравнение описывает опыты в сравнительно узкой области изменения параметров.

Для построения кинетических уравнений для неоднородной поверхности развиты специальные формализованные приемы. Этим путем для разных реакций построены кинетические уравнения для неоднородной поверхности. Так, для реакции $A+Y \rightarrow B+Z$, имеющей одну лимитирующую стадию, получено такое уравнение:

$$r = k \frac{P_A \cdot P_Y}{\left[\sum b_{i,0} \cdot P_i \right]^\alpha}, \quad (4.19)$$

где $b_{i,0}$ – коэффициенты адсорбции каждого из веществ при нулевом заполнении поверхности; α – коэффициент заполнения поверхности. Для обратной реакции



со второй лимитирующей стадией имеем:

$$r = \frac{k_{1,0} \cdot b_{A,0} \cdot p_A \cdot p_Y - k_{-1,0} \cdot p_B \cdot p_Z}{(b_{A,0} \cdot p_A)^\alpha \cdot p_Z^{1-\alpha}}, \quad (4.20)$$

в то время как при кинетике Лэнгмюра-Хиншельвуда получилось бы выражение

$$r = \frac{k_1 \cdot b_A \cdot p_A \cdot p_Y - k_{-1} \cdot p_B \cdot p_Z}{1 + b_{A,0} \cdot p_A}.$$

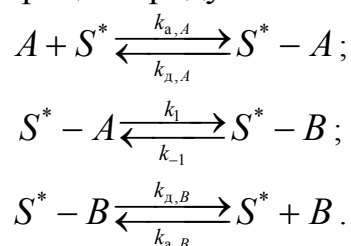
Следует отметить особенность кинетических уравнений на неоднородной поверхности – появление дробных показателей степени (порядков реакций), причем часто $\alpha \approx 0,5$.

Уравнения кинетики реакций на неоднородной поверхности оказываются верными в широком диапазоне изменения параметров процесса. При малом заполнении поверхности ($\alpha = 0$) они принимают вид, характерный для области Генри, а при больших заполнениях ($\alpha = 1$) – вид, характерный для уравнений Лэнгмюра-Хиншельвуда.

В заключение отметим некоторые характерные особенности внутрикинетической области гетерогенного катализа, отличные от других. Реакция имеет наиболее высокую наблюдаемую энергию активации, так как наложение диффузионных влияний из-за их малой зависимости от температуры всегда ведет к снижению энергетического барьера. В этой области работают все поры катализатора, и так как их поверхность преобладает по сравнению с внешней, скорость процесса не зависит от размера зерен катализатора, но сильно увеличивается при росте его удельной поверхности. Следовательно, для протекания реакции во внутрикинетической области наиболее подходят катализаторы со сравнительно крупными зёрнами (что снижает сопротивление слоя катализатора) и развитой поверхностью микропор. Внутрикинетическая область характеризуется самой высокой производительностью катализатора. Последний при этом работает в умеренном температурном режиме, без перегрева поверхности зерен, так как при нелимитирующей скорости диффузии теплопередача, имеющая тот же диффузионный механизм, происходит быстрее химической реакции. Таким образом, внутрикинетическая область со всех точек зрения предпочтительна при гетерогенном катализе.

4.2.2. Сорбционная и переходная с ней области

При рассмотрении кинетической области катализа предполагалось, что по сравнению с химической реакцией, протекающей на поверхности, не только диффузия, но и сорбция реагентов и продуктов протекают очень быстро, вследствие чего устанавливается сорбционное равновесие. В действительности при большой скорости диффузии процесс все же складывается из трех стадий – сорбции реагентов, химической реакции на поверхности и десорбции продуктов:



Здесь через $k_{а,А}$ и $k_{а,В}$ обозначены константы скорости адсорбции веществ A и B ; $k_{д,А}$ и $k_{д,В}$ – константы скорости их десорбции с поверхности; k_1 и k_{-1} – константы скорости прямой и обратной реакций на поверхности, отношение которых равно константе равновесия поверхностной реакции

$$K_S = [S^*-B]/[S^*-A] = k_1 / k_{-1}.$$

Примем, что поверхность катализатора энергетически однородна и при лимитирующей стадии адсорбции или десорбции одного из реагентов или продуктов на поверхности катализатора устанавливается химическое равновесие. Если лимитирующей является скорость адсорбции реагента A , то общая скорость реакции будет равна:

$$r = r_{a,A} - r_{д,A} = k_{a,A} \cdot p_A \cdot \theta_0 - k_{д,A} \cdot \theta_A. \quad (4.21)$$

При этом поверхностные концентрации всех других веществ будут определяться сорбционными равновесиями, что позволяет определить неизвестную величину θ_0 . Так, для рассматриваемого случая соотношение между константами равновесия реакции на поверхности и в объеме будет таким:

$$K_S = \frac{\theta_B}{\theta_A} = \frac{b_B \cdot p_B}{b_A \cdot p_A} = \frac{b_B}{b_A} K_p = K_p \cdot \prod b_i^{v_i}.$$

Сорбционное равновесие для вещества B дает: $\theta_B = b_B \cdot p_B \cdot \theta_0$. Отсюда имеем:

$$\begin{aligned} \theta_A &= \frac{\theta_B}{K_S} = \frac{b_A \cdot b_B \cdot p_B}{b_B \cdot K_p} \cdot \theta_0 = \frac{b_A \cdot p_B}{K_p} \cdot \theta_0; \\ \theta_0 &= 1 - \sum \theta_i = 1 - \theta_0 \cdot \left(\frac{b_A \cdot p_B}{K_p} + b_B \cdot p_B \right); \\ \theta_0 &= \frac{1}{\left(1 + \frac{b_A \cdot p_B}{K_p} + b_B \cdot p_B \right)}. \end{aligned}$$

Подставляя эти выражения в уравнение скорости, получим:

$$r = k_{a,A} \cdot p_A \cdot \theta_0 - k_{д,A} \cdot \theta_A = \frac{k_{a,A} \cdot \left(p_A - \frac{p_B}{K_p} \right)}{\left(1 + \frac{b_A \cdot p_B}{K_p} + b_B \cdot p_B \right)} \quad (4.22)$$

При другой стехиометрии реакции член p_B / K_p , находящийся и в числителе и в знаменателе, приобретает иной вид, а именно:

$$\begin{array}{lll} p_B \cdot p_Z / K_p & \text{для реакции} & A \rightleftharpoons B + Z, \\ p_B / (p_Y K_p) & \text{для реакции} & A + Y \rightleftharpoons B, \\ p_B \cdot p_Z / (p_Y K_p) & \text{для реакции} & A + Y \rightleftharpoons B + Z. \end{array}$$

Соответственно знаменатель дополняется адсорбционными членами для вещества Y или Z (т. е. $b_Y p_Y$, $b_Z p_Z$ или $b_Y p_Y + b_Z p_Z$).

Аналогичным образом выводится кинетическое уравнение для лимитирующей стадии десорбции одного из продуктов реакции. Так, для обратимого превращения $A \rightleftharpoons B$ имеем:

$$r = k_{д,В} (K_P p_A - p_B) / (1 + b_A p_A + K_P b_B p_A) \quad (4.23)$$

Приведенные кинетические уравнения для лимитирующей стадии адсорбции или десорбции оказались полезными для количественного описания ряда реакций, особенно идущих с диссоциативной адсорбцией реагента либо с образованием прочно сорбирующихся веществ.

Вполне реальны и случаи, когда скорости адсорбции или десорбции сравнимы со скоростью химической реакции на поверхности.

$$r_{a,A} = k_{a,A} \cdot p_A \cdot \theta_0 - k_{д,A} \cdot \theta_A, \quad r_1 = k_1 \cdot \theta_A - k_{-1} \cdot \theta_B, \quad r_{д,B} = k_{д,B} \cdot \theta_B - k_{a,B} \cdot p_B \cdot \theta_0.$$

Из условия стационарности $r_{a,A} = r_1 = r_{д,B}$ можно определить неизвестные θ_0 , θ_A и θ_B и получить кинетические уравнения. Так, при быстрой десорбции продукта B , но сравнимой скорости адсорбции A и химической реакции θ_B определяется из адсорбционного равновесия ($\theta_B = b_B \cdot p_B \cdot \theta_0$). Далее, приравнявая скорости адсорбции вещества A и химической реакции с учетом баланса по активным центрам ($\theta_0 + \theta_A + \theta_B = 1$), получим такое кинетическое уравнение:

$$r = \frac{k_{a,A} \cdot k_1 \cdot p_A - k_{д,A} \cdot k_{-1} \cdot b_B \cdot p_B}{k_{д,A} + k_1 + k_{a,A} \cdot p_A + (k_{д,A} + k_1 + k_{-1}) \cdot b_B \cdot p_B}. \quad (4.24)$$

Напротив, при быстрой адсорбции вещества A , но сравнимой скорости химической реакции и десорбции продукта B находим: $\theta_A = b_A \cdot p_A \cdot \theta_0$. Из равенства двух последних скоростей и баланса по активным центрам получаем кинетическое уравнение:

$$r = \frac{k_1 \cdot k_{д,B} \cdot b_A \cdot p_A - k_{-1} \cdot k_{a,B} \cdot p_B}{k_{-1} + k_{д,B} + (k_1 + k_{-1} + k_{д,B}) \cdot b_A \cdot p_A + k_{a,B} \cdot p_B}. \quad (4.25)$$

Из обоих уравнений при лимитирующей стадии химической реакции на поверхности членами k_1 и k_{-1} в знаменателе можно пренебречь и делением числителей и знаменателей на $k_{д,A}$ и $k_{д,B}$ соответственно получаем уравнение скорости, соответствующее кинетике Лэнгмюра-Хиншельвуда.

В сорбционных областях гетерогенного катализа энергия активации близка к теплоте хемосорбции и составляет более 80 кДж/моль, что близко к значениям в кинетической области катализа. Она неотличима от последней и по отсутствию влияния на скорость размера зерна катализатора (если в сорбции принимает участие вся поверхность), а различие проявляется в форме кинетических уравнений. С точки зрения практической работы катализатора сорбционная и кинетическая области также близки друг к другу.

4.2.3. Внешнедиффузионная и переходные с ней области

В реальных условиях проведения гетерогенно-каталитического процесса самой медленной стадией, определяющей общую скорость, может оказаться стадия переноса вещества из потока к внешней поверхности зерна катализатора (или переноса продуктов от него в поток). Кинетика процесса в таком случае будет определяться не столько скоростью химической реакции, сколько массопередачей. Последняя, как известно, описывается в стационарных условиях потока уравнением:

$$r_D = \beta \cdot (C - C_n), \quad (4.26)$$

где $\beta = D/\delta$ – коэффициент массопередачи; δ – толщина пограничного диффузионного слоя; D – коэффициент диффузии; C и C_n – концентрации в потоке и у поверхности твердого тела.

При совместном влиянии внешней диффузии и химической кинетики общее уравнение скорости может быть получено исходя из непрерывности потока в стационарных условиях: на поверхности катализатора может прореагировать только то количество вещества, которое будет к ней подведено в результате массопередачи из потока, т. е. $r_D = r_{x.p.}$. Для реакции первого порядка $A \rightarrow B$ в области небольших заполнений поверхности (область Генри) будем иметь

$$\beta (C - C_n) = k \cdot C_n, \quad (4.27)$$

откуда вычисляем экспериментально не определимую приповерхностную концентрацию:

$$C_n = \beta \cdot C / (\beta + k).$$

Подставляя ее в уравнение скорости химической реакции, получим:

$$r_s = \frac{k \cdot \beta}{k + \beta} C = \frac{1}{1/\beta + 1/k} C = k_{\text{набл.}} \cdot C, \quad (4.28)$$

где наблюдаемая константа скорости равна обратной величине суммы химического и диффузионного сопротивлений:

$$1/k_{\text{набл.}} = 1/k + 1/\beta. \quad (4.29)$$

Отсюда следует два частных случая.

1. $\beta \gg k$, что ведет к $k_{\text{набл.}} = k$ и $r = k \cdot C$. Таким образом, скорость процесса определяется скоростью химической реакции на поверхности катализатора. Процесс идет во внешнекинетической области, закономерности которой рассмотрены выше. Для нее $C_n = \beta \cdot C / (\beta + k) = C$.

2. $k \gg \beta$, что дает $k_{\text{набл.}} = \beta$ и $r_s = \beta \cdot C$. Процесс идет во внешнедиффузионной области. Общая скорость процесса определяется массопередачей реагента из потока к внешней поверхности катализатора. Для внешнедиффузионной области справедливо $C_n = \beta \cdot C / (\beta + k) = 0$.

Когда взаимодействуют два реагента, уравнение обычно остается верным, так как массопередача лимитируется подводом одного из них, имеющего наименьший коэффициент диффузии или концентрацию. Следовательно, наблюдаемый порядок химической реакции всегда остается первым независимо от ее стехиометрии и молекулярности.

Теоретический расчет коэффициента массопередачи, зависящего от гидродинамического состояния системы, возможен лишь для простейших случаев. Поэтому на практике используют различные полуэмпирические соотношения, полученные с помощью теории размерностей и теории подобия.

Например, для описания массопередачи в неподвижном слое твердых зерен разной формы и разной плотности упаковки рекомендуется уравнение, верное в интервале $50 < Re < 10000$:

$$\frac{\varepsilon}{f} \cdot Nu_D \cdot Pr_D^{-0,33} \cdot Re^{-1} = \frac{0,30}{Re^{0,35} - 1,90}, \quad (4.30)$$

где ε – доля свободного объема, не занятого катализатором; f – фактор формы зерен, определяемый как отношение доступной (внешней) поверхности частицы к поверхности сферы того же объема; Nu_D и Pr_D – диффузионные критерии Нуссельта и Прандтля, Re – критерий Рейнольдса. Эти параметры определяются уравнениями

$$Nu_D = \frac{\beta \cdot d}{D}, \quad Pr_D = \frac{\mu}{\rho \cdot D}, \quad Re = \frac{w \cdot d \cdot \rho}{\mu},$$

где μ – динамическая вязкость; w – линейная скорость потока; d – определяющий линейный размер.

Механизм тепло- и массопереноса в движущихся жидкости или газе одинаков и закономерности обоих процессов одинаковы по форме. Для описания теплопередачи в неподвижном слое твердых зерен разной формы и разной плотности упаковки рекомендуется уравнение

$$\frac{\varepsilon}{f} \cdot Nu_h \cdot Pr_h^{-0,33} \cdot Re^{-1} = \frac{0,32}{Re^{0,35} - 1,90}, \quad (4.31)$$

где Nu_h и Pr_h – тепловые критерии Нуссельта и Прандтля; $Nu_h = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda}$,

$Pr_h = \frac{\mu}{\rho \cdot a}$, α – коэффициент теплоотдачи; a – коэффициент температуропроводности.

Коэффициент температуропроводности имеет ту же размерность, что и коэффициент диффузии D ; более того, в газовых смесях значения a и D весьма близки и часто считаются приближенно равными.

Наиболее характерно для внешнедиффузионной области (в отличие от кинетических) зависимость скорости процесса от линейной скорости газового потока, омывающего катализатор. Это следует из предыдущего уравнения, которое включает критерий Рейнольдса, связанный с линейной скоростью потока. Из других отличительных черт нужно отметить низкую энергию активации, характерную для диффузионного течения (4...20 кДж/моль), и независимость наблюдаемой скорости процесса от активности катализатора и его пористости. Все эти признаки используются для того, чтобы отличить внешнедиффузионную область от других.

Для внешнедиффузионной области характерно также сильное влияние теплопередачи, имеющей тот же диффузионный механизм и почти такую же скорость, как массопередача. Вследствие этого при быстрой химической реакции тепло не успевает отводиться в объем потока и поверхность катализатора при экзотермических или эндотермических реакциях имеет соответственно более высокую или низкую температуру, чем поток реакционной массы.

С практической точки зрения внешнедиффузионная область – самая невыгодная для гетерогенной реакции. Здесь работает только внешняя поверхность, и далеко не достигаются те скорости и производительность катализатора, которые следуют из химической кинетики; кроме того, возможно спекание и рекристаллизация контакта из-за его высокой температуры при экзотермическом процессе и т. д. Наиболее вероятно внешнедиффузионная область при малой линейной скорости газа и высокой температуре реакции, когда увеличивается различие в константах скоростей химической реакции и массообмена и начинает выполняться неравенство $k \gg \beta$, справедливое для внешнедиффузионной области. Снижение температуры и увеличение линейной скорости газа ведет к переводу процесса во внешнекинетическую или переходную область.

Катализаторы, работающие во внешнедиффузионной или в близкой к ней области, могут быть непористыми, но их внешняя поверхность должна быть достаточно большой. Наиболее типично применение плавящихся катализаторов, контактов в виде проволочных сеток, стружек и т. д.

4.2.4. Внутريدиффузионная и переходные с ней области

При постепенном переходе от внешнедиффузионной к внешнекинетической области приповерхностные концентрации реагентов увеличиваются, что создает возможность для их диффузии через устья пор к внутренней поверхности катализатора. Вследствие этого внешнекинетической области в чистом виде не существует, так как на нее накладывается реакция хотя бы в небольшой приповерхностной части пор. Во внутريدиффузионной кинетике предполагается, что на внешней по-

верхности катализатора устанавливается кинетическая область катализа, а следовательно, концентрации реагентов у внешней поверхности и в устье пор равны концентрациям в объеме. Под влиянием разности концентраций в устье и в порах реагенты проникают в поры, взаимодействуют там и продукты выходят из пор в объем реакционной массы

Массоперенос внутри узких каналов (пор) имеет ряд особенностей по сравнению с молекулярной диффузией, описываемой законами Фика, и может протекать с разными скоростями в зависимости от природы диффундирующего вещества, свойств твердого пористого тела, стехиометрии и энергетики химической реакции

Передвижение вещества в порах, которое принято называть «течением», протекает по-разному, прежде всего в силу различного соотношения между длиной свободного пробега молекул λ и диаметром поры d . В очень узких порах, когда $\lambda > d$, велика вероятность удара молекул о стенки поры, при этом оказывается, что коэффициент диффузии пропорционален диаметру (радиусу) поры (так называемое кнудсеновское течение). В достаточно широких порах, когда $d > \lambda$, перенос вещества практически не зависит от ударов молекул о стенки и описывается известными законами Фика для молекулярной диффузии (так называемое объемное течение). Напомним, что в таком случае коэффициент диффузии пропорционален длине свободного пробега молекул λ .

В реальном образце катализатора, имеющем определенное распределение пор по диаметрам, в зависимости от протекающей реакции устанавливается усредненное течение вещества в порах, которое можно охарактеризовать эффективным коэффициентом диффузии D^* , в большей или меньшей степени зависящим от указанных выше факторов. Очевидно, однако, что при использовании носителей с очень малым средним диаметром пор (например, оксида алюминия) эффективный коэффициент диффузии в заметной степени зависит от радиуса пор, тогда как для других носителей более выражено влияние иных факторов.

Диффузия вещества A внутрь поры вызывается разностью концентраций в устье и внутри поры и описывается, как показано выше, уравнением, аналогичным закону Фика с эффективным коэффициентом диффузии:

$$r_D = -D^* \cdot dC_A/dx, \quad (4.32)$$

где r_D – скорость диффузии на единицу площади сечения поры; x – расстояние от устья поры. Химическое превращение вещества A в поре происходит вследствие каталитических свойств ее внутренней поверхности и протекает тем быстрее, чем выше концентрация C_A у поверхности. Диффузионный поток вещества A внутри поры будет поэтому постоянно убывать при движении от устья внутрь поры, поскольку часть

вещества адсорбируется на поверхности поры и превращается в продукты. Это означает, что уменьшение диффузионного потока между любыми двумя сечениями поры должно равняться скорости химической реакции на поверхности поры, заключенной между этими сечениями.

Собственно внутридиффузионной называют область, в которой концентрация вещества в середине сквозной поры равна нулю. В этом случае скорость процесса для реакций любого порядка описывается уравнением

$$r = \frac{2V_{\text{уд}}}{L} \sqrt{\frac{k_S \cdot D^*}{(n+1) \cdot R}} \cdot C_0^{0,5(n+1)} = k_{\text{набл.}} \cdot C_0^{0,5(n+1)}. \quad (4.33)$$

Подставляя вместо радиуса величину $2V_{\text{уд}}/S_{\text{уд}}$, получим:

$$r = \frac{2 \cdot V_{\text{уд}}}{L} \cdot \sqrt{\frac{S_{\text{уд}} \cdot k_S \cdot D^*}{2 \cdot (n+1) \cdot V_{\text{уд}}}} \cdot C_0^{0,5(n+1)} = \frac{1}{L} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot D^*}{n+1}} \cdot V_{\text{уд}} \cdot C_0^{0,5(n+1)}. \quad (4.34)$$

В этих уравнениях k_S – константа скорости на единицу поверхности поры; k – константа скорости, отнесённая к единице массы катализатора; $V_{\text{уд}}$ – удельный объем пор; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность катализатора; R – средний радиус пор; L – полудлина поры; n – порядок реакции по диффундирующему в поре реагенту; C_0 – концентрация реагента в потоке и в устьях поры.

Из приведённых уравнений видно, что наблюдаемый порядок реакции по реагенту, лимитирующему внутреннюю диффузию, становится средним арифметическим между истинным и первым, т. е. 0,5 – для нулевого, 1,0 – для первого и 1,5 для второго порядка реакций (при наличии других реагентов порядок по ним равен половине истинного). Наблюдаемая константа скорости оказывается пропорциональной среднему геометрическому между константами скорости химической реакции и внутренней диффузии. Поскольку последняя мало зависит от температуры, то эффективная энергия активации в собственно внутридиффузионной области равна примерно половине энергии активации химической реакции.

Как следует из уравнения (4.33), при одинаковом удельном объеме пор и гидравлическом радиусе зерна катализатора, влияние среднего радиуса пор на эффективную константу скорости различно. При достаточно широких порах, где протекает молекулярная диффузия, не зависящая от их размера, скорость реакции обратно пропорциональна квадратному корню из среднего радиуса пор, а в области кнудсеновской диффузии, коэффициент которой пропорционален радиусу пор, скорость не зависит от их среднего радиуса.

В отличие от внутрикинетической области скорость реакции во внутридиффузионной области обратно пропорциональна гидравлическому радиусу зерна катализатора, на чем основана экспериментальная проверка наличия или отсутствия диффузионного торможения. При постоянстве гидравлического радиуса зерен скорость реакции пропорциональна квадратному корню из удельного объема пор.

При уменьшении размера зерен катализатора, увеличении радиуса пор или снижении константы скорости по сравнению с коэффициентом диффузии концентрация вещества в глубине зерна становится не равной нулю и реакция переходит в область, промежуточную между внутридиффузионной и внутрикинетической. В такой области работают многие промышленные катализаторы. Таким образом, переходу реакции из внутридиффузионной области во внутрикинетическую способствуют уменьшение размера зерна катализатора и повышение радиуса пор.

При снижении радиуса пор и увеличении размера зерна катализатора все более вероятен переход процесса во внешнекинетическую область, которая при $k_S \approx \beta$ переходит в промежуточную между внешнекинетической и внешнедиффузионной и затем во внешнедиффузионную область.

Пример

Установлено, что истинный порядок реакции в кинетической области равен двум. Чем объясняется уменьшение наблюдаемого порядка с 1,5 до 1, и при каких изменениях внешних условий это может произойти.

Решение

Если наблюдаемый порядок реакции равен 1,5 (при истинном 2), то в соответствие с уравнениями (4.33) и (4.34), реакция протекает во внутридиффузионной области.

Уменьшение наблюдаемого порядка с 1,5 до 1 может произойти при повышении температуры проведения процесса. При повышении температуры скорость химической реакции на поверхности внутренней поры катализатора возрастает в большей степени, чем скорость внутренней диффузии. При этом сама химическая реакция как бы вытесняется на внешнюю поверхность. Порядок реакции 1 соответствует протеканию процесса во внешнедиффузионной области, причем скорость процесса будет лимитироваться диффузией реагента из потока к внешней поверхности зерна катализатора.

Задания к главе 4

1. При изучении реакции $A \rightarrow B$ получены следующие результаты (в условных единицах):

Количество катализатора	10	30	30
Скорость подачи реагентов	10	30	30
Диаметр зерна катализатора	1	1	3
Скорость реакции	6	6	2

В какой области протекает реакция, если катализатор непористый?

2. При изучении реакции $A \rightarrow B$ получены следующие результаты (в условных единицах):

Количество катализатора	10	30	30
Скорость подачи реагентов	10	30	30
Диаметр зерна катализатора	1	1	3
Скорость реакции	6	6	2

В какой области протекает реакция, если катализатор пористый?

3. При изучении реакции $A \rightarrow B$ получены следующие результаты (в условных единицах):

Количество катализатора	10	30	30
Скорость подачи реагентов	10	30	30
Диаметр зерна катализатора	1	1	3
Скорость реакции	2,4	2,4	0,8

В какой области протекает реакция, если катализатор непористый?

4. Очистка отходящих газов от СО, формальдегида и углеводородов осуществляется в адиабатическом реакторе каталитического дожигания.

Институт катализа СО РАН предлагает 2 типа катализатора:

1-ый тип – платиновый катализатор на корундовом (Al_2O_3) носителе. Носитель в виде шариков $D = 5 \dots 7$ мм;

2-ой тип – блочный платиновый катализатор. Носитель – медная проволочная сетка.

Оба типа катализаторов обладают одинаковой удельной поверхностью; имеют одинаковый удельный объем.

Изготовитель гарантирует сохранение характеристик катализатора в течении 2 лет, при условии выдерживания температурного режима эксплуатации.

Какой тип катализатора Вы предпочтете, если известно, что оба катализатора работают во внешнедиффузионной области; 2-ой тип катализатора в 1,5 раза дороже 1-го; по условиям производства возможно колебание состава отходящего газа (концентрация основной примеси СО может изменяться в пределах от 1 до 5 %).

5. Чем объясняется снижение энергии активации одной и той же реакции с 83,80 до 12,57 кДж/моль при росте температуры?

6. Чем объясняется снижение энергии активации одной и той же реакции с 83,80 до 50,28 кДж/моль с последующим повышением до 83,80 кДж/моль при постепенном уменьшении диаметра пор катализатора?

7. Чем объясняется снижение энергии активации одной и той же реакции с 83,80 до 50,28 кДж/моль при увеличении диаметра зерна катализатора и прочих равных условиях?

8. Установлено, что истинный порядок реакции в кинетической области равен двум. Чем объясняется уменьшение наблюдаемого порядка с 2 до 1,5 при замене одного катализатора другим? Какое изменение в свойствах катализатора может привести к таким результатам?

9. Установлено, что истинный порядок реакции в кинетической области равен двум. Чем объясняется уменьшение наблюдаемого порядка с 2 до 1 при замене одного катализатора другим? Какое изменение в свойствах катализатора может привести к таким результатам?

10. Исследование гетерогенно-каталитической реакции



показало, что скорость реакции очень мало зависит от температуры (наблюдаемая энергия активации равна 18 кДж/моль). В какой области протекает реакция, какие есть пути ее интенсификации?

11. Исследование гетерогенно-каталитической реакции



показало, что скорость реакции сильно зависит от размеров зерна катализатора и скорости газа в свободном сечении аппарата. В какой области протекает реакция, какие есть пути ее интенсификации?

12. Эксплуатация реактора дожигания отходящих газов со стационарным слоем катализатора показала следующее:

а) температура в слое катализатора повышалась выше верхнего, допустимого по условиям эксплуатации, предела;

б) срок службы катализатора в 1,5 раза ниже, чем гарантирует предприятие-изготовитель.

Что можно предпринять для нормализации работы реактора?

13. При изучении гетерогенно-каталитической реакции



получены следующие результаты (в условных единицах):

Количество катализатора	10	30	30
Скорость подачи реагентов	10	30	30
Диаметр зерна катализатора	1	1	3
Степень очистки газа от А, %	55	55	55

В какой области протекает реакция, если катализатор пористый?

14. При изучении гетерогенно-каталитической реакции



получены следующие результаты (в условных единицах):

Количество катализатора	10	20	30
Скорость подачи реагентов	10	10	30
Диаметр зерна катализатора	1	1	3
Степень очистки газа от А, %	55	85	55

В какой области протекает реакция, если катализатор пористый?

15. Установлено, что истинный порядок реакции в кинетической области равен двум. Чем объясняется уменьшение наблюдаемого порядка с 1,5 до 1, и при каких изменениях внешних условий это может произойти?

16. Гетерогенно-каталитическая реакция $A + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ протекает в кинетической области и имеет уравнение скорости $r = k \cdot C_A$. Константа скорости реакции, отнесенная к единице объема катализаторного слоя, равна 2 с^{-1} . Найдите время контакта очищаемого газа в реакторе вытеснения, необходимое для обеспечения 95 % конверсии токсичного А.

17. Гетерогенно-каталитическая реакция $A + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ протекает во внутрикнетической области и имеет уравнение скорости $r = k \cdot C_A$, где r – скорость реакции, кмоль/(м²·с); k – константа скорости реакции, м³/(м²·с); C_A – концентрация вещества А, кмоль/м³. Константа скорости реакции, отнесенная к единице поверхности катализатора, равна $0,000002 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Найдите время контакта очищаемого газа в реакторе вытеснения, необходимое для обеспечения 95 % конверсии токсичного А. Удельная поверхность катализатора $400 \text{ м}^2/\text{г}$, насыпная плотность $1200 \text{ кг}/\text{м}^3$.

18. Очистка отходящих газов от СО, формальдегида и углеводородов осуществляется в адиабатическом реакторе каталитического дожигания.

Институт катализа СО РАН предлагает 2 типа катализатора:

1-ый тип – платиновый катализатор на корундовом (Al_2O_3) носителе. Носитель в виде шариков $D = 5-7 \text{ мм}$;

2-ой тип – блочный платиновый катализатор. Носитель – медная проволочная сетка.

Характеристика катализаторов

Наименование показателя	1-ый тип	2-ой тип
Удельная поверхность, ус. ед.	100	120
Свободный объем, м ³ /м ³	0,35...0,37	0,85...0,88
Удельная нагрузка, м ³ газа/м ³ катализатора в час (при 350°С, степень очистки 99 %)	10000	15000
Предельная температура эксплуатации, °С	450	450

Изготовитель гарантирует сохранение характеристик катализатора в течение 2 лет, при условии выдерживания температурного режима эксплуатации.

Какой тип катализатора Вы предпочтете, если известно что:

- а) оба катализатора работают во внешнекинетической области; 2-ой тип катализатора в 2,5 раза дороже 1-го;
- б) возможно колебание состава отходящего газа (концентрация основной примеси СО может изменяться в пределах от 1 до 5 %);
- в) гидравлическое сопротивление слоя катализатора не должно превышать 50 мм вод. ст.

5. ОЧИСТКА ГАЗОВ ДОЖИГАНИЕМ В ПЛАМЕНИ

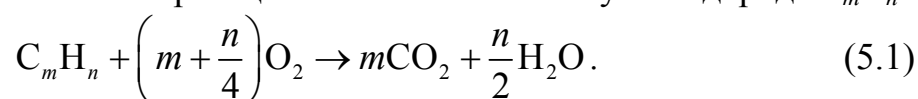
Если загрязняющие вещества легко окисляются, как, например, пары углеводородов в отходящих газах цехов растворителей или красок, то их удаление может быть осуществлено путем сжигания газов, причем образуются диоксид углерода и вода при сжигании углеводородов, или диоксид серы и вода – в случае органических сульфидов. Если концентрация этих примесей в газах достаточно велика и входит в область воспламеняемости, после первоначального поджигания будет поддерживаться процесс самоокисления. Самая низкая концентрация паров, при которой происходит этот процесс, является нижним пределом воспламеняемости, а самая высокая – верхним пределом воспламеняемости. В этих пределах может происходить регулируемое сжигание, однако в некоторых условиях возможен взрыв.

Температура, выше которой горение газов или паров поддерживается произвольно, называется температурой самовоспламенения и зависит от углеводорода и количества тепла, выделяющегося в процессе горения (чистая доступная теплота сгорания в расчете на стандартный кубометр газа, Дж/м³ при 21°С). Нижний предел горения составляет приблизительно 1,9 МДж/м³ при 21°С, поэтому для самоподдерживающегося горения необходимо тепло более этой величины; для пламени с хорошими параметрами горения желательно тепловыделение более, чем 3,7 МДж/м³ (21°С).

Для поддержания любого процесса горения необходимо соответствующее количество кислорода. При обычном сжигании необходимое количество кислорода на 10...15 % больше стехиометрического, тогда как в процессах каталитического сжигания требуется только стехиометрическое количество. Кроме того, чтобы температура в камере сжигания или в пламени была достаточно высокой, необходимо интенсивное турбулентное перемешивание кислорода и сжигаемого газа и обеспечить достаточное время пребывания для полного сжигания. Эти факторы определяются конструкцией горелки и камеры сжигания, а также степенью предварительного смешивания газов.

Факел заранее перемешанной смеси короче, горячее и обычно голубого цвета, тогда как факел неперемешанных газов обычно очень яркий, что объясняется крекингом углеводородов и образованием раскаленных частиц углерода.

Основная химическая реакция окисления любого углеводорода C_mH_n:



Выделяющееся тепло ΔH является энтальпией, или теплотой реакции при постоянном давлении. Второй закон термодинамики связывает ее с энергией Гиббса ΔG уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (5.2)$$

где ΔS – изменение энтропии, T – абсолютная температура.

Значения этих функций при 25 °С и 101325 Па называются стандартными и обозначаются ΔG° , ΔH° , ΔS° . Для отрицательных значений ΔG реакция термодинамически возможна, тогда как для значений ΔG от 0 до 42000 Дж/кмоль вероятность самопроизвольной реакции невелика, однако этот вопрос заслуживает дополнительного исследования. При $\Delta G > 42000$ Дж/кмоль самопроизвольная реакция невозможна.

Константу равновесия реакции (5.1) можно записать

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}^m \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{n/2}}{P_{\text{C}_m\text{H}_n} \cdot P_{\text{O}_2}^{m+n/4}}, \quad (5.3)$$

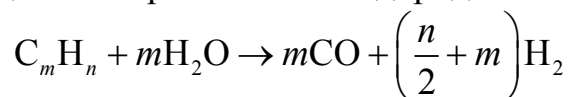
где p – парциальные давления веществ.

Некоторые типичные значения ΔH° , ΔG° (в МДж/кмоль) и $\lg K_p$ для окисления формальдегида (НСНО), пропана (С₃Н₈) и этанола приведены ниже:

	ΔH°_{298}	ΔG°_{298}
НСНО	-579,9	-512,8
С ₃ Н ₈	-2044,9	-2075,0
С ₂ Н ₅ ОН	-2991,7	-3020,6

В том случае, когда тепла сгорания углеводородов в отходящих газах достаточно для того, чтобы теплота реакции превышала 1,9 МДж/м³, и эти углеводороды содержат токсичные газы (например, цианистый водород), такие газы обычно сжигают в факеле.

Некоторые углеводороды, в частности ароматические соединения и др. с низким соотношением углерод/водород, при сжигании обычно дают коптящее пламя. Для предотвращения этого явления, в зону горения добавляют воду в виде пара. При этом происходит реакция водяного пара с углеводородами с образованием водорода и СО.



Поэтому на практике обычно вокруг форсунок для впрыска газа располагают сопла для подачи пара с высокой скоростью, что иногда приводит к большому шуму факела.

Альтернативой сжиганию газов в открытом факеле является их сжигание в замкнутой камере. Существует ряд конструктивных решений камер сжигания, дающих более или менее равномерное смешение

компонентов, высокую степень турбулентности и требуемое время пребывания (0,2...0,7 с) в камере сжигания.

Загрязнители, содержащие какие-либо элементы, кроме Н, С и О – серу S, фосфор Р, галогены, металлы и др., нельзя подавать на термоокислительную обработку, так как продукты сгорания будут содержать высокотоксичные соединения. В реальных условиях и при сжигании чисто органических соединений не удастся обеспечить абсолютно полное окисление исходных компонентов до практически безвредных углекислого газа CO_2 и паров воды H_2O . В дымовых газах всегда присутствуют оксид углерода СО и другие продукты химического недожога (неполного окисления). Кроме того, при повышенных температурах заметно ускоряется реакция окисления азота, который поступает в зону горения с топливом и воздухом. Некоторые оксиды азота оказывают вредное воздействие на организм человека и окружающую среду.

Методы прямого сжигания применяют для обезвреживания газов от легко окисляемых токсичных, а также дурно пахнущих примесей. Их преимуществами являются относительная простота аппаратного оформления и универсальность использования, т.к. на работу термических нейтрализаторов мало влияет состав обрабатываемых газов.

6. ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ПЫЛИ

6.1. Классификация пылеуловителей

По назначению устройства для очистки газа (воздуха) от пыли подразделяются на пылеуловители и воздушные фильтры. Первые служат для санитарной очистки газов и воздуха перед их выбросом в атмосферу и для технологической очистки с целью улавливания и возврата ценных пылевидных продуктов или полуфабрикатов, а вторые – для очистки приточного воздуха, подаваемого вентиляционными установками в производственные и общественные здания.

В соответствии с терминологией газовой техники, пылеуловители делятся на две категории: *аппараты без применения жидкости и с ее применением*.

Сухие пылеуловители по сущности происходящих в них физических явлений делятся на гравитационные, инерционные, фильтрационные и электрические.

Гравитационные пылеуловители представляют собой пылеосадочные камеры, в которых выпадение частиц из газового потока происходит под действием силы тяжести. Существует два типа таких камер: *полые и полочные*. Полки в камерах устанавливаются с целью осаждения более тонких частиц или чтобы иметь возможность увеличить скорость и, соответственно, расход газа в сечении камеры без снижения степени очистки.

В *инерционных пылеуловителях* выделение частиц из газового потока происходит под действием сил инерции, возникающих вследствие изменения направления или скорости движения газа. Они делятся на три подгруппы: *жалюзийные* (пластинчатые или конические); *циклонные* (возвратнопоточные, прямоточные и вихревые); *ротационные*.

Фильтрационные пылеуловители – это устройства, в которых выделение частиц пыли из газового потока происходит вследствие его прохода через слой пористого материала. Эта группа состоит из следующих подгрупп: *тканевые фильтры* (каркасные и рукавные), *волокнистые* (рукавные, панельные, ячейковые), *зернистые* (насыпные, жесткие), *сетчатые* (ячейковые, барабанные).

Электрофильтры действуют на основе сообщения частицам в поле коронного разряда электрического заряда с последующим их осаждением на осадительных электродах. Электрофильтры делятся на две подгруппы: *однозонные и двухзонные* с осадительными электродами пластинчатыми и трубчатыми, подвижными и неподвижными.

Пылеулавливающие средства с применением жидкости можно объединить в три группы: инерционные, фильтрационные и электрические.

В группу *инерционных мокрых пылеуловителей* входят циклоны с водяной пленкой, ротационные, скрубберы и ударные аппараты.

К группе *мокрых фильтрационных аппаратов*, предназначенных для очистки пылевых выбросов, относятся различные пенные пылеуловители. В эту группу входят пенные пылеуловители с переливной и провальной решеткой, струйно-пенные, ударно-пенные, циклоно-пенные и пенно-вихревые аппараты.

Мокрые электрофильтры классифицируются так же, как и сухие, и отличаются от последних только применением воды в виде стекающей пленки на осадительных электродах.

6.2. Аэродинамическое сопротивление среды движению частиц

При удалении пылеобразных частиц большую роль играют такие процессы, как гравитационное разделение и центрифугирование, перехват и инерционное столкновение, действие электростатических, термических или магнитных сил.

В сущности, установка для удаления частиц представляет собой систему, через которую проходит газовый поток и в которой частицы подвергаются воздействию некоторых сил, способствующих удалению этих частиц из потока. Для эффективности работы установки, прилагаемые силы должны быть достаточно велики, чтобы удалить частицу из газового потока за время ее пребывания в улавливающей системе. Действующие силы придают частице составляющую скорости, отличающуюся по направлению от направления газового потока, и при движении частицы поперек движения потока они испытывают сопротивление газа.

Движение частиц в движущихся средах недостаточно изучено. Вследствие ограниченности знаний о сопротивлении движущихся сред, во многих случаях предполагается, что это сопротивление аналогично сопротивлению, испытываемому частицей при ее движении в стационарной среде.

Расчет сопротивления среды при наличии поперечного движения частицы является основополагающим для определения эффективности конкретного механизма удаления частицы из газового потока. Например, в простейшей очистной установке – пылеосадительной камере, представляющей собой замкнутое пространство, через которое проходит газовый поток, действующему на частицы полю тяготения Земли

противостоит сопротивлению газового потока падающим частицам. Крупные частицы, падающие быстрее, улавливаются, в то время как более мелкие частицы, которые не успевают осесть за время пребывания газового потока в камере, могут проскочить.

6.2.1. Сопротивление среды в случае сферических частиц, движущихся с постоянной скоростью

Даже для упрощенной модели сферы, движущейся поперек ламинарного потока с установившейся постоянной скоростью, уравнение зависимости между сопротивлением среды и скоростью частицы очень сложно. Однако данные, связывающие эти функции, могут быть представлены одной кривой (рис. 6.1). По оси абсцисс отложен логарифм безразмерной функции относительной скорости в виде числа Рейнольдса для частицы

$$Re = u d \rho / \mu, \quad (6.1)$$

где: u – относительная скорость; d – диаметр сферы (или линейный размер частицы); ρ – плотность среды; μ – вязкость среды. Ордината представляет собой логарифм функции, называемой коэффициентом лобового сопротивления C_D , определяемой уравнением

$$C_D = \frac{F_c}{A \cdot (\rho \cdot u^2 / 2)}, \quad (6.2)$$

где F_c – сила сопротивления среды; A – площадь поверхности, перпендикулярной направлению движения; $\rho u^2 / 2$ – кинетическая энергия единицы поверхности среды, движущейся за частицей.

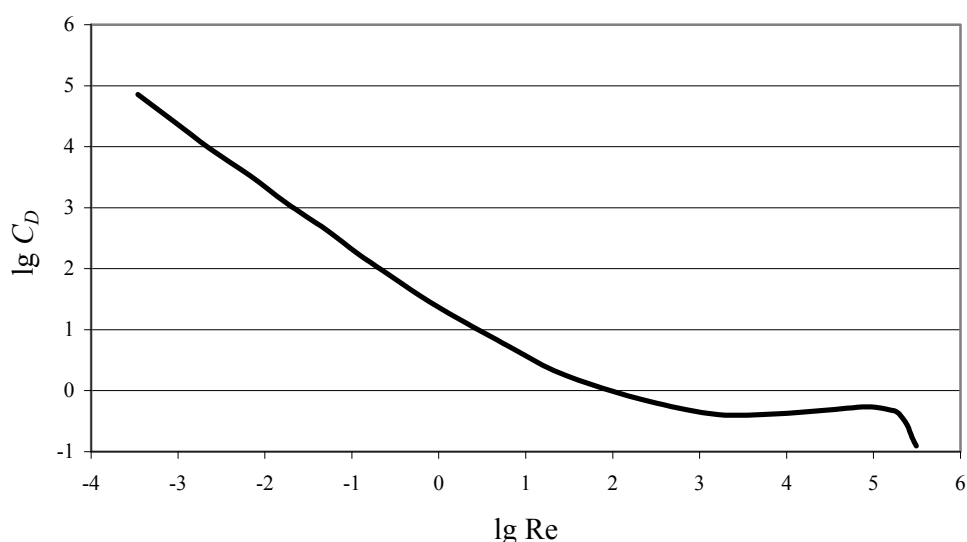


Рис. 6.1. Соотношение между коэффициентом лобового сопротивления и числом Рейнольдса для сферических частиц

Для сферической частицы величина A равна $\pi d^2/4$, при этом уравнение (6.2) переходит в следующее:

$$C_D = \frac{8F_c}{\pi \cdot \rho \cdot u^2 \cdot d^2} \quad (6.3)$$

Кривую, представленную на рис. 6.1, можно разбить на четыре участка, каждый из которых характеризует особое явление, зависящее от вида обтекания частицы потоком, поэтому для расчета коэффициента лобового сопротивления на каждом участке можно использовать соответствующие формулы.

Таблица 6.1

Формулы для расчета коэффициента лобового сопротивления

Диапазон изменения чисел Рейнольдса	Формула	Примечание
$Re < 0,1$	$C_D = 24/Re$	$\pm 1 \%$
$0,1 < Re < 1$	$C_D = 24/Re \cdot (1 + 3/16 \cdot Re)$	$\pm 3 \%$; уравнение Осина
$3 < Re < 400$	$C_D = 24/Re + 4/Re^{0,333}$	$\pm 2 \%$; уравнение Клячко
$0,5 < Re < 800$	$C_D = 24/Re \cdot (1 + 0,15 \cdot Re^{0,687})$	уравнение Шиллера и Кауманна
$1 < Re < 100$	$C_D = 24/Re \cdot (1 + 0,197 \cdot Re^{0,63} + 0,0026 \cdot Re^{1,38})$	уравнение Лэнгмюра и Блодгета

При очень низких скоростях, т. е. при числах $Re < 0,1$, поток перед и за частицей обладает симметрией (см. рис. 6.2, а). Элементы среды, набегающие на частицу, приобретают некоторое боковое ускорение, действие сил инерции слишком слабо, чтобы вызвать запаздывание в смыкании потока за частицей. Это область вязкого обтекания, или область Стокса. В этой области справедливо первое уравнение, приведенное в табл. 6.1.

При числах Рейнольдса несколько больше 0,1 возрастает запаздывание при смыкании элементов среды позади частицы, и начинается образование *спутной* струи. Вначале при образовании спутной струи среда закручивается с образованием стационарных вихревых колец (см. рис. 6.2, б), причем размеры вихревых колец растут при увеличении скорости частицы. Это переходная область.

При числах Рейнольдса несколько более 500, которое является верхним пределом переходной зоны, вихревые кольца отрываются от тела и образуют вытянутую спиральную струю, устойчивую до $Re = 1000$, поэтому коэффициент лобового сопротивления остается практически постоянным на уровне 0,38...0,5. Следовательно, сопротивление среды тоже приблизительно постоянно и может быть найдено из уравнения

$$F_c = |C_D|_{const} \cdot A \cdot \frac{\rho \cdot u^2}{2}, \quad (6.4)$$

выведенного Ньютоном, который предположил, что коэффициент лобового сопротивления равен единице. Обычно эту область называют областью Ньютона.

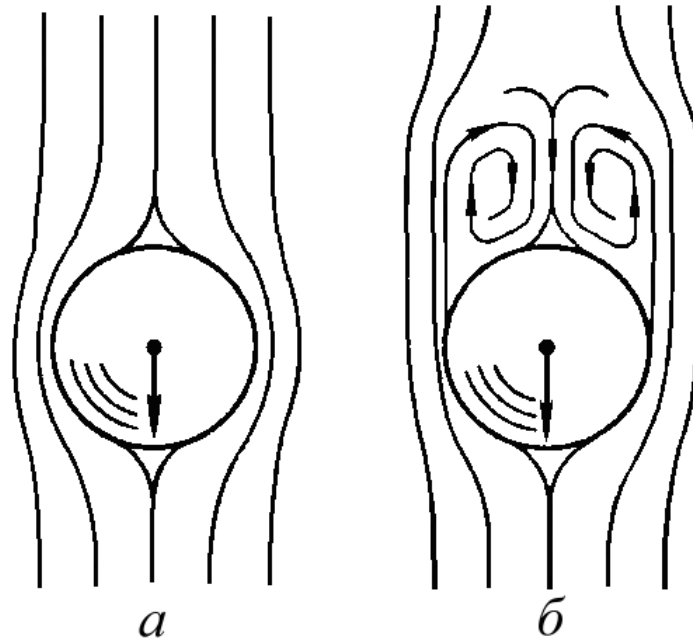


Рис. 6.2. Стационарный поток вблизи сферической частицы: а – область вязкого течения; б – область переходного режима

При больших скоростях, в области $Re = 2 \cdot 10^5$, пограничный слой потока перед сферой становится неустойчивым, а при еще более высоких скоростях разделительный круг переходит к задней стороне частицы, что приводит к резкому уменьшению коэффициента лобового сопротивления от 0,4 до 0,1.

Конечная скорость, которой может обладать частица, – это скорость, достигаемая при условии, что сопротивление среды становится равным внешней силе, прилагаемой к частице. Если эта сила G , то из уравнения (6.2) конечная скорость u_t равна

$$u_t = \sqrt{\frac{2G}{A \cdot \rho \cdot C_D}}. \quad (6.5)$$

Для сферической частицы, движущейся в области вязкого обтекания, уравнение (6.5) переходит в

$$u_t = \frac{G}{3\pi \cdot d \cdot \mu}. \quad (6.6)$$

Если внешней силой, действующей на частицу, является сила тяготения, то

$$u_t = \frac{d^2(\rho_q - \rho)g}{18\mu}, \quad (6.7)$$

где ρ_q – плотность частицы.

В общем случае, за пределами области вязкого течения, при действии на частицу силы тяжести

$$u_t = \sqrt{\frac{4d(\rho_q - \rho)g}{3\rho C_D}} \quad (6.8)$$

6.2.2. Сопротивление среды частицам, движущимся с ускорением

Когда на частицу в состоянии покоя действует сила, частица ускоряется до тех пор, пока не достигнет конечной скорости. Если на частицу действует постоянная сила, ускорение частицы максимально в первый момент и уменьшается по мере того, как скорость частиц приближается к конечному значению. Для того, чтобы частица двигалась с постоянным ускорением, действующая на нее сила должна возрастать с увеличением скорости частицы.

Лобовое сопротивление, испытываемое частицей, движущейся с ускорением, больше, чем частицей, движущейся с такой же, но установившейся скоростью. В общих чертах, лобовое сопротивление F_c , испытываемое ускоряющей частицей в сопротивляющейся среде, задается уравнением

$$F_c = G - ma, \quad (6.9)$$

где G – внешняя сила, действующая на частицу; a – ускорение частицы относительно среды; m – масса частицы.

На практике ускоренное движение частиц, очевидно, приобретает большое значение при скоростях, превышающих скорости вязкого ламинарного течения. В этом случае наиболее удовлетворительным является метод использования модифицированного коэффициента лобового сопротивления C_{DA} :

$$F_c = C_{DA} \cdot A \cdot \rho \cdot u^2 / 2 \quad (6.10)$$

Модифицированный коэффициент лобового сопротивления может быть найден из экспериментальных данных.

Поскольку конечная скорость является асимптотической величиной, для практических расчетов следует использовать величину, равную 99 % конечной скорости. Расстояние, пройденное за время, необходимое для достижения 99 % конечной скорости, может быть рассчитано по уравнению, полученным Фуксом (частица вначале находится в состоянии покоя и ускоряется под действием силы тяжести):

$$u = \tau \cdot g \cdot [1 - \exp(-t/\tau)], \quad (6.11)$$

$$x = \tau \cdot g \cdot t + \tau^2 \cdot g \cdot [\exp(-t/\tau) - 1], \quad (6.12)$$

где t – время ускорения; x – пройденный путь; $\tau = m/(3\pi\mu d)$; для сферической частицы $\tau = d^2(\rho_{\text{ч}} - \rho)/(18 \cdot \mu)$.

Если частица движется под действием другой постоянной силы G , а не силы тяжести, необходимо заменить g на выражение G/m и использовать уравнение для τ без каких-либо корректирующих коэффициентов.

На практике расчеты необходимы для определения расстояния, пройденного частицей за время пребывания газового потока в пылеулавливающей системе. Предполагая, что известна сила, приложенная к частице, а также физические свойства частиц и газового потока, можно найти время и расстояние, пройденное частицей до достижения ею 99 % конечной скорости.

Для частиц диаметром менее 10 мкм скорость, приближающаяся к конечной, достигается на очень коротком отрезке пути при действии на них сил, обычно используемых в пылеулавливающих устройствах (центробежных, электростатических, термических и т. д.), поэтому эффектами, сопровождающими ускорение, можно пренебречь.

6.2.3. Аэродинамическое сопротивление в дискретной среде

Для чрезвычайно малых частиц, размеры которых сравнимы с расстоянием свободного пробега молекул газа или менее его, предположение, что газ ведет себя по отношению к частицам как непрерывная среда, более неправомечно. В этих условиях частицы движутся быстрее, чем это предполагается классическими теориями Стокса и других исследователей, основанными на предположении о непрерывности среды. Чтобы учесть этот «сдвиг», Каннингхем рассчитал поправку, основанную на кинетической теории газов; эта поправка была введена в обычно применяемые для расчета эмпирические уравнения. Другие значительные теоретические исследования движения частиц, размеры которых намного меньше свободного пробега молекул, были выполнены Эпштейном.

В анализе влияния дискретности действия тангенциальной составляющей скорости молекул газа на поверхность частиц Эпштейн показал, что поправочный коэффициент может быть найден из уравнения

$$C = 1 + \frac{2\lambda}{d} [0,7004 \cdot (2a - 1)], \quad (6.13)$$

где C – поправочный коэффициент Каннингхема; λ – средняя величина свободного пробега молекул газа $\lambda = \mu/(0,499 \cdot \rho \cdot u_c)$; u_c – средняя ско-

рость молекул, равная $\sqrt{8RT / (\pi M)}$; a – коэффициент диффузионного рассеяния.

При $a = 0$ все столкновения абсолютно упруги, при $a = 1$ все столкновения диффузионно-рассеянные. В реальном примере для капель масла в воздухе $a = 0,895$, тогда как для других сферических капель и твердых частиц $0,88 < a < 0,92$. Таким образом, для большинства случаев можно считать $a = 0,90$.

Наиболее точный практический расчет поправки "сдвига" в ламинарном режиме осуществляется с помощью эмпирической поправки Дэви, основанной на усреднении экспериментальных скоростей падения частиц:

$$C = 1 + \frac{2\lambda}{d} [1,257 + 0,4 \cdot \exp(-1,1 \cdot d / 2\lambda)]. \quad (6.14)$$

Модифицированное уравнение Стокса, называемое обычно уравнением Стокса-Каннингхема, записывается для сферической частицы следующим образом:

$$F_c = 3\pi \cdot \mu \cdot d \cdot u / C \quad (6.15)$$

Поправка составляет менее 1 % для частиц диаметром 20 мкм в воздушной среде, около 5 % для частиц 5 мкм, 16,66 % для частиц диаметром 1 мкм и почти 300 % для частиц диаметром 0,1 мкм.

Таблица 6.2

Поправочный коэффициент Каннингхема для различных частиц

Температура, °С	Вязкость воздуха $\mu \cdot 10^5$, Па·с	Диаметр частиц, мкм			
		0,01	0,10	1,0	10,0
0	17,04	20,15	2,64	1,149	1,015
200	25,85	39,84	4,58	1,299	1,0297
400	32,86	59,89	6,55	1,457	1,0450
600	38,80	80,43	8,59	1,626	1,0606
800	44,05	100,99	10,64	1,801	1,0761
1000	48,76	121,5	12,69	1,982	1,0918
1200	53,10	142,4	14,77	2,171	1,1076
1400	57,13	163,3	16,85	2,363	1,1234
1600	60,90	184,2	18,94	2,557	1,1393

6.2.4. *Аэродинамическое сопротивление движению частиц в среде, ограниченной стенками*

Для некоторых типов пылеулавливающих аппаратов, таких как пылеосадители, циклоны, электростатические фильтры, размеры частиц пренебрежимо малы по сравнению с размерами оборудования. Однако в других случаях, например для тканевых или насыпных фильтров с мелкими зернами, расстояния между волокнами ткани или между зернами достаточно малы, поэтому поток, проходящий сквозь фильтрующую среду, становится подобным потоку среды, ограниченной одной или несколькими стенками.

Наличие ограничивающей стенки вызовет два эффекта в потоке, в котором движется частица:

- движение среды в стороны, вызываемое раздвигающей ее частицей, останавливается стенкой;
- воздействие стенки на частицу, когда линии обтекания вокруг частицы искажены наличием стенки.

• Граничные эффекты зависят от типа границы. Теоретические соображения и экспериментальные работы позволили установить коэффициенты для модифицированного уравнения закона Стокса для следующих случаев:

- частица вблизи одной стенки;
- частица между двумя параллельными стенками;
- частица, движущаяся вдоль оси бесконечно длинного цилиндра.

Аэродинамическое сопротивление потока вблизи границы F_W может быть рассчитано из следующего соотношения

$$F_W = F_c / K \quad (6.16)$$

где F_c – лобовое сопротивление по закону Стокса; K – граничный поправочный коэффициент.

Для трех случаев поправочный коэффициент определяется следующими уравнениями.

а). Сферическая частица движется параллельно бесконечной плоской стенке бесконечной протяженности на расстоянии $l/2$ от стены:

$$K = 1 - (9/16) \cdot (d/l). \quad (6.17)$$

б). Сферическая частица, движущаяся между двумя равноудаленными стенками, расстояние между которыми равно l :

$$K = 1 - 1,004(d/l) + 0,418(d/l)^3 + 0,210(d/l)^4 - 0,169(d/l)^5. \quad (6.18)$$

Это уравнение может быть использовано при отношении $d/l < 1/20$; для больших значений d/l это уравнение приводит к получению заниженного аэродинамического сопротивления. Например, при $d/l = 1/2$ аэ-

родинамическое сопротивление примерно вдвое выше, чем рассчитанное из уравнений (6.16) и (6.18).

Пока частица движется между стенками по траектории, близкой к центральной линии, поправочный коэффициент существенно не меняется. Когда сфера движется по направлению к одной стене и влияние этой стены возрастает, влияние другой стены ослабевает в таком же количественном отношении. Однако, когда частица слишком близко подходит к одной из стен, сопротивление возрастает весьма значительно.

в). Сфера, движущаяся по оси бесконечного цилиндра диаметром l :

$$K = 1 - 2,104(d/l) + 2,09(d/l)^3 - 0,95(d/l)^5. \quad (6.19)$$

Это уравнение было подтверждено экспериментально для малых значений d/l , где поправочный коэффициент не очень велик.

6.2.5. Аэродинамическое сопротивление при наличии нескольких частиц

Практически во всех случаях в газовом потоке присутствует значительное количество частиц, поэтому уравнения сопротивления потока движению одной частицы необходимо модифицировать таким образом, чтобы учесть взаимное влияние частиц, которое становится заметным уже при достаточно малых концентрациях. Так, при объемной концентрации частиц (отношение объема частиц к общему объему), равной $0,002 \text{ м}^3/\text{м}^3$, сопротивление среды движению частиц возрастает на 1 %.

Движение системы частиц в безграничной среде приводит к движению среды вокруг этой системы. Когда частицы находятся достаточно близко одна к другой, среда между частицами движется вместе с ними и такая система может рассматриваться как облако (рой). Если система частиц движется между стенками или если частицы достаточно удалены друг от друга, среда будет двигаться также и между частицами. В практическом случае это означает, что существует движение частиц как в виде облаков (роев), так и другие промежуточные типы движения частиц в виде систем переменного состава и индивидуальных частиц.

Задача настолько сложна, что до настоящего времени были найдены лишь частные решения для предсказания движения роя частиц и тормозящих эффектов. В общем случае рои частиц имеют тенденцию двигаться быстрее, чем индивидуальные частицы, в то время как системы в пристенном слое движутся медленнее отдельных частиц.

Высказано предположение, что частицы в бесконечной среде ведут себя, как капли одной среды, движущиеся в другой. Для этого случая, в области ламинарного потока, был рассчитан поправочный коэффициент, который учитывал внутренние перемещения, вызванные вязким лобовым сопротивлением, но пренебрегал эффектами, обусловленными

поверхностной энергией. Сопротивление движению капли, или пузырька, описывается уравнением:

$$F_c = 3\pi\mu d u \left(\frac{2\mu + 3\mu_d}{3\mu + 3\mu_d} \right), \quad (6.20)$$

где μ_d — вязкость «капельной среды».

В том случае, когда вязкость «капельной среды» равна вязкости окружающей среды, поправочный коэффициент равен $5/6$; если вязкость капель намного ниже вязкости окружающей среды (т. е. пузырьки газа в жидкости) поправочный коэффициент равен $2/3$; в случае же капель с очень высокой вязкостью (причем экстремальным случаем здесь является твердая сфера) поправочный коэффициент равен 1, и уравнение (6.20) переходит в простое уравнение Стокса.

Следовательно, если предположить, что облако (рой) частиц имеет сферическую форму и вязкость внутри облака такая же, как и вязкость окружающей среды, сопротивление среды движению облака запишется в виде

$$F_{c,o} = 5/2 \pi \mu d_o u, \quad (6.21)$$

где d_o — диаметр облака.

Предположение о равных вязкостях не имеет твердого обоснования, особенно если в облаке присутствуют частицы разных размеров; в этом случае мелкие частицы представляют собой часть среды, окружающей более крупные частицы, и вязкость такой суспензии будет определяться выражением:

$$\mu_o = \mu (1 - c)^{-k}, \quad (6.22)$$

где c — объемная концентрация (отношение объема частиц к полному объему суспензии); k — константа, равная 2,5 для сфер.

При малых объемных концентрациях уравнение (6.22) упрощается

$$\mu_o = \mu (1 + kc). \quad (6.23)$$

Если среда обтекает частицы в ограниченной системе, сопротивление движению частиц зависит от того, сохраняют ли частицы свою первоначальную ориентацию, обусловленную определенными силами взаимодействия между ними, или частицы стремятся выстроиться в одну линию. Показано, что уравнение

$$F_{c,o} = F_c (1 - c)^{-4,65} \quad (6.24)$$

может быть использовано для расчета сопротивления движению системы частиц в ограниченной среде, если частицы не взаимодействуют между собой. Для низких объемных концентраций это выражение упрощается:

$$F_{c,o} = F_c (1 + 4,65 c). \quad (6.25)$$

В случаях взаимодействия частиц (например, для флокулированной суспензии) можно применить выражение

$$F_{c,o} = F_c (1 - c)^{-6,875}. \quad (6.26)$$

Уравнение для низких концентраций:

$$F_{c,o} = F_c (1 + 6,875 c). \quad (6.27)$$

Коэффициент 6,875 принят на основе определенного расположения частиц относительно друг друга и предполагает, что окружающие частицы могут с равной вероятностью занять любые положения вокруг данной частицы.

Наиболее удовлетворительный теоретический подход к расчету скорости частиц в тормозящей суспензии был предложен Ричардсоном и Заки в виде двух моделей для осаждения сфер равного диаметра. В обеих моделях частицы расположены в центрах шестиугольников среды (см. рис. 6.3).

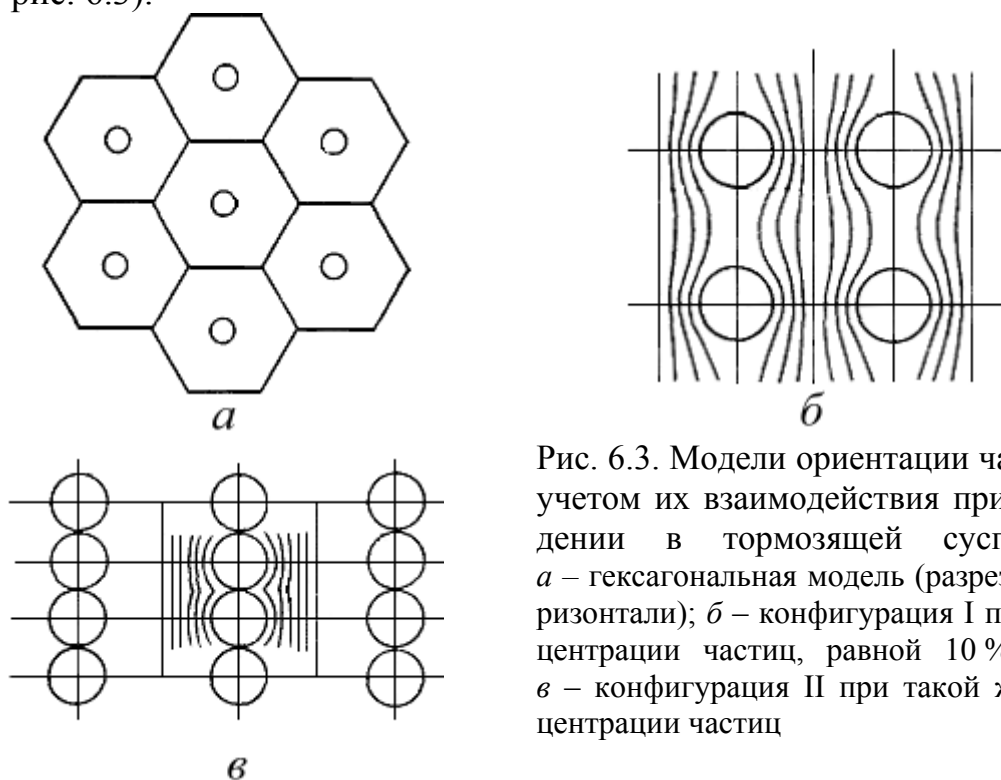


Рис. 6.3. Модели ориентации частиц с учетом их взаимодействия при осаждении в тормозящей суспензии: *a* – гексагональная модель (разрез по горизонтали); *б* – конфигурация I при концентрации частиц, равной 10 % (об.); *в* – конфигурация II при такой же концентрации частиц

В одном случае расстояния по вертикали между частицами такие же, что и по горизонтали (рис. 6.3, б), тогда как в другой модели частицы расположены горизонтальными рядами, примыкающими друг к другу (рис. 6.3, в), так, чтобы сопротивление потоку было минимальным. Модель, подразумевающая расположение частиц горизонтальными рядами (конфигурация II), блестяще согласуется с экспериментальными данными, полученными для частиц больших концентраций (более чем $c = 0,2$).

6.2.6. Осаждение частиц из турбулентного потока

В предыдущих разделах подразумевалось, что поток в газоходе, трубопроводе или газоочистительной установке имеет ламинарное течение, хотя на практике он часто может быть турбулентным. Турбулентную область можно подразделить:

- центральная область турбулентности, где важную роль играет диффузия энергии;
- область вблизи стенки с вязким течением, где образование и диффузия турбулентных потоков (как и вязкое течение) играют одинаково важную роль;
- переходная область, в которой энергия диффузии менее значительна, чем локальное изменение энергии турбулентности (буферная область).

Скорость осаждения частиц из турбулентного потока значительно выше, чем можно было бы ожидать из оценки гравитационных, термических или электростатических сил, броуновской диффузии. Общепринятая модель осаждения частиц из турбулентного потока основана на том, что частицы переносятся к кромке пограничного слоя турбулентным потоком, и затем проскакивают через ламинарный слой. Очень маленькие частицы, не обладающие достаточной инерцией для проскока к стенке, могут быть перенесены туда броуновской диффузией. Однако вклад этого механизма в скорость осаждения весьма незначителен при осаждении смеси частиц, где лишь небольшая фракция характеризуется субмикронными размерами.

В общем случае движение частицы в турбулентном потоке можно описать функциональной зависимостью:

$$f\left(\frac{N_0}{u_\tau c}, \frac{u_\tau d}{\nu}, \frac{\rho_c}{\rho}, cd^3, \frac{u_t}{u_\tau}, \frac{D_b}{\nu}\right) = 0 \quad (6.28)$$

где: N_0 – скорость осаждения потоком частиц; c – концентрация частиц (число частиц в единице объема); d – диаметр частиц; ρ_c и ρ – плотность частицы и среды, соответственно; ν – кинематическая вязкость среды; D_b коэффициент броуновской диффузии; u_t – конечная скорость частиц; u_τ – скорость скольжения, $u_\tau = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}$, τ_0 – давление скольжения у стенки. $\frac{N_0}{u_\tau c}$ – представля-

ет собой отношение скоростей переноса частиц вперед и вдоль стенки, $\frac{u_\tau d}{\nu}$ –

число Рейнольдса для частицы; $\frac{\rho_c}{\rho}$ – относительная плотность частиц по от-

ношению к среде, cd^3 – мера объема частиц; $\frac{u_t}{u_\tau}$ – отношение конечной ско-

рости частиц к скорости сдвига, характеризующее действие внешней силы, и

$\frac{D_b}{\nu} = \frac{1}{Sc}$ – отношение коэффициента броуновской диффузии к кинематиче-

ской вязкости среды (обратная величина числа Шмидта).

Если пренебречь силой тяжести или внешними силами и концентрационными эффектами, уравнение (6.28) упрощается до выражения:

$$f\left(\frac{N_o}{u_\tau c}, \frac{u_\tau d}{\nu}, \frac{\rho_v}{\rho}, \frac{D_B}{\nu}\right) = 0, \quad (6.29)$$

если пренебречь и броуновской диффузией:

$$f\left(\frac{N_o}{u_\tau c}, \frac{u_\tau d}{\nu}, \frac{\rho_v}{\rho}\right) = 0 \quad (6.30)$$

Если броуновская диффузия D_B , играет более важную роль, чем относительная плотность, то

$$f\left(\frac{N_o}{u_\tau c}, \frac{u_\tau d}{\nu}, \frac{D_B}{\nu}\right) = 0. \quad (6.31)$$

Экспериментальные данные для частиц размером от 0,5 до 50 мкм подчиняются уравнению:

$$\frac{N_o}{u_\tau c} = \frac{(S^*)^2}{1525} \quad (6.32)$$

где S^* – коэффициент, по смыслу соответствующий коэффициенту лобового сопротивления.

Для сферических частиц, движущихся в режиме Стокса:

$$S^* = 0,05 \cdot \left(\frac{u_\tau d}{\nu}\right) \cdot \left(\frac{\rho_c}{\rho}\right) \quad (6.33)$$

Подставляя это выражение в (6.32), получаем:

$$\frac{N_o}{u_\tau c} = 1,64 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{\rho_c}{\rho}\right)^2 \cdot \left(\frac{u_\tau d}{\nu}\right)^4 \quad (6.34)$$

Пример

Аэрозоль, состоящий из частиц радиусом 2,5 мкм, плотностью $2,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ (мелкодисперсный кварц), течет со скоростью 6 м/с ($u_\tau = 0,376 \text{ м/с}$) вдоль гладкой трубы диаметром 250 мм в потоке воздуха при 20°C (плотность $1,2 \text{ кг/м}^3$, кинематическая вязкость $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$). Определить скорость осаждения частиц $\frac{N_o}{c}$.

Решение

Число Рейнольдса $Re = u \cdot d / \nu = 10000$. Используя уравнения (6.34), находим: $\frac{N_o}{u_\tau c} = 1,86 \cdot 10^{-3}$. Таким образом, $\frac{N_o}{c} = 0,000104 \text{ м/с}$.

6.2.7. *Аэродинамическое сопротивление несферических частиц*

В то время как маленькие капли и частицы дыма, образующиеся в процессе конденсации паров, стремятся принять сферическую форму, частицы, образующиеся в процессе кристаллизации и дробления, обычно имеют другую форму. Поэтому уравнения, приведенные в предыдущих разделах для сферических частиц, должны быть модифицированы в случае их использования для несферических частиц. Более того, при расчетах следует учитывать не только форму частиц, но и их ориентацию и возможное ее изменение во время переноса частиц.

Поскольку расчеты газоочистительной установки связаны с аэродинамическим поведением частиц, наиболее полезные данные о размерах частиц могут быть получены для областей потока, с которыми обычно сталкиваются при работе установки, методами, основанными на аэродинамике, например седиментация или воздушная классификация. Размер частиц выражают через диаметр сферы с такими же параметрами аэродинамического сопротивления, как и у изучаемой частицы, и имеющий ту же плотность. Это так называемый *диаметр лобового сопротивления (эквивалент седиментационного диаметра)*, и он может быть заменен диаметром сферы в уравнениях аэродинамического сопротивления сферических частиц, приводившихся в предыдущих разделах.

Если диаметр лобового сопротивления неизвестен для области потока, требуемой для расчетов, или если размеры частиц не были определены каким-либо другим методом, например основанным на геометрии частиц (рассеивание, микроскопическое измерение размеров), то расчет сопротивления потоку становится затруднительным. Для его осуществления необходимо детальное изучение поведения несферических частиц в потоке.

Ориентация частиц зависит от области потока. Для области вязкого течения теоретически предсказано, что частицы с тремя взаимноперпендикулярными плоскостями симметрии будут сохранять свою первоначальную ориентацию, тогда как частицы с двумя плоскостями симметрии будут ориентироваться таким образом, чтобы линия пересечения плоскостей совпадала с направлением потока. В соответствии с этими предсказаниями было отмечено, что изометрические частицы (кубы, тетраэдры, октаэдры) и некоторые неизометрические частицы (цилиндры, параллелепипеды) сохраняют свою первоначальную ориентацию, в то время как круглые диски и треугольные пластины ориентируются по предпочтительному направлению. Было также отмечено, что споры *Bacilli subtilis*, представляющие собой удлиненные сфероиды длиной 1,38 мкм и диаметром 0,74 мкм, стремятся двигаться так, чтобы их главная ось совпала с направлением движения.

За областью вязкого течения ($Re > 0,05$) наблюдается стремление частиц ориентироваться по предпочтительному направлению, при котором наибольшая проекция площади перпендикулярна направлению движения. Предпочтительная ориентация была строго установлена для кубов и тетраэдров при $Re = 10$, а для частиц других форм – при $Re = 20$.

При значениях $Re = 70 \dots 300$ возникает неустойчивая ориентация частиц: одни из них качаются из стороны в сторону, другие – вращаются, третьи движутся по спирали (стержни вращаются вокруг своей оси, кубы и диски испытывают боковое скольжение; тетраэдры движутся по спирали).

Часто отмечается боковое скольжение и колебания частиц в виде дисков, что напоминает движение падающих листьев.

Наряду с ориентацией частиц, в уравнении аэродинамического сопротивления для сферических частиц необходимо ввести еще два коэффициента, если эти уравнения используются для несферических частиц. Это эквивалентный диаметру сферы линейный размер и поправочный коэффициент площади поверхности частицы, необходимый для уточнения поверхностного члена.

Введенный выше диаметр лобового сопротивления включает оба эти коэффициента и зависит от аэродинамического поведения частиц. В том случае, когда аэродинамическое сопротивление необходимо определить на основе геометрии частиц, каждый из этих коэффициентов должен оцениваться отдельно. Ниже приведены определения эквивалентных диаметров и коэффициентов формы:

- поверхностный диаметр d_S – диаметр сферы с такой же внешней поверхностью, что и поверхность частицы;
- объемный диаметр d_V – диаметр сферы того же объема, что и частица;
- диаметр по площади d_A – диаметр круга с такой же площадью, что и проекция площади частицы;
- диаметр лобового сопротивления d_e – диаметр сферы с таким же аэродинамическим сопротивлением, что и сопротивление частицы в потоке при одной и той же вязкости и одинаковой скорости;
- сферичность ψ – отношение площади поверхности сферы равного объема к реальной площади поверхности частицы;
- округлость χ – отношение длины окружности круга с площадью сечения, равной площади сечения неправильной частицы, к реальному периметру сечения неправильной частицы.

Для области вязкого течения диаметр лобового сопротивления может быть рассчитан теоретически для эллипсоидальных частиц. В каждом случае диаметр лобового сопротивления зависит от ориентации.

Для изометрических частиц – кубов, октаэдров, кубических октаэдров и тетраэдров – скорость частицы может быть найдена путем умножения скорости движения сферы с эквивалентным диаметром d_V на эмпирический поправочный коэффициент K , определяемый из выражения:

$$K = 0,843 \lg(\psi/0,0065), \quad (6.35)$$

где ψ – сферичность, равная d_V^2/d_S^2

Для неизометрических частиц – цилиндров, параллелепипедов и сфероидов – скорость частицы может быть найдена на основе коррелирующих кривых, из которых находят также поправочный коэффициент K . Он является функцией отношения объемного диаметра к поверхностному диаметру $\frac{d_V}{d_A}$, причем параметром является сферичность частицы. Вероятно, эти кривые применимы и при расчете частиц неправильной формы.

За областью вязкого течения, коэффициент лобового сопротивления может быть рассчитан из уравнения:

$$C_D = \frac{4(\rho_c - \rho)gd_V^3}{3\rho u^2 d_S^2} = \frac{4\psi(\rho_c - \rho)gd_V}{3\rho u^2}. \quad (6.36)$$

В области турбулентности ($Re < 2000$) уравнение

$$C_D = 5,31 - 4,88\psi \quad (6.37)$$

дает хорошие сравнения с экспериментальными данными.

6.3. Механизм пылеулавливания в гравитационных и инерционных уловителях

Разделительный эффект сухих механических пылеуловителей основан на следующем. Частица пыли в газовом потоке относительно свободна и может передвигаться в нем под воздействием какой-либо внешней силы. При этом взвешенная частица, имея значительно большую массу по сравнению с массой частицы газа, перемещается в направлении действия внешней силы. Сила тяжести заставляет частицы пыли передвигаться по вертикали сверху вниз, переводя их из верхних слоев газового потока в нижние. Сила инерции заставляет частицы пыли или жидкости двигаться в прежнем направлении при изменении направления движения газового потока.

Во всех этих случаях частицы могут вырваться из газового потока и достигнуть ограничивающей поверхности – стенки или дна аппарата, если величина механической силы достаточна для завершения передвижения частиц раньше, чем они будут унесены газовым потоком из аппарата.

Путем устройства препятствий у ограничивающей поверхности, предотвращающих вторичное подхватывание газом выделившихся частиц, достигается разделение и очистка газа.

Простейшим методом удаления твердых частиц из потока газа является их осаждение под действием силы тяжести. Для грубых частиц, размером более 70 мкм, особенно, если они отличаются абразивным действием, предпочтительным методом удаления является осаждение в пылеосадительных камерах, что объясняется незначительным падением давления в установке, а также большим межремонтным сроком ее эксплуатации.

Действие инерционных уловителей основано на резком изменении направления движения газового потока. Частицы, вследствие момента инерции, которым они обладают, сохраняют первоначальное направление движения и попадают в сборный бункер, в то время как газовый поток, освобожденный от крупных частиц, выходит из уловителя. Инерционные уловители несколько сложнее по конструкции, чем простые пылеосадительные устройства, но их преимуществами являются меньшие размеры осадительных камер, а также тот факт, что они могут улавливать с достаточной эффективностью частицы размером до 20 мкм.

6.3.1. Пылеосадительные камеры

В пылеосадительных камерах газовый поток замедляется до такой степени, чтобы частицы успели осесть. Теоретически большая осадительная камера была бы достаточна для удаления из газа даже очень маленьких частиц, однако принятые на практике размеры камеры ограничивают их применимость: в них улавливаются только грубые частицы.

В горизонтальных камерах (рис. 6.4) средняя скорость газового потока v (м/с) должна быть такой, чтобы обеспечить ламинарное течение газов через камеру

$$v = Q / (B \cdot H), \quad (6.38)$$

где Q – расход газового потока, м³/с; H и B – высота и ширина камеры, м.

Время пребывания (t , с) газа в камере зависит от длины камеры (L , м):

$$t = L / v = LBH / Q = V / Q, \quad (6.39)$$

где V – объем камеры.

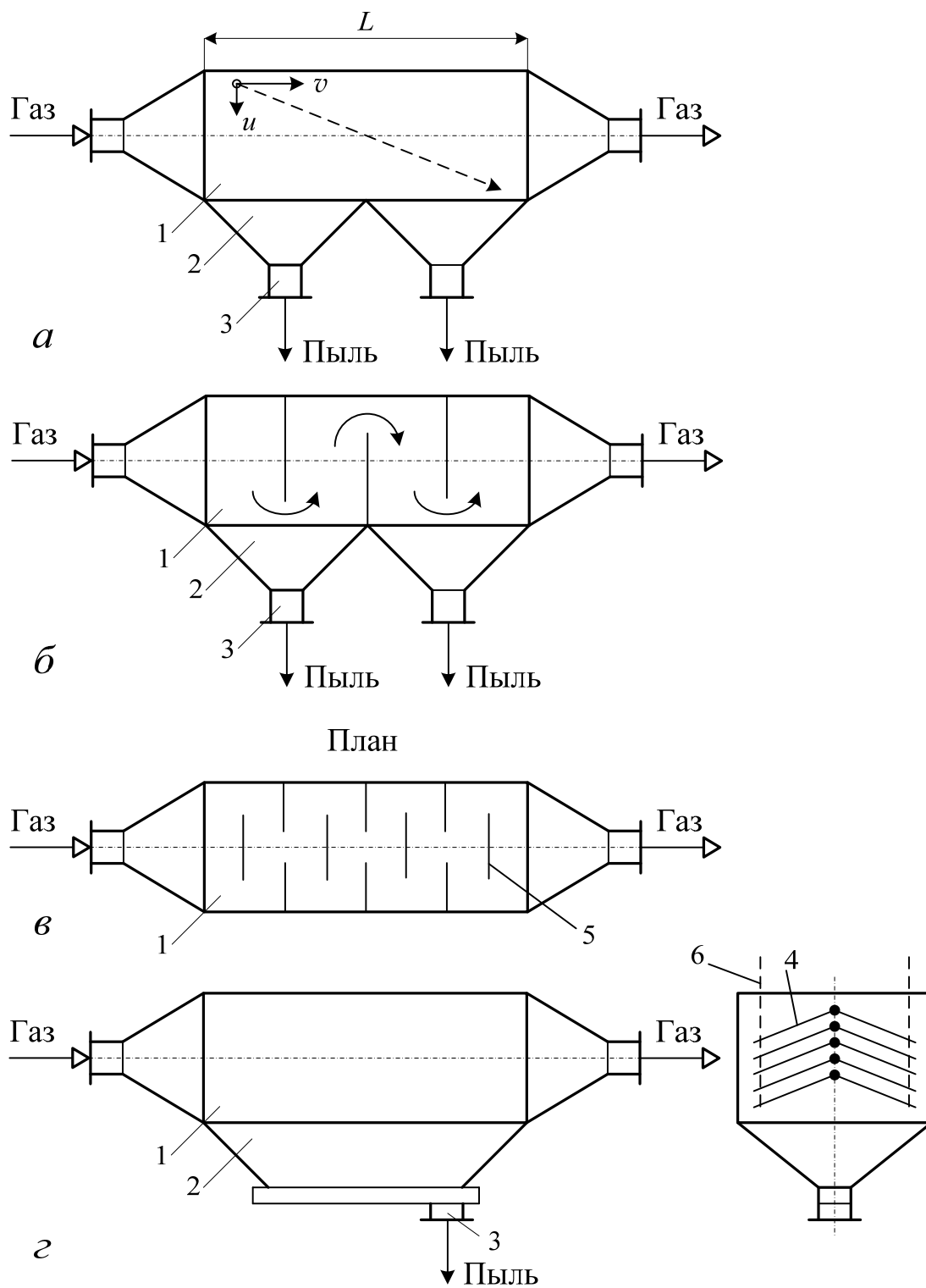


Рис. 6.4. Основные конструкции пылеосадительных камер:
а – простая камера, *б* – камера с перегородками, *в* – лабиринтная камера с поперечными перегородками, *г* – полочная камера; 1 – корпус камеры, 2 – бункер, 3 – штуцер для удаления пыли, 4 – полки, 5 – перегородки, 6 – тросы

Если частица какого-либо материала размером d опускается на высоту h (м) за t (с), то отношение $\frac{h}{H}$ представляет собой долю частиц этих размеров, оседающих в камере.

Фракционная степень очистки:

$$\eta_d = \frac{h}{H}. \quad (6.40)$$

Если $h \geq H$, то все частицы этих размеров и более крупные, будут уловлены.

Значение h можно определить, как произведение средней скорости оседания частиц u_m и времени пребывания t

$$h = u_m t. \quad (6.41)$$

Если частицы настолько малы, что их конечная скорость u_t достигается за промежуток времени, намного меньший времени пребывания, конечная скорость может быть приравнена к средней скорости u_m . Если размеры частиц не позволяют сделать это допущение, то расстояние, пройденное частицами, должно быть рассчитано в две стадии. Вначале находят пройденное расстояние и время, необходимое для достижения частицей скорости, равной 99 % конечной (см. уравнение 6.11 и 6.12), а затем рассчитывают расстояние, пройденное за оставшуюся часть времени пребывания. Если за время пребывания газового потока в камере конечная скорость не достигается, необходимо использовать уравнение в интегральной форме с пределами интегрирования от 0 до t .

Конечная скорость оседания может быть найдена по уравнениям (6.5)–(6.8). Для общего случая (см уравнение 6.5):

$$u_t = \sqrt{\frac{2G}{A\rho C_D}}.$$

Для частиц размером менее 76 мкм удовлетворительное приближенное значение конечной скорости оседания можно получить на основе закона Стокса. Для сферической частицы, движущейся в области вязкого обтекания, уравнение (6.5) переходит в

$$u_t = \frac{G}{3\pi d\mu}.$$

Если внешней силой, действующей на частицу, является сила тяготения, то

$$u_t = \frac{d^2(\rho_s - \rho)g}{18\mu}.$$

Для более крупных частиц необходимо применять общее уравнение

$$u_t = \sqrt{\frac{4d(\rho_q - \rho)g}{3\rho C_D}}$$

с соответствующим коэффициентом лобового сопротивления C_D . Скорости оседания единичных сферических частиц, как экспериментальные, так и рассчитанные на основе закона Стокса, приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Скорости оседания сферических частиц плотностью 1000 кг/м^3
в воздухе (температура $20 \text{ }^\circ\text{C}$, давление 100 кПа)

Диаметр частиц, мкм	Скорость оседания, м/с	
	эксперимент	расчет по закону Стокса
0,1	$8,7 \cdot 10^{-7}$	$8,71 \cdot 10^{-7}$
0,2	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$2,27 \cdot 10^{-6}$
0,4	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$6,85 \cdot 10^{-6}$
1,0	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$3,49 \cdot 10^{-5}$
2	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$
4	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$
10	$3,06 \cdot 10^{-3}$	$3,06 \cdot 10^{-3}$
20	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
40	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
100	$2,46 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$
400	1,57	4,83
1000 = 1 мм	3,82	30,50

В тех случаях, когда закон Стокса применим для расчета конечной скорости, размер частиц, которые будут полностью удаляться в камере, может быть найден из уравнения

$$d_{\min} = \sqrt{\frac{18HU\rho}{(\rho_q - \rho)gL}} = \sqrt{\frac{18Q\mu}{(\rho_q - \rho)gBL}} \quad (6.42)$$

Фактор, который необходимо учитывать при расчете и выборе размеров пылесадительной камеры, является скорость газового потока. Она должна быть ниже скорости увлечения или «подхвата» осевшей пыли. Как правило, считают, что для большинства материалов следует сохранять скорость потока менее 3 м/с . Однако некоторые материалы (например, крахмал или сажа), подхватываются потоком при меньших скоростях, тогда как для тяжелых частиц, образующих агломераты в виде крупных комков, допустимы гораздо более высокие скорости.

6.3.2. Инерционные пылеуловители

Действие аппаратов данной группы основано на резком изменении направления газового потока, которое достигается путем устройства перегородок, заставляющих газ изменять направление на 90 или 180°, или при применении насадки, в которой газ многократно меняет направление своего движения. При этом частицы пыли или капельки жидкости, сохраняя по инерции первоначальное направление своего движения, удаляются из газового потока.

Газ поступает в аппараты данного типа со скоростью 5...15 м/сек, поэтому они отличаются большим сопротивлением, чем пылесадительные камеры, и меньшими габаритами. Степень очистки газа в них выше, особенно при брызгоулавливании, потому что возможность уноса выделившихся из газа частиц, прилипающих к стенке или насадке аппарата, невелика.

На рис. 6.5 изображены различные типы инерционных пыле- и брызгоуловителей, в которых:

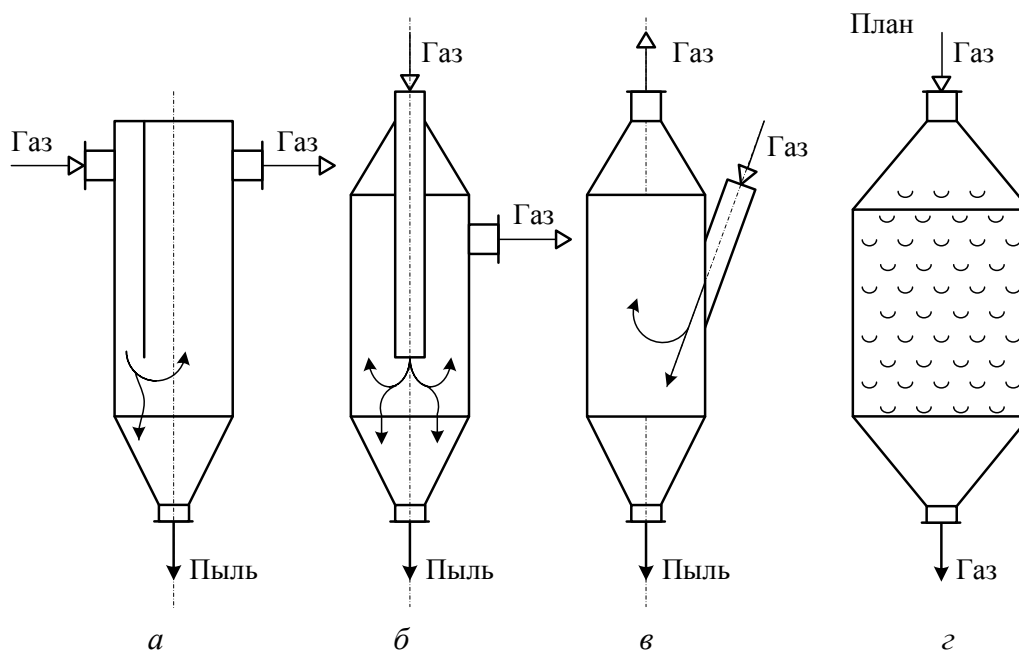


Рис. 6.5. Типы инерционных пыле- и брызгоуловителей с различными способами подачи газового потока: а – с помощью перегородки; б – через центральную трубу, в – через боковую трубу; г – с помощью пылеуловительных элементов, расположенных в шахматном порядке

а) газовый поток огибает плоскую перегородку, меняя направление на 180°; б) и в) газовый поток вводится в аппарат в направлении сверху вниз по центральной или по наклонной трубе, опускающейся в аппарат, причем получившийся газовый фонтан расширяется и меняет направление на 180°; г) газовый поток многократно меняет направление движения, огибая расположенные в шахматном порядке пылеуловительные

элементы (прямоугольный короб, труба со щелью, полутруба, подвешенные цепи, ленты, тросы и т. п.), захватывающие частицы пыли из газового потока и выводящие их в пылевой сборник.

Пример

В производстве абразивных кругов используются порошки корунда следующего фракционного состава: 5 ± 1 ; 10 ± 2 ; 20 ± 3 ; 40 ± 5 ; 60 ± 7 мкм. Рассчитайте основные размеры осадительной камеры для улавливания частиц корунда размером 60 ± 7 мкм из отходящего газа установки измельчения. Объемный расход газа $8,5 \text{ м}^3/\text{с}$. Плотность корунда $3500 \text{ кг}/\text{м}^3$, вязкость отходящего газа $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$. В поступающем на очистку газе содержатся частицы $2\dots 100$ мкм.

Решение

Примем скорость газового потока в пылесадительной камере равной $v_r = 1 \text{ м}/\text{с}$. Площадь поперечного сечения осадительной камеры $S = Q/v_r = 8,5/1 = 8,5 \text{ м}^2$. Примем высоту камеры $H = 1,5 \text{ м}$. Ширина осадительной камеры $B = 8,5/1,5 = 5,67 \text{ м}$.

Скорость оседания частиц корунда диаметром $60+7 = 67 \text{ мкм}$

$$u_{t,67} = \frac{d^2(\rho_{\text{ч}} - \rho)g}{18\mu} = \frac{(67 \cdot 10^{-6})^2 \cdot (3500 - 1,2) \cdot 9,8}{18 \cdot 18,2 \cdot 10^{-6}} = 0,47 \text{ м}/\text{с}.$$

Скорость оседания частиц корунда диаметром $60-7 = 53 \text{ мкм}$

$$u_{t,53} = \frac{(53 \cdot 10^{-6})^2 \cdot (3500 - 1,2) \cdot 9,8}{18 \cdot 18,2 \cdot 10^{-6}} = 0,294 \text{ м}/\text{с}.$$

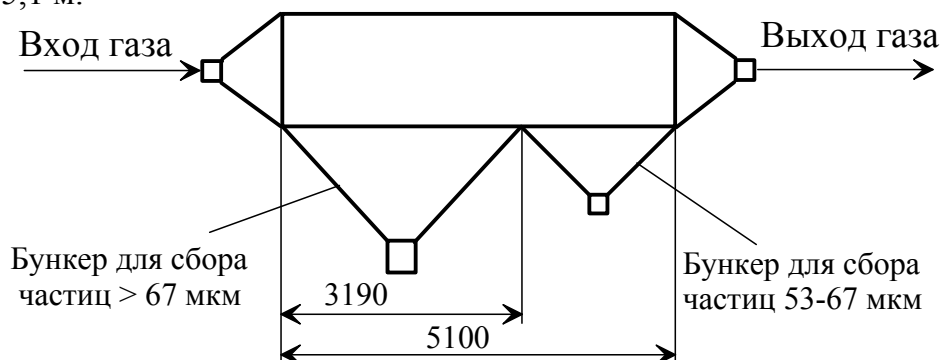
Время, необходимое для полного оседания частиц размером 67 мкм

$$t_{67} = \frac{1,5}{0,47} = 3,19 \text{ с}.$$

Время, необходимое для полного оседания частиц размером 53 мкм

$$t_{53} = \frac{1,5}{0,294} = 5,1 \text{ с}.$$

Расположение бункера для сбора частиц корунда размером $60\pm 7 \text{ мкм}$ (от начала осадительной камеры): начало бункера $3,19 \cdot 1 = 3,19 \text{ м}$; конец бункера $5,1 \cdot 1 = 5,1 \text{ м}$.



Задание к разделу 6.3

1. Из отходящих доменных газов необходимо удалять золу (плотность 2000 кг/м^3), расход газа $15,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 350°C . Начальный сбор крупнозернистой окалины размером более 100 мкм производят в осадительной камере. Рассчитайте размеры осадительной камеры. Динамическая вязкость воздуха при 350°C – $30,9 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$.

2. Используя закон Стокса определите степень очистки отходящего газа от частиц $d_{\text{ч}} = 100 \text{ мкм}$ для процесса улавливания летучей золы в осадительной камере шириной 6 м , высотой 5 м и длиной 9 м . Плотность золы 2000 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $32,8 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; объемный расход газа $23,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 400°C .

3. Используя закон Стокса определите степень очистки отходящего газа от частиц $d_{\text{ч}} = 20 \text{ мкм}$ для процесса улавливания летучей золы в осадительной камере шириной 6 м , высотой 5 м и длиной 9 м . Плотность золы 2000 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $32,8 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; объемный расход газа $23,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 400°C .

4. Используя закон Стокса определите степень очистки отходящего газа от частиц $d_{\text{ч}} = 30 \text{ мкм}$ для процесса улавливания летучей золы в осадительной камере шириной 6 м , высотой 5 м и длиной 9 м . Плотность золы 2000 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $32,8 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; объемный расход газа $23,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 400°C .

5. Используя закон Стокса определите степень очистки отходящего газа от частиц $d_{\text{ч}} = 50 \text{ мкм}$ для процесса улавливания летучей золы в осадительной камере шириной 6 м , высотой 5 м и длиной 9 м . Плотность золы 2000 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $32,8 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; объемный расход газа $23,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 400°C .

6. Используя закон Стокса определите степень очистки отходящего газа от частиц $d_{\text{ч}} = 70 \text{ мкм}$ для процесса улавливания летучей золы в осадительной камере шириной 6 м , высотой 5 м и длиной 9 м . Плотность золы 2000 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $32,8 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; объемный расход газа $23,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 400°C .

7. Используя закон Стокса определите степень очистки отходящего газа от частиц $d_{\text{ч}} = 70 \text{ мкм}$ для процесса улавливания частиц оксида железа в осадительной камере шириной 6 м , высотой 5 м и длиной 9 м .

Плотность оксида железа 4500 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $32,8 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; объемный расход газа $23,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 400°C .

8. Используя закон Стокса определите степень очистки отходящего газа от частиц $d_{\text{ч}} = 20 \text{ мкм}$ для процесса улавливания частиц оксида железа в осадительной камере шириной 6 м , высотой 5 м и длиной 9 м . Плотность оксида железа 4500 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $32,8 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; объемный расход газа $23,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 400°C .

9. Используя закон Стокса определите степень очистки отходящего газа от частиц $d_{\text{ч}} = 30 \text{ мкм}$ для процесса улавливания частиц оксида железа в осадительной камере шириной 6 м , высотой 5 м и длиной 9 м . Плотность оксида железа 4500 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $32,8 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; объемный расход газа $23,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 400°C .

10. Используя закон Стокса определите степень очистки отходящего газа от частиц $d_{\text{ч}} = 50 \text{ мкм}$ для процесса улавливания частиц оксида железа в осадительной камере шириной 6 м , высотой 5 м и длиной 9 м . Плотность оксида железа 4500 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $32,8 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; объемный расход газа $23,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 400°C .

11. Используя закон Стокса определите степень очистки отходящего газа от частиц $d_{\text{ч}} = 100 \text{ мкм}$ для процесса улавливания частиц оксида железа в осадительной камере шириной 6 м , высотой 5 м и длиной 9 м . Плотность оксида железа 4500 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $32,8 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; объемный расход газа $23,5 \text{ м}^3/\text{с}$ при 400°C .

12. В производстве абразивных кругов используются порошки корунда следующего фракционного состава: 5 ± 1 ; 10 ± 2 ; 20 ± 3 ; 40 ± 5 ; $60\pm 7 \text{ мкм}$. Рассчитайте основные размеры осадительной камеры для улавливания частиц корунда размером $40\pm 5 \text{ мкм}$ из отходящего газа установки измельчения. Объемный расход газа $8,5 \text{ м}^3/\text{с}$. Плотность корунда 3500 кг/м^3 , вязкость отходящего газа $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$. В поступающем на очистку газе содержатся частицы $2 \dots 100 \text{ мкм}$.

13. Рассчитать длину отстойника прямоугольного типа для непрерывного осаждения твердых частиц эквивалентным диаметром 50 мкм из водной суспензии. Концентрация частиц в растворе составляет $0,008 \text{ масс. дол.}$, в осадке $0,05 \text{ масс. дол.}$ и в осветленной жидкости $0,0001 \text{ масс. дол.}$. Количество отработанной суспензии $200 \text{ м}^3/\text{ч}$. Плотность воды 998 кг/м^3 ; вязкость воды $0,001 \text{ Па}\cdot\text{с}$; плотность твердых частиц 2240 кг/м^3 . Высота отстойника 3 м ; ширина 3 м .

14. Рассчитать диаметр отстойника цилиндрического типа для непрерывного осаждения твердых частиц эквивалентным диаметром 50 мкм из водной суспензии. Концентрация частиц в растворе составляет 0,008 масс. дол., в осадке 0,05 масс. дол. и в осветленной жидкости 0,0001 масс. дол. Количество отработанной суспензии 200 м³/ч. Плотность воды 998 кг/м³; вязкость воды 0,001 Па·с; плотность твердых частиц 2240 кг/м³. Высота отстойника 3 м.

15. Рассчитать диаметр отстойника цилиндрического типа для непрерывного осаждения твердых частиц эквивалентным диаметром 30 мкм из водной суспензии. Концентрация частиц в растворе составляет 0,008 масс. дол., в осадке 0,05 масс. дол. и в осветленной жидкости 0,0001 масс. дол. Количество отработанной суспензии 180 м³/ч. Плотность воды 998 кг/м³; вязкость воды 0,001 Па·с; плотность твердых частиц 2240 кг/м³. Высота отстойника 3 м.

16. Из отходящих газов необходимо удалить частицы корунда (плотность 3500 кг/м³), расход газа 15,5 м³/с. Начальный сбор крупнозернистой пыли размером более 100 мкм производят в осадительной камере. Рассчитайте размеры осадительной камеры. Динамическая вязкость воздуха – 18,2 мкПа·с.

17. Из отходящих газов необходимо удалить частицы оксида железа (плотность 4500 кг/м³), расход газа 20 м³/с. Начальный сбор крупнозернистой пыли размером более 100 мкм производят в осадительной камере. Рассчитайте размеры осадительной камеры. Динамическая вязкость воздуха – 18,2 мкПа·с.

18. Рассчитать длину отстойника прямоугольного типа для непрерывного осаждения твердых частиц эквивалентным диаметром 36 мкм из водной суспензии. Концентрация частиц в растворе составляет 0,008 масс. дол., в осадке 0,05 масс. дол. и в осветленной жидкости 0,0001 масс. дол. Количество отработанной суспензии 180 м³/ч. Плотность воды 998 кг/м³; вязкость воды 0,001 Па·с; плотность твердых частиц 2240 кг/м³. Высота отстойника 3 м; ширина 3 м.

19. В производстве абразивных кругов используются порошки корунда следующего фракционного состава: 10±2; 20±3; 40±5; 60±7; 80±13 мкм. Рассчитайте основные размеры осадительной камеры для улавливания частиц корунда размером 60±7 и 80±13 мкм из отходящего газа установки измельчения. Объемный расход газа 8,5 м³/с. Плотность корунда 3500 кг/м³, вязкость отходящего газа 18,2 мкПа·с. В поступающем на очистку газе содержатся частицы 2...120 мкм.

6.4. Центробежные пылеуловители

Пылеуловительные системы, в которых твердые частицы удаляются из закрученного газового потока под действием центробежных сил, называются циклонами. Это наиболее распространенный в промышленности тип обеспыливающего оборудования. Они просты по конструкции и обычно не имеют движущихся частей. Поскольку они могут изготавливаться из разнообразных материалов, в частности из огнеупорных и коррозионностойких, то не существует температурных ограничений для их применения, и эксплуатационные расходы могут быть сведены к минимуму.

Центробежная сила, действующая на частицы во вращающемся газовом потоке, намного больше, чем гравитационная, поэтому циклоны являются эффективными для удаления частиц гораздо меньших размеров, чем в случае пылеосадительных камер, и при одинаковых объемах газов размеры циклонов значительно меньше. С другой стороны, перепад давления в циклонах больше, а расход энергии гораздо выше.

Циклоны отличаются от инерционных уловителей тем, что в циклоне осуществляется многовитковое вращение потока. Пылеосадительные камеры и инерционные пылеуловители используются (за исключением редких случаев) для удаления крупной пыли – размером более 76 мкм, в то время как промышленные циклоны эффективны для улавливания частиц до 10 мкм (при плотности, равной 1 г/см³) и могут применяться для улавливания еще более мелких частиц при внесении некоторых конструктивных изменений.

Вращательное движение придается газовому потоку различными способами; в соответствии с этим классифицируют и циклоны. Газы могут проходить через криволинейные направляющие лопатки в газоходе; такие устройства называются прямоточными циклонами, или вихревыми воздухоочистителями; в другом случае вращение создается специальными вентиляторами. В наиболее распространенных противоточных циклонах газы поступают по касательной в верхнюю цилиндрическую секцию, в центре которой расположена выхлопная труба, причем вход в выхлопную трубу находится ниже входа запыленного газа. Нижняя, коническая секция циклона соединена с пылесборником. Газы опускаются по спирали к вершине конуса и затем поднимаются через выходное отверстие.

6.4.1. Разделение частиц во вращающемся потоке

Простейшая система в циклонах представляет собой движение частицы в спиральном газовом потоке. Если газовый поток, содержащий частицу, движется по окружности (рис. 6.6) и предполагается, что тангенциальная скорость частицы равна скорости потока, то центробежная

сила, действующая на частицу F , т. е. сила, перпендикулярная к касательной к дуге, рассчитывается по уравнению

$$F = m \frac{u_{\tau}^2}{R}, \quad (6.43)$$

где m – масса частицы; u_{τ} – тангенциальная составляющая скорости газового потока; R – радиус окружности.

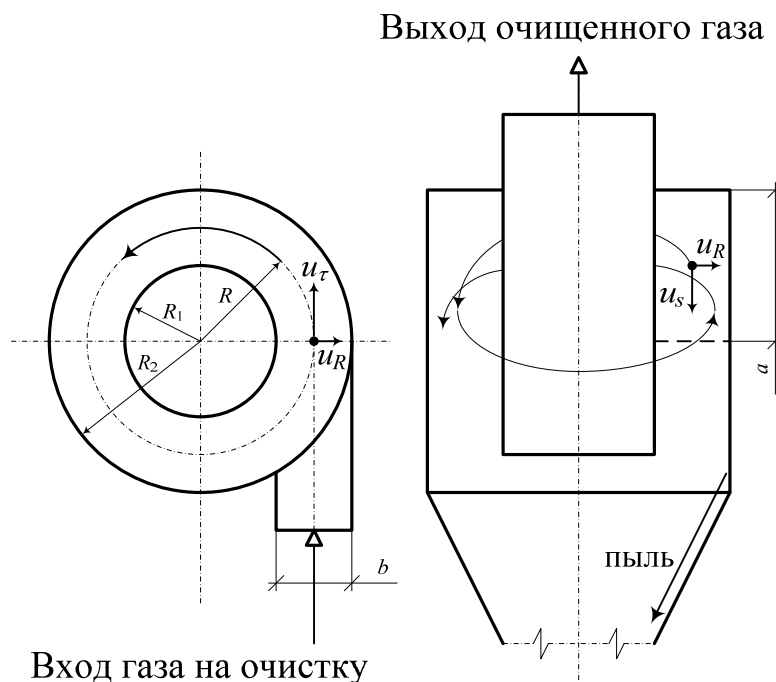


Рис. 6.6. Разложение скорости частицы в спиральном газовом потоке

Если газ движется по спирали вдоль стенок цилиндра (система, обычно наблюдаемая в прямоточном циклоне), частицы будут двигаться наружу, так как они увлекаются газовым потоком и их движение будет представлять собой расширяющуюся пространственную спираль. Скорость частицы в этом случае может быть разложена на три компонента: тангенциальная скорость u_{τ} , направленная по касательной к спирали и перпендикулярная оси; скорость радиального дрейфа u_R , перпендикулярная тангенциальной компоненте и оси; и осевая скорость u_s , направленная по оси газовой спирали.

6.4.2. Прогнозирование эксплуатационных качеств циклона

Первая попытка оценить критические размеры частиц была предпринята Роси, Раммлером и Интельманом в 1932 г. (Rosih P., Rammler E., Intelmann W. // Zeit Ver. Deut. Ing. – 1932. – Vol. 76. – S. 433). Основное допущение, сделанное ими, состояло в том, что для улавливания частица должна достичь стенки циклона при движении поперек газовой

го потока, сохраняющего свою форму после входа в циклон. К другим предположениям относятся следующие: частицы не взаимодействуют друг с другом; вероятность срыва и уноса частицы после того, как она достигла стенки, очень мала; движение частицы по отношению к газовому потоку может описываться законом Стокса; можно пренебречь эффектами подъемной силы, циклоны в разрезе имеют форму цилиндра диаметром D и сечением входа $a \times b$, а также тангенциальная скорость частиц постоянна и не зависит от их местонахождения.

Критический размер частицы икр может быть найден следующим путем. Если газовый поток, имеющий на входе в циклон скорость u_τ , сохраняет эту скорость и вращается N раз внутри циклона диаметром D , то длина эффективной траектории газового потока составит πDN . Критический размер частиц можно определить как размер частицы, проходящей путь b (ширина входного патрубка) за время пребывания газового потока в циклоне. Время пребывания определяется как отношение длины траектории к скорости потока $\pi DN/u_\tau$. Силой, движущей частицу к стенке, является центробежная сила

$$F = m \frac{u_\tau^2}{R} = \frac{\pi d_{\text{кр}}^3 \rho_{\text{ч}} u_\tau^2}{6R} \quad (6.44)$$

Соппротивление среды описывается законом Стокса

$$F = \frac{1}{2} C_D \cdot A \cdot \rho \cdot u_R^2 = 3\pi \cdot \mu \cdot d_{\text{кр}} \cdot u_R \quad (6.45)$$

При равенстве сил получим $\frac{\pi d_{\text{кр}}^3 \rho_{\text{ч}} u_\tau^2}{6R} = 3\pi \mu d_{\text{кр}} u_R$.

Если принять следующее: среднее расстояние частицы на входе от оси циклона $R = D/2 - b/2$; скорость движения частицы к стенке аппарата $u_R = b/t = \frac{b}{\pi DN/u_\tau} = u_\tau \cdot \frac{b}{\pi DN} = \frac{b \cdot Q}{V}$; тангенциальная составляющая скорости газового потока $u_\tau = \frac{Q}{S} = \frac{Q}{a \cdot b}$, то

$$d_{\text{кр}} = \sqrt{\frac{18\mu u_R R}{\rho_{\text{ч}} u_\tau^2}} = \sqrt{\frac{18\mu}{\pi \rho_{\text{ч}} u_\tau} \cdot \frac{b}{2N} \cdot \left(1 - \frac{b}{D}\right)} = \sqrt{\frac{9\mu}{\rho_{\text{ч}}} \cdot \frac{b \cdot S}{Q} \cdot (D - b)}, \quad (6.46)$$

где t – время пребывания газового потока $t = V/Q$; Q – расход газа в единицу времени; V – объем циклона; N – число витков, $N = t \cdot u_\tau / (\pi \cdot D)$; S – площадь поперечного сечения входного патрубка, $S = a \times b$.

Эти расчеты критического диаметра могут привести к определению всей кривой фракционной эффективности путем оценки пути, который

пройдет какая-либо частица за заданное время. Так, d_{50} (50 % частиц удерживается) может быть найден при применении в расчетах расстояния, равного половине длины входного канала. Частицы, которые могут пройти это расстояние, будут уловлены, тогда как остальные проскочат через циклон.

Эксплуатационные качества циклона, работающего в условиях, отличающихся от тех, для которых известны экспериментальные данные по фракционной эффективности, могут быть предсказаны на основании этих данных путем сопоставления с экспериментальными данными:

1) при изменении плотности пыли размер частиц новой пыли, которые будут улавливаться с той же эффективностью, что и частицы определенного размера экспериментальной (аналитической пыли), может быть найден путем умножения размера частицы экспериментальной пыли на

$$\sqrt{\frac{\text{плотность экспериментальной пыли}}{\text{плотность новой пыли}}};$$

2) при изменении объемной скорости газового потока, проходящего через циклон, размер частиц при новом расходе, которые будут улавливаться с той же эффективностью, что и частицы определенного размера при экспериментальном расходе, может быть рассчитан путем умножения размера частицы экспериментальной пыли на

$$\sqrt{\frac{\text{экспериментальный расход}}{\text{новый расход}}};$$

3) при изменении вязкости газа (например, при изменении температуры газа), размер частиц при равной эффективности может быть рассчитан путем умножения размера частицы экспериментальной пыли на

$$\sqrt{\frac{\text{новая вязкость}}{\text{экспериментальная вязкость}}};$$

4) при изменении диаметра циклона, но при сохранении геометрического подобия с экспериментальным циклоном размер частиц для равной эффективности может быть рассчитан путем умножения размера частиц экспериментального циклона на

$$\sqrt{\frac{\text{диаметр новой модели}}{\text{диаметр экспериментальной модели}}}.$$

Пример

Рассчитайте время, необходимое для прохождения сферической частицы ($d_{\text{ч}} = 20$ мкм) расстояния от оси ввода газа в циклон до стенки аппарата. Диаметр циклона 0,6 м; плотность частицы – 2000 кг/м³; расход газа – 2,0 м³/с; вяз-

кость газа – 18,2 мкПа·с; входной патрубок в циклон имеет размеры: ширина – 150 мм, высота – 300 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

Решение

Время, необходимое для прохождения сферической частицы расстояния от оси ввода газа в циклон до стенки аппарата определяется как отношение этого расстояния к радиальной скорости дрейфа частицы. Силой, движущей частицу к стенке, является центробежная сила

$$F = m \frac{u_{\tau}^2}{R} = \frac{\pi d_{\text{ч}}^3 \rho_{\text{ч}} u_{\tau}^2}{6R}.$$

Сопротивление среды описывается законом Стокса

$$F = \frac{1}{2} C_D \cdot A \cdot \rho \cdot u_R^2 = 3\pi \cdot \mu \cdot d_{\text{ч}} \cdot u_R.$$

При равенстве сил получим $\frac{\pi d_{\text{кр}}^3 \rho_{\text{ч}} u_{\tau}^2}{6R} = 3\pi \mu d_{\text{кр}} u_R$. Откуда

$$u_R = \frac{d_{\text{ч}}^2 \rho_{\text{ч}} u_{\tau}^2}{18\mu R}.$$

Расстояние от оси ввода газа в циклон до стенки аппарата $l = b/2 = 0,15/2 = 0,075$ м. Средний радиус, по которому движется частица $R = D/2 - b/4 = 0,6/2 - 0,15/4 = 0,2625$ м. Тангенциальная составляющая скорости частицы – $u_{\tau} = Q/S_{\text{патр.}} = 2/(0,15 \cdot 0,3) = 44,44$ м/с; радиальная составляющая

$$u_R = \frac{d_{\text{ч}}^2 \rho_{\text{ч}} u_{\tau}^2}{18\mu R} = \frac{(20 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 2000 \cdot 44,44^2}{18 \cdot 18,2 \cdot 10^{-6} \cdot 0,2625} = 18,38 \text{ м/с}.$$

Время, необходимое для прохождения сферической частицы расстояния от оси ввода газа в циклон до стенки аппарата $\tau = l/u_R = 0,075/18,38 = 0,004$ с.

Задания к разделу 6.4

1. Рассчитайте силу, действующую на сферическую частицу $d_{\text{ч}} = 20$ мкм, в циклоне $D = 0,8$ м. Плотность частицы – 2000 кг/м³; расход газа – 5,0 м³/с; вязкость газа – 18,2 мкПа·с; входной патрубок в циклон имеет размеры: ширина – 200 мм, высота – 400 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

2. Рассчитайте силу, действующую на сферическую частицу $d_{\text{ч}} = 50$ мкм, в циклоне $D = 0,8$ м. Плотность частицы – 2000 кг/м³; расход газа – 5,0 м³/с; вязкость газа – 18,2 мкПа·с; входной патрубок в циклон имеет размеры: ширина – 200 мм, высота – 400 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

3. Рассчитайте силу, действующую на сферическую частицу $d_{\text{ч}} = 20$ мкм, в циклоне $D = 0,8$ м. Плотность частицы – 2000 кг/м^3 ; расход газа – $2,0 \text{ м}^3/\text{с}$; вязкость газа – $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; входной патрубок в циклон имеет размеры: ширина – 200 мм, высота – 400 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

4. Рассчитайте силу, действующую на сферическую частицу $d_{\text{ч}} = 20$ мкм, в циклоне $D = 0,6$ м. Плотность частицы – 2000 кг/м^3 ; расход газа – $2,0 \text{ м}^3/\text{с}$; вязкость газа – $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; входной патрубок в циклон имеет размеры: ширина – 150 мм, высота – 300 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

5. Рассчитайте силу, действующую на сферическую частицу $d_{\text{ч}} = 20$ мкм, в циклоне $D = 0,8$ м. Плотность частицы – 3000 кг/м^3 ; расход газа – $5,0 \text{ м}^3/\text{с}$; вязкость газа – $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; входной патрубок в циклон имеет размеры: ширина – 200 мм, высота – 400 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

6. Рассчитайте время, необходимое для прохождения сферической частицы ($d_{\text{ч}} = 20$ мкм) расстояния от оси ввода газа в циклон до стенки аппарата. Циклон $D = 0,8$ м; плотность частицы – 2000 кг/м^3 ; расход газа – $5,0 \text{ м}^3/\text{с}$; вязкость газа – $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; входной патрубок в циклон имеет размеры: ширина – 200 мм, высота – 400 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

7. Рассчитайте время, необходимое для прохождения сферической частицы ($d_{\text{ч}} = 50$ мкм) расстояния от оси ввода газа в циклон до стенки аппарата. Циклон $D = 0,8$ м; плотность частицы – 2000 кг/м^3 ; расход газа – $5,0 \text{ м}^3/\text{с}$; вязкость газа – $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; входной патрубок в циклон имеет размеры: ширина – 200 мм, высота – 400 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

8. Рассчитайте время, необходимое для прохождения сферической частицы ($d_{\text{ч}} = 20$ мкм) расстояния от оси ввода газа в циклон до стенки аппарата. Циклон $D = 0,8$ м; плотность частицы – 2000 кг/м^3 ; расход газа – $2,0 \text{ м}^3/\text{с}$; вязкость газа – $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; входной патрубок в циклон имеет размеры: ширина – 200 мм, высота – 400 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

9. Рассчитайте время, необходимое для прохождения сферической частицы ($d_{\text{ч}} = 20$ мкм) расстояния от оси ввода газа в циклон до стенки ап-

парата. Циклон $D = 0,8$ м; плотность частицы – 3000 кг/м^3 ; расход газа – $5,0 \text{ м}^3/\text{с}$; вязкость газа – $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; входной патрубок в циклон имеет размеры: ширина – 200 мм, высота – 400 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

10. Рассчитайте время, необходимое для прохождения сферической частицы ($d_{\text{ч}} = 20$ мкм) расстояния от оси ввода газа в циклон до стенки аппарата. Циклон $D = 0,8$ м; плотность частицы – 2000 кг/м^3 ; расход газа – $5,0 \text{ м}^3/\text{с}$; вязкость газа – $18,2 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$; входной патрубок в циклон имеет размеры: ширина – 200 мм, высота – 400 мм; ввод газа в циклон осуществляется по касательной.

11. Рассчитайте критический размер частиц (размер частицы, проходящий путь b (ширина входного патрубка) за время пребывания газового потока в циклоне) для газового циклона при следующих условиях:

Циклон	диаметр, м	0,9;
	объем, м^3	3,6.
Входной патрубок	a – высота, м	0,45;
	b – ширина, м	0,21.
Воздух	расход, $\text{м}^3/\text{с}$	4;
	температура, $^{\circ}\text{C}$	20;
	плотность, кг/м^3	1,3;
	вязкость, $\text{мкПа}\cdot\text{с}$	18,1.
Частицы	плотность, кг/м^3	2500.

12. Известно, что степень очистки аспирационного воздуха от древесной пыли ($d_{50} = 96$ мкм, $\lg\sigma = 0,25$) в циклоне ЦН-24 диаметром $0,4$ м составляет 91% . Как изменится степень очистки, если заменить существующий аппарат на циклон ЦН-24 диаметром $0,5$ м?

13. Известно, что степень очистки аспирационного воздуха от древесной пыли ($d_{50} = 96$ мкм, $\lg\sigma = 0,25$) в циклоне ЦН-24 диаметром $0,4$ м составляет 91% . Как изменится степень очистки, если в результате реконструкции расход очищаемого газа увеличился в $1,2$ раза?

14. Известно, что степень очистки аспирационного воздуха от древесной пыли ($d_{50} = 96$ мкм, $\lg\sigma = 0,25$) в циклоне ЦН-24 диаметром $0,4$ м при 28°C составляет 91% . Как изменится степень очистки, если температура воздуха снизится до 5°C ? Принять, что при этом объемный расход аспирационного воздуха не меняется.

15. Известно, что степень очистки аспирационного воздуха от древесной пыли ($d_{50} = 96$ мкм, $\lg \sigma = 0,25$) в циклоне ЦН-24 диаметром 0,4 м составляет 91 %. Как изменится степень очистки, если в результате реконструкции расход очищаемого газа увеличился в 1,5 раза?

16. Известно, что степень очистки аспирационного воздуха от древесной пыли ($d_{50} = 96$ мкм, $\lg \sigma = 0,25$) в циклоне ЦН-24 диаметром 0,4 м составляет 91 %. Как изменится степень очистки, если заменить существующий аппарат на циклон ЦН-24 диаметром 0,3 м?

17. Известно, что степень очистки аспирационного воздуха от древесной пыли ($d_{50} = 96$ мкм, $\lg \sigma = 0,25$) в циклоне ЦН-24 диаметром 0,4 м при 30°C составляет 91 %. Как изменится степень очистки, если температура воздуха снизится до 0°C? Принять, что при этом объемный расход аспирационного воздуха не меняется.

18. Определить диаметр циклона ЦН-24 с шириной входного патрубка $b = 0,26D$ и высотой патрубка $h = 0,66D$, в котором полностью осядут частицы пыли диаметром 20 мкм из отработанного воздуха. Плотность частиц пыли 2260 кг/м³; расход воздуха 6200 м³/ч; плотность воздуха 1 кг/м³; вязкость воздуха 21,7 мкПа·с. Внутренний объем циклона по отходящему газу – $1,64 D^3$; номинальный ряд диаметров циклонов серии ЦН, мм: 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000.

19. Определить диаметр циклона ЦН-24 с шириной входного патрубка $b = 0,26D$ и высотой патрубка $h = 0,66D$, в котором полностью осядут частицы пыли диаметром 50 мкм из отработанного воздуха. Плотность частиц пыли 2260 кг/м³; расход воздуха 7200 м³/ч; плотность воздуха 1 кг/м³; вязкость воздуха 21,7 мкПа·с. Внутренний объем циклона по отходящему газу – $1,64D^3$; номинальный ряд диаметров циклонов серии ЦН, мм: 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000.

20. Определить диаметр циклона ЦН-24 с шириной входного патрубка $b = 0,26D$ и высотой патрубка $h = 0,66D$, в котором полностью осядут частицы пыли диаметром 30 мкм из отработанного воздуха. Плотность частиц пыли – 2260 кг/м³; расход воздуха 10800 м³/ч; плотность воздуха 1 кг/м³; вязкость воздуха 21,7 мкПа·с. Внутренний объем циклона по отходящему газу – $1,64D^3$; номинальный ряд диаметров циклонов серии ЦН, мм: 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000.

21. Определить диаметр циклона ЦН-24 с шириной входного патрубка $b = 0,26D$ и высотой патрубка $h = 0,66D$, в котором полностью осядут частицы пыли диаметром 40 мкм из отработанного воздуха. Плотность частиц пыли – 2260 кг/м^3 ; расход воздуха $6200 \text{ м}^3/\text{ч}$; плотность воздуха 1 кг/м^3 ; вязкость воздуха $21,7 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$. Внутренний объем циклона по отходящему газу – $1,64D^3$; номинальный ряд диаметров циклонов серии ЦН, мм: 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000.

22. Определить диаметр циклона ЦН-24 с шириной входного патрубка $b = 0,26D$ и высотой патрубка $h = 0,66D$, в котором полностью осядут частицы пыли диаметром 20 мкм из отработанного воздуха. Плотность частиц пыли – 2000 кг/м^3 ; расход воздуха $7200 \text{ м}^3/\text{ч}$; плотность воздуха 1 кг/м^3 ; вязкость воздуха $21,7 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$. Внутренний объем циклона по отходящему газу – $1,64D^3$; номинальный ряд диаметров циклонов серии ЦН, мм: 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000.

6.5. Аэродинамический захват частиц

Улавливание частиц волокнистыми фильтрами и в жидкостных скрубберах основано на том, что газовый поток, проходящий через фильтр или скруббер, подносит частицы вплотную к улавливающему материалу, при этом улавливание осуществляется с помощью механизма близкого взаимодействия. В каждом частном случае относительная роль механизма близкого взаимодействия меняется в зависимости от относительных размеров и скорости частиц, от типа улавливающего материала, а также от присутствия электростатических, гравитационных или термических сил (как притягивающих, так и отталкивающих).

К основным видам близкого взаимодействия относятся инерционное соударение, перехват и диффузия. Для каждого механизма были разработаны математические модели. Однако пока еще не разработана исчерпывающая математическая база, описывающая сочетание двух или более видов близкого взаимодействия, лишь для некоторых частных случаев найдены числовые решения. К счастью, в большинстве случаев доминирует один механизм, что позволяет сделать упрощающие допущения. Так, например, для частиц, измеряемых микрометрами, и более крупных основную роль играет инерционное соударение и перехват, тогда как диффузия имеет гораздо большее значение в случае субмикронных частиц.

6.5.1. Инерционное столкновение

Если в газовый поток, протекающий через пылеуловитель, введен аэрозоль, частицы аэрозоля будут следовать по линиям газового потока до тех пор, пока они не начнут отклоняться вблизи улавливающего материала. Благодаря своей массе частицы обладают достаточным моментом инерции для того, чтобы двигаться прямолинейно по направлению к улавливающему материалу, прорываясь через линии тока (см. рис. 6.7).

Эффективность захвата при инерционном столкновении можно определить как долю частиц, равномерно распределенных в газовом потоке, которая может улавливаться стержнем или сферой из газового потока, площадь поперечного сечения которого равна лобовой площади улавливающего материала. Поэтому для нахождения эффективности необходимо определить траекторию частицы в этой части газового потока и, в частности, траекторию частицы, которая будет строго касаться поверхности улавливающего материала.

К сожалению, до настоящего времени пока не разработаны теоретические подходы к решению проблемы определения эффективности инерционного столкновения.

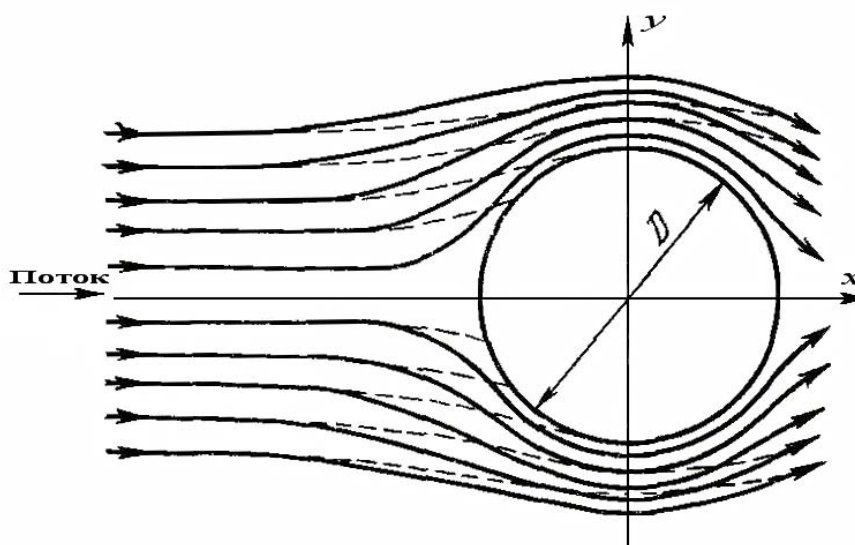


Рис. 6.7. Схема обтекания цилиндра (сплошные линии – поток газа; прерывистые линии – траектория частиц, улавливаемых при инерционном столкновении)

Эффективность инерционного столкновения может быть оценена по эмпирическому уравнению

$$\eta_I = \frac{K_p^3}{K_p^3 + 0,77K_p^2 + 0,22}, \quad (6.47)$$

где K_p – параметр инерционного столкновения.

Параметр инерционного столкновения K_p , характеризующий движение частицы имеет определенный физический смысл. Это безразмерная величина, определяемая выражением

$$K_p = \frac{C\rho_{\text{ч}}d_{\text{ч}}^2u_0}{9\mu D}, \quad (6.48)$$

где C – поправочный коэффициент Каннинггейма; u_0 – скорость газового потока относительно препятствия; D – характеристический размер препятствия (для сферического препятствия D равен его диаметру). Он представляет собой отношение длины пробега частицы к радиусу препятствия. Длина пробега частицы равна расстоянию, которое она пройдет, прежде чем остановится, при условии, что начальная скорость частицы u_0 и на частицу не действуют никакие силы, кроме сопротивления среды.

6.5.2. Перехват

В модели инерционного столкновения принято, что частицы обладают массой и, следовательно, инерцией, но не имеют размеров, исключение составляют случаи, когда рассчитывается сопротивление среды поперечному движению частиц. Для того чтобы учесть реальные размеры частиц, в механизме перехвата принимают, что частицы имеют определенные размеры, но не обладают массой, и поэтому они следуют по линиям тока газа вокруг улавливающего тела. Если линия тока, на которой находится центр частицы, приближается более чем на $d/2$ к улавливающему телу, то частица коснется его и будет перехвачена (см. рис. 6.8).

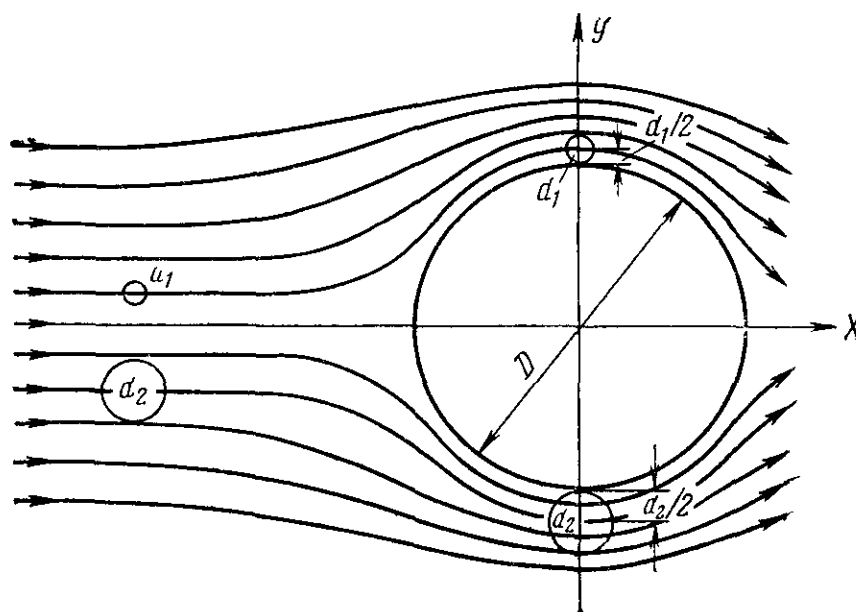


Рис. 6.8. Схема механизма улавливания путем перехвата сфер различных размеров

Перехват характеризуется параметром R , представляющим собой отношение диаметров частицы d и перехватывающего тела D . Если предполагается потенциальное течение, то эффективность улавливания путем перехвата η_c может быть рассчитана из соотношения для цилиндрического улавливателя

$$\eta_c = 1 + R - 1/(1 + R) \quad (6.49)$$

и для сферического уловителя

$$\eta_c = (1 + R)^2 - 1/(1 + R). \quad (6.50)$$

С другой стороны, эффективность перехвата для цилиндрической мишени в случае вязкого течения

$$\eta_c = \frac{1}{2,002 - \ln \text{Re}_c} \left[(1 + R) \cdot \ln(1 + R) - \frac{R \cdot (2 + R)}{2 \cdot (1 + R)} \right]. \quad (6.51)$$

Это уравнение следует использовать во всех случаях, когда это возможно, поскольку оно учитывает изменение спектра обтекания для различных скоростей потока.

Следует отметить, что эффективность перехвата может быть больше единицы, η_c возрастает при увеличении R и λ (средний свободный пробег молекул). Из последнего следует, что эффективность увеличивается при понижении давления.

Оба вышерассмотренных механизма – инерционного столкновения и перехвата – не являются независимыми друг от друга.

6.5.3. Диффузия

Очень маленькие частицы, размеры которых лежат в субмикронной области, редко могут быть уловлены путем инерционного столкновения или перехвата, поскольку они не только следуют по линиям тока, обтекающим улавливающее тело, но и беспорядочно пересекают их. Данное неупорядоченное, зигзагообразное движение маленьких частиц обусловлено броуновским движением, т. е. их постоянными, хаотическими столкновениями с молекулами газа. В покоящемся газе маленькие частицы движутся свободно и распределяются по всему объему газа. Если в газ поместить какой-нибудь предмет, некоторые частицы будут оседать на нем, удаляясь из газовой среды. В движущемся газе время, в течение которого может происходить такой диффузионный процесс удаления частиц, ограничено, т. е. оно определяется периодом, пока линии тока газа, из которых происходит диффузия частиц, находятся достаточно близко от улавливающего тела.

Оценка количества частиц, удаленных из газа за время, пока газовый поток проходит через пылеуловитель, может производиться одним из следующих методов:

- по первому методу рассчитывают среднее расстояние, пройденное диффундирующей частицей за это время, и эффективность улавливания определяется путем сравнения объема газа, очищенного диффузией, с общим объемом газа, прошедшего через пылеуловитель;

- по второму методу эффективность улавливания определяют на основе теории массопереноса, рассчитывая скорость диффузии через пограничный слой за период времени, пока газ, из которого происходит диффузия частиц к поверхности, находится достаточно близко от нее.

1-ый метод (метод Лэнгмюра)

Используя теорию «случайных блужданий», толщина слоя покоящегося газа, очищенного от частиц, диффундирующих к поверхности, может быть найдена из уравнения

$$x_0 = \left(\frac{4D_d \cdot t}{\pi} \right)^{0,5}, \quad (6.52)$$

где x_0 – толщина слоя; D_d – коэффициент диффузии частиц; t – время контакта.

Коэффициент диффузии частиц может быть найден двумя путями:

- для частиц, размеры которых равны или превышают среднюю длину свободного пробега молекул газа,

$$D_d = \frac{CkT}{3\pi\mu d}, \quad (6.53)$$

где C – поправочный коэффициент Каннингхейма;

- для частиц, размеры которых меньше длины свободного пробега

$$D_d = \frac{4kT}{3\pi d^2 P} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0,5}, \quad (6.54)$$

где P – давление.

Улавливание частиц путем диффузии будет происходить из поверхностного слоя эффективной толщины x_0 в течение времени t , за которое элемент потока пройдет от точки 1 до точки 2, выбранных на пересечении, образующем угол 60° с набегающим потоком и угол 60° с уходящим потоком по отношению к улавливающему цилиндрическому телу (см. рис. 6.9).

Эффективность улавливания путем диффузии может быть рассчитана из уравнения

$$\eta_D = \frac{1}{2,002 - \ln \text{Re}_c} \left[(1 + Z) \ln(1 + Z) - \frac{Z(2 + Z)}{2(1 + Z)} \right], \quad (6.55)$$

где

$$Z = \frac{x_0}{D/2} = \left[2,24 \cdot (2,002 - \ln \text{Re}_c) \frac{D_{\text{д}}}{u_0 D} \right]^{1/3} = \left[2,24 \cdot (2,002 - \ln \text{Re}_c) / \text{Pe} \right]^{1/3};$$

u_0 – скорость газового потока; $\text{Re}_c = \rho D u_0 / \mu$.

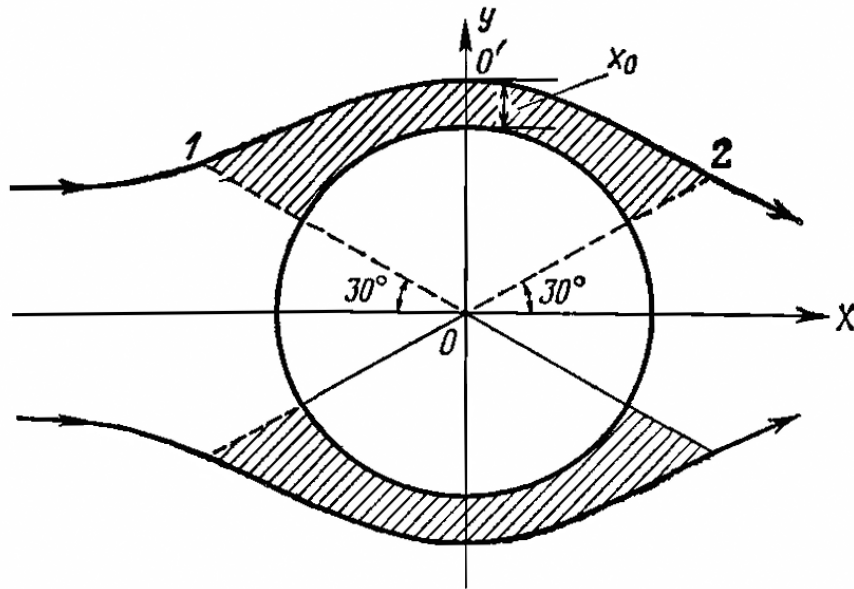


Рис. 6.9. Диффузионная область вокруг улавливающего тела

2-ой метод

Общее уравнение для массопереноса в неустановившемся состоянии, обычно называемое законом Фика, записывается в виде

$$\frac{dc}{dt} = D_{\text{д}} \frac{d^2c}{dx^2},$$

где c – концентрация частиц; x – толщина слоя непосредственно вокруг улавливающего тела.

Для расчета эффективности диффузионного улавливания можно использовать корреляционные уравнения (справедливые для условий $0,1 < \text{Re}_c < 10^4$ и значений $\text{Sc} \ll 100$):

- в случае сферического улавливающего тела

$$\eta_D = \frac{4}{\text{Pe}} (2 + 0,557 \text{Re}_c^{0,5} \text{Sc}^{3/8}); \quad (6.56)$$

- для цилиндров

$$\eta_D = \frac{p}{\text{Pe}} \left(\frac{1}{p} + 0,55 \text{Re}_c^{0,333} \text{Sc}^{0,333} \right), \quad (6.57)$$

где Sc – критерий Шмидта, $\text{Sc} = \mu / (\rho_c \cdot D_{\text{д}})$; Pe – критерий Пекле, $\text{Pe} = u_0 D / D_{\text{д}}$.

Эффективность улавливания субмикронных частиц на фильтре при пониженных давлениях, когда диффузия является превалирующим механизмом, можно пользоваться уравнением (уравнение Торгесона)

$$\eta_D = 0,775 \text{Pe}^{-0,6} \left(\frac{C_{DC} \text{Re}_c}{2} \right)^{0,4}, \quad (6.58)$$

где C_{DC} – коэффициент лобового сопротивления волокна.

Величины C_{DC} и Re_c характерны для данного фильтра, их находят экспериментально, зная перепад давлений Δp , удельный объем волокна α и толщину фильтра h , из формулы:

$$\left(\frac{C_{DC} \text{Re}_c}{2} \right) = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{\Delta p}{v_0} \cdot \frac{1 - \alpha}{\alpha} \cdot \frac{D^2}{\mu h}.$$

Если имеется мало информации о свойствах фильтрующей среды, можно пользоваться либо уравнением Лэнгмюра (6.55), либо уравнениями (6.56 и 6.57). Если для данного фильтра можно найти данные о перепаде давлений, плотности фильтра, размерах волокон и толщине слоя, то наиболее надежная оценка может быть получена при использовании уравнения Торгесона (6.58).

6.6. Физические основы работы электрофильтра

Процесс электрогазоочистки можно разделить на следующие стадии: зарядка взвешенных в газе частиц, движение заряженных частиц к электроду, осаждение частиц на электродах, удаление осажденных частиц с электродов.

Сущность процесса электрической очистки газов в электрофильтре заключается в следующем. Газ, содержащий взвешенные частицы, проходит через систему, состоящую из заземленных осадительных электродов и размещенных на некотором расстоянии (называемом межэлектродным промежутком) коронирующих электродов, к которым подводится выпрямленный электрический ток высокого напряжения.

Основой процесса является образование между электродами электрофильтра коронного разряда, который характерен для системы электродов с резко неоднородным полем. Коронный разряд возникает при достижении определенной напряженности электрического поля, называемой критической, или начальной. Критической напряженности электрического поля соответствует критическое напряжение, или критическая разность потенциалов, подводимая к электродам.

Критическое напряжение определяет начало возникновения коронного разряда в электрофильтре. С увеличением на электродах напряжения выше критического возрастает напряженность электрического поля

в межэлектродном пространстве и соответственно увеличивается ток короны. При этом в нормально работающем электрофилт্রে интенсифицируются процессы зарядки и осаждения частиц, т. е. возрастает эффективность их улавливания.

В настоящее время в промышленности применяются два вида электрофилтров:

- *однозонные электрофилтры*, в которых зарядка и осаждение частиц осуществляются в одной зоне; применяются для очистки промышленных газов;

- *двухзонные электрофилтры*, в которых процессы зарядки и осаждения протекают в двух различных зонах – ионизаторе и осадителе; применяются в основном для тонкой очистки воздуха в системе вентиляции и кондиционирования.

Современный однозонный электрофилтр для очистки промышленных газов представляет собой корпус, в котором размещаются системы электродов, а также устройства, обеспечивающие равномерное распределение газа по сечению аппарата и вывод из него уловленных частиц.

Рабочая часть электрофилтра (см. рис. 6.10), в которой под действием приложенного напряжения существует электрическое поле, с размещенными в ней осадительными и коронирующими электродами называется активной зоной, или активным объемом электрофилтра.

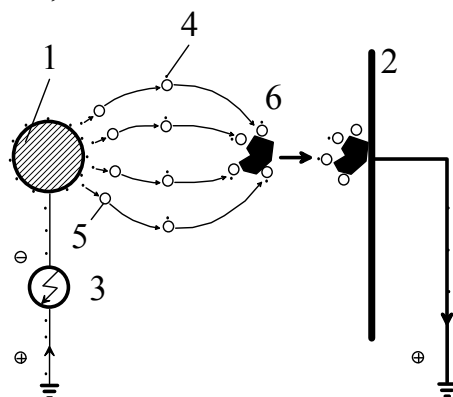


Рис. 6.10. Принципиальная схема работы электрофилтра: 1 – коронирующий электрод; 2 – осадительный электрод; 3 – агрегат электропитания; 4 – электрон; 5 – молекула газа; 6 – осаждаемая частица

В двухзонных электрофилтрах (см. рис. 6.11) зарядка улавливаемых частиц происходит в ионизаторе, где размещены коронирующие и осадительные электроды, а осаждение заряженных частиц осуществляется в осадителе, в электрическом поле, образованном рядом параллельных пластин, среди которых попарно чередуются заземленные и находящиеся под напряжением пластины.

В двухзонных электрофильтрах расстояние между разноименными электродами в ионизаторе и осадителе значительно меньше, чем в промышленных однозонных электрофильтрах, а напряжение, подаваемое на электроды, ниже.

Двухзонные электрофильтры применяются для очистки слабозапыленных потоков, например атмосферного воздуха в системах приточной вентиляции, обеспечивая при этом эффективное улавливание очень тонких частиц. В двухзонных электрофильтрах систем приточной вентиляции на коронирующие электроды ионизатора подается положительный заряд, так как количество озона, образующегося в зоне короны при положительной полярности короны, значительно меньше, чем при отрицательной.

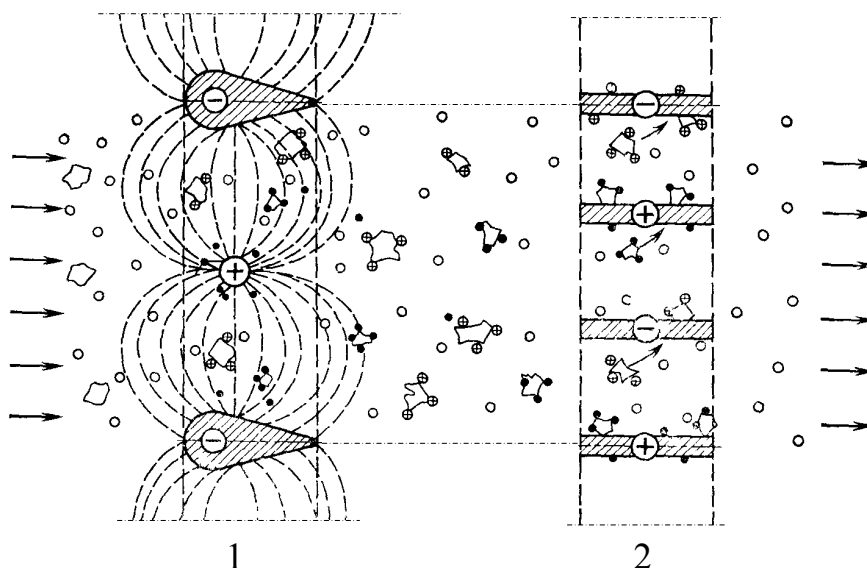


Рис. 6.11. Принципиальная схема процесса в двухзонном электрофильтре:
1 – ионизатор; 2 – осадитель

6.6.1. Образование короны

При установлении электрического потенциала между двумя параллельными пластинами создается однородное электрическое поле, величина которого может быть выражена через градиент электрического потенциала (В/м). Когда этот градиент потенциала электрического поля возрастает до критического значения, т. е. примерно до 3000 кВ/м, в окружающем воздухе происходит электрический пробой и искра проскакивает между пластинами. Однако если создается неоднородное электрическое поле (например, между резко изогнутой поверхностью, такой, как острие или тонкая проволока, и трубкой, внутри которой помещается изогнутая поверхность, или пластиной), тогда электрический пробой

может произойти рядом с изогнутой поверхностью и это создает тлеющий разряд или «корону» без искрового перекрытия.

Отрицательная корона более устойчива, чем положительная, которая имеет тенденцию создавать искровое перекрытие при более низких напряжениях. Однако отрицательная корона приводит к образованию более высоких концентраций озона, поэтому она не используется в установках кондиционирования воздуха.

Корона на положительном электроде имеет вид голубовато-белой оболочки, покрывающей весь электрод, тогда как корона на отрицательном электроде представляет собой красноватые пучки вдоль этого провода. На гладком электроде пучки распределяются более или менее равномерно, причем с увеличением тока их число увеличивается. Такое равномерное распределение пучков может быть объяснено взаимным отталкиванием пространственных зарядов пучков. На негладком электроде или на электроде с зубцами или другими разрядными остриями разрядные пучки сосредоточены на неровностях поверхности электрода или на специальных остриях.

Механизм образования отрицательной короны представляет собой следующее: газы в обычном состоянии, при отсутствии электрического тока, содержат ионизированные молекулы газа (примерно 1 ион в 1 мм^3), образующиеся под воздействием космических лучей.

При прохождении электрического тока образуются дополнительные ионизированные молекулы от ультрафиолетового излучения, сопровождающего свечение короны. Положительные ионы газа и фотоны направляются к отрицательному электроду и освобождают электроны с его поверхности. Последние, проходя сквозь сильное поле рядом с электродом, образуют новые электроны и положительные ионы в результате столкновения с молекулами. Электроны удаляются из этой зоны, замедляя свое движение настолько, что их скорость становится недостаточной для ионизации столкновением, и присоединяются к молекулам газа, образуя ионы газа. Эти ионы газа затем движутся по направлению к осадительному электроду со скоростью, пропорциональной их заряду и напряженности электрического поля.

По этой причине пространство вне короны заполнено густым облаком однополюсных ионов, плотность которого составляет около $5 \cdot 10^4$ ионов в 1 мм^3 ; именно в этой зоне большее количество частиц пыли приобретает свой отрицательный заряд. Частицы пыли, проходя через зону короны, вероятно становятся положительно заряженными ввиду преобладания положительных ионов газа и большой подвижности электронов в этой зоне, а затем осаждаются на коронирующем электроде. Подвижность ионов газа и сосредоточение пыли вне зоны короны

являются главными факторами, влияющими на вольтамперные характеристики электрофильтра.

Подвижность ионов и электронов зависит от вида газа и наличия частиц. Чистый азот, например, поглощает лишь незначительное количество электронов. Ток передается главным образом электронами, которые обладают большой подвижностью, поэтому ток короны возрастает очень резко. С другой стороны, такие электроотрицательные газы, как кислород или хлористый метил, легко поглощают электроны, и ионы газа, обладающие намного меньшей подвижностью, становятся носителями электрического тока, но он будет гораздо слабее.

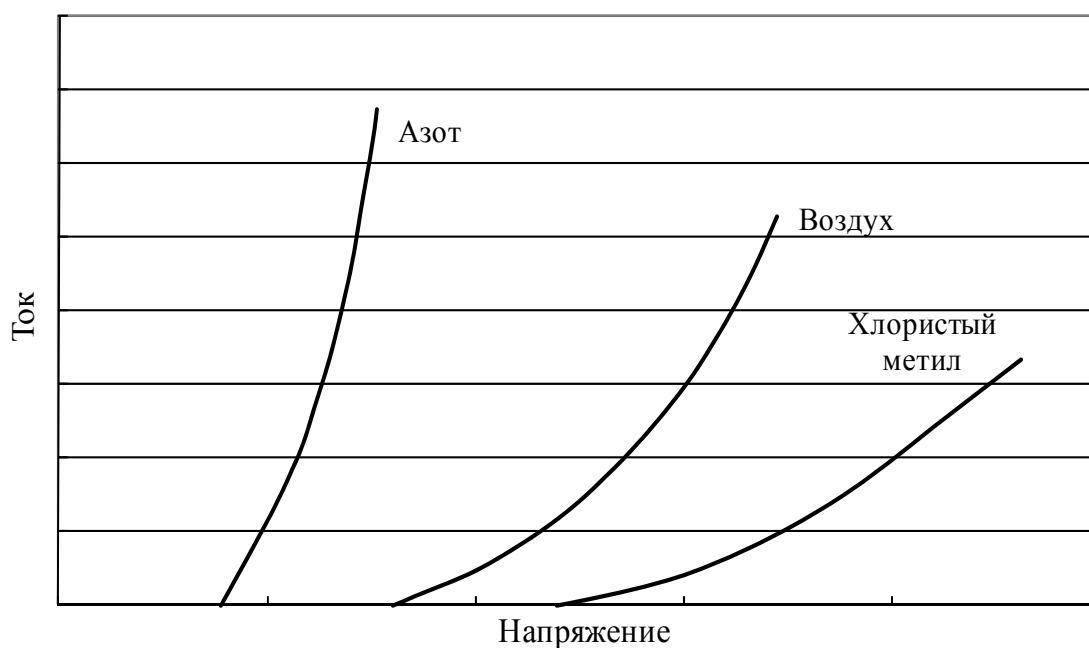


Рис. 6.12. Характеристика отрицательной короны в некоторых газах

Аналогично частицы пыли или капли тумана при скоплении в больших количествах могут вести себя как поглотители электронов и ионов газа и уменьшать ток короны. Это явление называется гашением короны.

Вольтамперная характеристика короны для чистого воздуха (без частиц) представляет собой нечто среднее между характеристиками кислорода и азота; ионная подвижность ионов газа имеет значение 0,18 мм/с на В/м. В типичной смеси газов, такой как дымовые газы, скорость отрицательных ионов составляет около 30 м/с.

Механизм образования положительной короны явно отличается от механизма образования отрицательной короны, к свойствам положительной короны следует отнести более низкое напряжение перекрытия и малое образование озона. Электроны в газе движутся к зоне короны ря-

дом с коронирующим электродом, где образуются лавины электронов для поддержания зоны короны. Положительные ионы газа, образованные этими электронными лавинами, движутся от электрода с гораздо меньшей скоростью, чем электроны в зоне отрицательной короны, следовательно, во время их движения к осадительному электроду происходит меньше ионизирующих столкновений. При низкой напряженности поля, существующего рядом с этим электродом, они получают небольшое ускорение, поэтому в результате катодной бомбардировки происходит эмиссия малого числа электронов, и большая часть тока передается положительно заряженными ионами газа. Так как в зоне короны с высокой напряженностью поля происходит меньшее число ионизирующих столкновений, то наблюдается меньшее образование озона и оксидов азота, чем в зоне отрицательной короны.

6.6.2. Зарядка частиц

Зарядка частиц – первый основной шаг процесса электростатического осаждения. В поле короны фильтра реализуются два различных механизма зарядки частиц.

Как только частицы или капельки попадают в электрическое поле электрофильтра, они приобретают электростатический заряд в результате воздействия двух механизмов: механизма зарядки столкновением и механизма диффузионной зарядки. Ионы газа, а также электроны, в случае отрицательной короны, движутся сквозь поток газа, перенося частицы под влиянием электрического поля и заряжая частицы, с которыми они сталкиваются. Такая зарядка называется зарядкой-столкновением (бомбардировкой ионами). Кроме того, ионы газа (и электроны – там, где они присутствуют) осаждаются на частицах вследствие их теплового движения. Такое явление называется диффузионной зарядкой.

Несмотря на то, что эти два механизма действуют одновременно, до сих пор еще не разработана единая теория; обычно каждый механизм рассматривается в отдельности. Это приводит к появлению погрешности, которая не столь велика, так как механизм бомбардировочной зарядки имеет первостепенную важность для частиц размером более 1 мкм, в то время как диффузионная зарядка имеет наибольшее значение для частиц размером менее 0,2 мкм. Ввиду того, что эти маленькие частицы обычно представляют собой только небольшую часть пыли, входящей в электрофильтр, при объяснении сущности электростатического осаждения ими пренебрегают.

Зарядка частиц путем столкновения

При зарядке частиц путем столкновения с ионами напряженность электрического поля, общая площадь поверхности частиц и их диэлектрические свойства играют главную роль, тогда как при зарядке частиц ионной диффузией наиболее важными факторами являются число ионов, их подвижность (которая является функцией температуры) и время, отпущенное на этот процесс.

При зарядке частиц путем столкновения предполагают, что ионы газа движутся вдоль силовых линий между высоковольтным и пассивным электродами. Некоторые из ионов газа будут перехватываться незаряженными частицами. Теперь частицы заряжены и силовые линии искажаются; некоторые ионы газа будут отталкиваться заряженными частицами, тем самым снижая скорость зарядки. Через некоторое время заряд на частице достигнет своего предельного значения.

Заряд на частице q (в Кл), который она получает от электронов e , и число этих зарядов n можно определить из уравнения Потенье

$$ne = q = \frac{3\varepsilon}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{d^2}{4} \cdot \frac{Et}{t + \tau}, \quad (6.59)$$

где t – продолжительность зарядки; τ – постоянная времени, равная $1/(\pi N_i e u_i)$; u_i – скорость теплового движения молекул, равная $\sqrt{3kT/M}$; ε – диэлектрическая проницаемость частицы; N_i – концентрация ионов в единице объема; $N_i e$ – плотность пространственного заряда.

Предельное значение заряда, которое также является максимальным значением, можно определить при условии $t \rightarrow \infty$:

$$q = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{3\varepsilon}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{d^2}{4} \cdot \frac{E}{1 + \tau/t} = \frac{3\varepsilon}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{d^2}{4} \cdot E. \quad (6.60)$$

Для полевой зарядки большое значение имеют параметры частицы (диаметр d и диэлектрическая постоянная ε) и параметры короны – напряженность поля E и ионная плотность N_i . Заряд частицы растет прямо пропорционально напряженности поля E и пропорционально квадрату диаметра частицы d . 91 % предельного заряда частица приобретает за 10τ с. Для случая применения трубчатого электрофильтра диаметром 9,25 м с коронирующим электродом диаметром 8 мм, работающего при напряжении 40 кВ, и токе 135 мкА/м – это составляет 0,2 с. Если ток уменьшить до 34 мкА/м, то 91 % предельного значения заряда достигается за 1 с.

Процесс диффузионной зарядки

Ионы, присутствующие в газе, обмениваются с газовыми молекулами тепловой энергией, и их поведение находится в соответствии с за-

конами кинетической теории. Вследствие теплового движения ионы диффундируют через газ и сталкиваются с присутствующими частицами. Ионы захватываются частицами под действием сил притяжения, интенсивность которых возрастает, когда ион оказывается вблизи частицы. Очевидно, что механизм диффузионной зарядки частиц не зависит от напряженности внешнего поля. Это поле способствует зарядке частиц, но не является необходимым при диффузионной зарядке.

Накопление заряда на частицах ведет к появлению сил отталкивания, которые мешают ионам достигать поверхности частиц. Однако в отличие от полевой зарядки здесь нет предельного заряда, поскольку согласно кинетической теории нет предельной тепловой энергии ионов. Заряд в этих условиях зависит от тепловой энергии ионов, размера частиц и времени.

Теоретическое уравнение диффузионной или тепловой зарядки может быть выведено на основе принципов кинетической теории:

$$q = ne = \frac{dkT}{2e} \ln \left(1 + \frac{\pi d \sqrt{u^2} N_i e^2}{2kT} t \right), \quad (6.61)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура, К; $\sqrt{u^2}$ – среднеквадратичная скорость теплового движения молекул (ионов), равная $\sqrt{3kT/M'}$.

Сочетание полевой и диффузионной зарядки

При нормальных условиях работы осадителя полевая зарядка обычно преобладает для частиц диаметром более 1 мкм, а диффузионная – для частиц, размер которых меньше немногих десятых микрометра. Для промежуточного интервала размеров следует учитывать и полевую, и диффузионную зарядку. Объединение этих двух механизмов приводит к дифференциальным уравнениям, которые не могут быть решены аналитически. Поэтому приходится прибегать к приближенным и численным методам. В литературе по электростатическому осаждению можно найти много приближенных решений для одновременного протекания полевой и диффузионной зарядки, однако наиболее удовлетворительное решение было найдено Смитом и Макдональдом [Smith W.B., McDonald J.R. *Development of a Theory for the Charging of Particles by Unipolar Ions.* // J. Aerosol Science. – 1976. – Vol. 7. – P. 151].

Зарядка посредством захвата электронов

Хотя теория зарядки частиц в основной части короны путем захвата электронов еще не разработана, из ряда экспериментальных работ из-

вестно, что такая зарядка происходит в отрицательной короне при высокой напряженности поля.

Свободные электроны движутся через корону с очень высокой скоростью и имеют тенденцию сталкиваться на своем пути с пылевыми частицами с пренебрежимо малой долей отражений. Таким образом, электронная зарядка должна зависеть от концентрации и распределения электронов, а также от вероятности столкновений с взвешенными пылевыми частицами. Однако важность зарядки свободными электронами для очистки газов в электрофильтрах количественно не установлена, поэтому теория осаждения базируется на ионных механизмах зарядки.

Аномальные условия зарядки частиц

Существует несколько причин, по которым зарядка может протекать аномальным образом. Из них наиболее важны следующие.

1. Осадок частиц с высоким сопротивлением разрушает корону вследствие искрового пробоя, происходящего при необычно низких напряжениях или вследствие образования обратной короны на осадительном электроде. Критическое значение удельного сопротивления составляет около $2 \cdot 10^8$ Ом·м; при его превышении наблюдается искровой пробой и образование обратной короны.

2. При очень высокой концентрации высокодисперсных частиц (обычно субмикрометрового диапазона) наступает подавление тока короны объемным электрическим зарядом. Это приводит к тому, что концентрация ионов становится слишком низкой, чтобы обеспечить достаточную зарядку частиц.

3. При слабом течении газа, слишком большой скорости газа или плохих условиях удержания может происходить унос осажденных частиц. Частицы, унесенные с осадительного электрода, в случае отрицательной короны приобретут положительный заряд вследствие эмиссии. Эти частицы могут не подвергаться перезарядке или перезарядиться только частично. В любом случае частицы будут вынесены из электрофильтра, что существенно снизит эффективность улавливания.

6.6.3. Движение взвешенных частиц в электрофильтре

Взвешенная в газах частица при поступлении в электрофильтр приобретает электрический заряд, который достигает значения, близкого к максимальному, за очень короткое время (доли секунды). Поскольку частица в поле электрофильтра обычно находится в течение нескольких секунд, можно считать, что заряд ее в электрофильтре имеет постоянное, не зависящее от времени значение (определяемое величиной частицы и напряженностью электрического поля).

На взвешенную заряженную частицу в электрофилт্রে действуют силы:

- увлечения движущимся потоком;
- тяжести;
- индукции (вызываемой зарядами, которые индуцируются электрическим полем);
- электрического ветра;
- взаимодействия поля и заряда частицы (кулоновская сила).

Скорость увлечения частицы газовым потоком в электрофилт্রে обычно равна 0,5...3,0 м/с.

Скорость движения частицы под действием силы тяжести невелика, что следует из данных о скорости падения в спокойном воздухе частицы плотностью $\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$:

диаметр частицы, мкм	100	10	1
скорость падения, м/с	0,3	0,003	0,00003.

Обычно газы находятся в электрофилт্রে не более 10...15 сек; в течение этого времени частица, например диаметром не менее 20 мкм, падает под действием силы тяжести всего на несколько см и влияние этой силы на движение частицы в электрофилт্রে практически можно не учитывать.

Механическая сила вызывается зарядами, которые индуцируются электрическим полем:

$$F_{и} = 4\pi r^2 \varepsilon_0 \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon - 2} \cdot E \cdot \frac{dE}{dx} , \quad (6.62)$$

где r – радиус частицы, м; ε_0 – диэлектрическая проницаемость в вакууме, равная $8,954 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$; ε – диэлектрическая проницаемость частицы; E – напряженность электрического поля, В/м; x – координата, совпадающая по направлению с электрическим полем.

В разных точках разрядного промежутка напряженность поля не одинакова. Однако она сильно изменяется только в небольшой области у коронирующего электрода, и dE/dx принимает отрицательное значение. Поэтому лишь в непосредственной близости от коронирующего электрода может проявляться действие этой силы на крупные частицы, заставляя их двигаться к коронирующему электроду.

Для большей части внешней зоны коронного разряда напряженность поля изменяется слабо и с достаточной для практики точностью ее можно считать постоянной, т. е. для большей части разрядного промежутка $dE/dx \approx 0$ и влиянием силы $F_{и}$ на взвешенные частицы в электрофилт্রে можно пренебречь.

Механическое воздействие потока ионов на молекулы газа в электрическом поле, вызывающее движение газа в направлении к осадительному электроду, носит название *электрического ветра*. Электрический ветер возникает при разряде с острия и начинается от коронирующих точек. Заряженные молекулы газа вблизи коронирующего электрода движутся по направлению силовых линий поля. В результате трения газовых потоков движение становится вихревым и сложным, на место уходящих масс газа поступают новые, возникает циркуляция газа от коронирующих точек коронирующего электрода к осадительному электроду и обратно в зоны, где нет коронирующих точек.

Скорость электрического ветра v_3 приблизительно обратно пропорциональна корню квадратному из величины расстояния до коронирующего электрода, достигает 0,5...1,0 м/сек и может быть подсчитана по приближенной формуле Ладенбурга, справедливой для воздуха при обычной температуре (м/с),

$$x_3 = 5,34 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{E}{\sqrt{H}}, \quad (6.63)$$

где H – расстояние между коронирующими и осадительными электродами, м.

Электрический ветер выравнивает концентрацию ионов и взвешенных частиц в поле электрофильтра и тем самым интенсифицирует процесс электроосаждения частиц. Как показали исследования, электрический ветер оказывает значительно большее влияние на мелкие частицы, чем на крупные. Так, частица радиусом 1 мкм в электрическом поле напряженностью $15 \cdot 10^4$ В/м приобретает под действием электрического ветра скорость 0,2 м/с, а скорость ее движения, вызванная силами электрического поля (кулоновскими силами), составляет 0,015 м/с, тогда как частица радиусом 250 мкм в тех же условиях приобретает соответственно скорости 0,2 м/сек и 1,36 м/с.

Скорость уноса электрическим ветром частиц радиусом 1 мкм может быть больше скорости их движения под влиянием электрического поля; для крупных частиц ($r > 50$ мкм) влияние электрического ветра на скорость движения незначительно. Влияние электрического ветра на осаждение частиц в электрофильтре уменьшается с увеличением скорости газового потока.

В последнее время возможность использования электрического ветра для электроосаждения взвешенных частиц увеличилась в связи с применением в электрофильтрах игольчатых коронирующих электродов и автоматизированных электроагрегатов питания, позволяющих поддерживать на электродах более высокое напряжение (близкое к пробив-

ному). При этом, как показывает практика, значительно увеличивается эффективность улавливания некоторых пылей, обладающих высоким удельным электрическим сопротивлением. Следует отметить, что этот процесс пока еще недостаточно изучен.

Основной силой, действующей на частицу в направлении осадительного электрода в электрофильтре, является кулоновская сила действия электрического поля на заряд частицы:

$$F_k = qE_{oc}, \quad (6.64)$$

а сопротивление газа (при условии, что частица движется со своей конечной скоростью) выражается уравнением

$$F_c = \frac{C_D}{C} A \frac{1}{2} \rho u^2, \quad (6.65)$$

где E_{oc} – напряженность электрического поля осаждения, В/м; C – поправочный коэффициент Каннингхема; u – скорость миграции частиц, м/с.

Приравняв уравнения (6.64) и (6.65), получаем выражение для скорости миграции

$$u = \sqrt{\frac{2qCE_{oc}}{C_D A \rho}}. \quad (6.66)$$

Прямое решение данного уравнения обычно не обходится без подстановки $24/Re$ вместо C_D (т. е. принимая закон Стокса). Предположив, что частицы имеют сферическую форму и они полностью заряжены в результате столкновений (уравнение 6.60) в электрическом поле, имеющем напряженность E_3 , получим

$$F_k = \frac{3\varepsilon}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{d^2}{4} \cdot E_3 \cdot E_{oc} \quad (6.67)$$

и

$$F_c = 3\pi\mu du / C. \quad (6.68)$$

Для получения скорости дрейфа эти два уравнения можно объединить:

$$u = \frac{\varepsilon C E_3 E_{oc} d}{(\varepsilon + 2) 4\pi\mu}. \quad (6.69)$$

Если и зарядка, и осаждение происходят в одной зоне осадителя, то уравнение (6.69) упростится:

$$u = \frac{\varepsilon C E^2 d}{4\pi\mu(\varepsilon + 2)}. \quad (6.70)$$

Если частицы представляют собой проводниковый материал с большой диэлектрической постоянной, то

$$u = 0,08 C E^2 d / \mu, \quad (6.71)$$

если частица имеет малую диэлектрическую постоянную при $\frac{3\varepsilon}{\varepsilon + 2} = 1,75$, то

$$u = 0,046CE^2d / \mu. \quad (6.72)$$

Если же частицы малы, то для приблизительного расчета диффузионной зарядки применяется следующее уравнение

$$u = \frac{CE \cdot 10^5}{\mu} \cdot e, \quad (6.73)$$

где e – элементарный заряд (единица системы СГС).

Из этого уравнения следует, что конечная скорость миграции очень маленьких частиц (менее 0,2 мкм) представляет собой приблизительно постоянную величину и не зависит от размера частицы.

6.6.4. Осаждение заряженных частиц

Частицы осаждаются на электродах электрофильтров под влиянием сил электрического поля. Основное количество частиц осаждается на поверхности осадительных электродов.

Осаждение заряженных частиц зависит от многих факторов: проводимости и размера частицы, скорости газов, температуры их и влажности, состояния поверхности осадительных электродов и др. Составить математическое выражение функциональной зависимости осаждения от указанных факторов не представляется возможным, поэтому процесс осаждения частиц в электрофильтре может быть рассмотрен лишь качественно.

Заряженные частицы, попадая на осадительный электрод, отдают свои заряды. Если твердая частица хорошо проводит ток и контактное сопротивление (т. е. переходное сопротивление в месте контакта с поверхностью электрода и соседними частицами) невелико, то заряд отдается мгновенно и частица получает заряд электрода; между частицей и электродом возникает кулоновская сила отталкивания, которой противодействует только сила адгезии (сцепление с поверхностью электрода). Если сила сцепления недостаточна, частица может оттолкнуться от электрода обратно в газовый поток, зарядиться там движущимся ионным потоком и снова под действием сил поля подойти к осадительному электроду, разрядиться, оттолкнуться и т. д., пока не будет вынесена газовым потоком из электрофильтра.

Если частица жидкая и хорошо смачивает осадительный электрод, то, прилипнув, она может не попасть обратно в газовый поток.

При подходе к осадительному электроду твердая полностью непроводящая частица не разрядится и окажется прижатой силой электриче-

ского поля к поверхности электрода. В результате этого на электроде образуется слой из заряженных частиц, непрерывно поджимаемый силой поля и уплотняемый новыми оседающими частицами и ионами. Однако по мере увеличения толщины слоя в нем накапливаются все большие отрицательные заряды, которые начинают отталкивать вновь подходящие частицы, заряженные также отрицательно, т. е. заряженный слой твердых частиц, осевших на электродах, противодействует основному полю. Если частицы абсолютно непроводящие, то дальнейшее осаждение их прекратится.

Оба приведенных случая являются крайними. Практически не существует таких твердых частиц, у которых контактное сопротивление равнялось бы нулю и еще труднее представить себе полностью непроводящие частицы. Встречаются твердые частицы с относительно малым и относительно большим удельным электрическим сопротивлением и их поведение при осаждении в значительной мере зависит от величины их электрического сопротивления.

6.7. Другие методы и механизмы обеспыливания

6.7.1. Агломерация частиц при броуновском движении

Простая теория агломерации частиц была разработана Смолуховским, который доказал, что скорость уменьшения числа частиц равна примерно квадрату числа присутствующих частиц. Это положение было в общих чертах подтверждено экспериментально.

Рассмотрим пространство, содержащее некоторое число частиц c , распределенных случайно, и сферу воздействия диаметром d внутри этого пространства. На границе сферы будет существовать область, не содержащая частиц пыли. Вследствие существования такой области возникает градиент концентрации между сферой и всем рассматриваемым пространством, поэтому частицы будут диффундировать к сфере с коэффициентом диффузии D . Если для расчета применять закон Фика (в сферических координатах), то число уловленных частиц будет функцией поверхности сферы (ее площадь πd^2) в единицу времени и составит $2\pi d D c$. Далее все частицы могут считаться центрами зон влияния для улавливания других частиц, тогда скорость улавливания можно выразить в виде

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{c}{2} 2\pi d D c = \pi d D c^2. \quad (6.74)$$

Коэффициент диффузии двух сталкивающихся частиц равен сумме их коэффициентов диффузии D_1 и D_2 , и величина D может быть заменена

на этой суммой. Таким же образом d можно заменить на $(d_1 + d_2)/2$, где d_1 и d_2 – диаметры сфер влияния обеих частиц. Подставляя эти значения в уравнение (6.74), получаем

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{\pi}{2}(d_1 + d_2)(D_1 + D_2)c^2. \quad (6.75)$$

Эйнштейн предложил для коэффициента диффузии D следующее выражение:

$$D = CkT/(3\pi\mu d).$$

Это уравнение было выведено при условии выполнения закона Стокса и с учетом поправочного коэффициента Каннингхема C на проскальзывание.

Если влияние частиц таково, что они соединяются при соприкосновении, то d_1 и d_2 идентичны диаметрам частиц. Если же между частицами действуют другие силы (например, электростатические или термические), то сферы влияния могут быть больше (или меньше) реальных диаметров частиц. Принято сферу влияния частиц выражать в виде произведения истинного диаметра частицы d на коэффициент влияния S (где S представляет собой отношение диаметра сферы влияния к истинному диаметру частицы). Уравнение (6.75), с учетом выражения для коэффициента диффузии D и коэффициента влияния S , примет следующий вид:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{CkTS}{6\mu} \cdot \frac{(d_1 + d_2)^2}{d_1 d_2} c^2. \quad (6.76)$$

Если все частицы имеют одинаковые размеры, т. е. аэрозоль монодисперсен, то $d_1 = d_2 = d_3 = \dots = d_n$ и уравнение (6.76) упрощается:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{2CkTS}{3\mu} c^2. \quad (6.77)$$

Таким образом, скорость агломерации монодисперсного аэрозоля не зависит от размеров частиц (исключение состоит лишь в том, что размер частиц входит в первый коэффициент поправки Каннингхема C). Уравнение можно проинтегрировать, предположив, что все условия агломерации постоянны и поправочный коэффициент Каннингхема постоянен:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + \frac{2}{3} \frac{CkTS}{\mu} t, \quad (6.78)$$

где c_0 — концентрация частиц при времени t_0 .

Выражение $2CkTS/(3\mu)$ называют константой коагуляции χ .

Теоретическое значение константы коагуляции при стандартных условиях: для воздуха при 25 °С и давлении 100 кПа и при условии, что

$S = 2$, оно составляет $0,51 \cdot 10^{-9}$ м³/с, что блестяще соответствует данным, полученным для аэрозолей стеариновой и олеиновой кислоты, которые практически монодисперсны и не несут электрических зарядов. Разница в значениях константы, полученных для других аэрозолей, которая всегда больше теоретической величины, объясняется следующими причинами:

1) аэрозоли не монодисперсны, поэтому значение χ несколько увеличивается;

2) частицы аэрозоля несут электрический заряд, что может привести к значительному увеличению χ ;

3) наличие влажности ведет к уменьшению скорости коагуляции до тех пор, пока при очень высокой влажности (относительная влажность более 60 %) не возникает противоположное явление.

Для смесей маленьких и крупных частиц дыма было отмечено, что маленькие частицы исчезают вследствие их агломерации с крупными частицами. На это в уравнении указывает член, содержащий размеры частиц.

Изменение скорости агломерации может быть рассчитано из отношения $(d_1 + d_2)^2 / (4d_1 d_2)$, которое равно единице для монодисперсного аэрозоля. Если аэрозоль состоит из двух групп различных частиц и отношение их диаметров очень велико, например $d_1:d_2 = 1:50$, то влияние на скорость коагуляции весьма значительно.

Если же аэрозоль состоит из частиц примерно одного размера, что чаще всего наблюдается на практике, то это влияние намного меньше.

Размер частицы, сталкивающейся с частицей единичного размера	1	1,2	1,5	2	3	5	10	25	50	100
$(d_1+d_2)^2/(4d_1d_2)$	1	1,008	1,042	1,125	1,333	1,800	3,025	6,760	13,00	25,50

Вторым фактором, влияющим на константу коагуляции и приводящим к несколько более высоким ее значениям по сравнению с рассчитанными по вышеприведенным уравнениям, является наличие между частицами сил Ван-дер-Ваальса. Однако влияние, оказываемое этими силами, исчисляется величиной не более нескольких процентов (самое большое – 10 %), поэтому в большинстве расчетов газоочистительного оборудования ею можно пренебречь.

Влияние заряда на скорость коагуляции частиц очень сложно, и экспериментальные данные по этому вопросу противоречивы. Если все частицы несут заряды одинакового знака, это замедляет коагуляцию,

тогда как разноименные заряды, возникающие на частицах в сильном электрическом поле, ускоряют агломерацию.

6.7.2. Агломерация частиц в потоке

В ламинарном потоке частицы могут сталкиваться и агломерировать вследствие различия скоростей, с которыми они движутся относительно друг друга. Скорость агломерации частиц пропорциональна диаметру частиц в третьей степени.

Турбулентность потока влияет на процесс коагуляции по следующим двум механизмам. Первый – связан с разностью скоростей флуктуации среды в двух точках. Этот механизм аналогичен описанному выше для случая ламинарного течения, и скорость агломерации частиц пропорциональна диаметру частиц в третьей степени. Второй – коагуляция протекает вследствие разности в скоростях флуктуации частиц, связанной с различием в величине инерции. Скорость агломерации частиц по этому механизму пропорциональна диаметру частиц во второй степени.

Скорость агломерации частиц может быть увеличена путем перемешивания газа для обеспечения турбулентности, при которой возрастает число соударений.

Конечно, в общем случае увеличение скорости перемешивания ведет не только к увеличению турбулентности; при этом появляются новые поверхности, на которых могут оседать частицы аэрозоля. Поскольку эти частицы аэрозоля удаляются из газа при любом контакте с лопастями вентилятора, то при увеличении скорости его вращения будет достигнута большая скорость удаления частиц.

Подобные рассуждения справедливы и в том случае, когда газовый поток пропускают через уплотненный слой насадочного материала с извилистыми проходами; при этом турбулентность газового потока возрастает и создаются новые поверхности осаждения при продувке газа через эти проходы.

6.7.3. Агломерация частиц с помощью звуковых волн

Возможно, наиболее эффективный метод быстрой агломерации частиц или капель в более крупные агрегированные единицы, которые затем можно осаждавать в обычных пылеулавливающих установках (например в циклонах), заключается в пропускании пылевого облака или тумана через колонну, в которой газ подвергается воздействию стоячих звуковых волн. Когда через облако, помещенное в узкую трубку, пропускают звуковые волны низкой интенсивности, вначале дым появляется в виде колец, поскольку частицы начинают мигрировать к точкам

пучности волны. Затем флокуляция становится заметной и в дыме можно различить гранулы. Хлопья увеличиваются и либо оседают на стенках, либо собираются в специальных плоскостях, образуя слоистые структуры.

Механизм акустической флокуляции до конца не выяснен, но можно предположить, что он сочетает следующие три фактора: совместное колебание частиц и газа, так называемая ортокинетическая коагуляция; давление звукового излучения и гидродинамические силы притяжения и отталкивания между соседними частицами.

При пропускании стоячих звуковых волн через газ, содержащий облако пыли, частицы, в зависимости от их размера и частоты колебаний, могут колебаться вместе с газом, если частота звуковых колебаний невелика, и будут отставать, если частота увеличивается. При очень высоких частотах крупные частицы будут оставаться практически неподвижными, тогда как более мелкие будут колебаться.

Процесс коагуляции включает две основные стадии. На первой стадии частицы колеблются под действием звуковых волн и принимают участие в общем перемещении между узлом и пучностью. Их размеры возрастают вследствие соударения с другими частицами. На второй стадии частицы имеют уже такие большие размеры, что они не могут далее следовать колебательному движению. Процесс коагуляции продолжается за счет соударений между крупными частицами, а также между крупными и мелкими частицами.

Применение звуковых волн для удаления аэрозоля из газов зависит от ряда факторов: частоты и интенсивности звука, концентрации и турбулентности аэрозоля и времени пребывания.

Турбулентность, создаваемая акустическим полем, способствует агломерации.

Время пребывания аэрозоля в акустическом пылеуловителе имеет важное значение для степени достигаемой агломерации. Экспериментально найдено, что показатель агломерации I , представляющий собой соотношение конечного и начального среднего диаметра частиц, является функцией произведения времени пребывания на интенсивность поля. В промышленной практике время контакта составляет 4 с и может быть уменьшено до 2 с, если интенсивность больше 13 Вт/м^2 .

6.7.4. Термическое осаждение

Силы, способствующие перемещению частиц от горячих к холодным областям, наблюдались в свободной от пыли области, окружающей горячее тело, которое помещено в облако дыма. Экспериментально было показано, что такое (свободное от пыли) пространство полностью

окружает горячее тело и оно возникает не под действием гравитационных сил, испарения с поверхности либо электростатических или центробежных сил; оно создается чисто термическими силами, существующими в областях с температурным градиентом, и под влиянием этих сил частицы движутся от горячей поверхности к холодной.

Природа термических сил была частично объяснена при разработке теорий, позволяющих оценить эти силы. Выяснилось, что она зависит от того, больше или меньше размер частиц средней длины свободного пробега молекул газа. В том случае, когда размер частицы меньше средней длины свободного пробега молекул газа λ , уравнения, полученные на основании кинетической теории газов, дают удовлетворительное совпадение с экспериментальными результатами. Предложенные уравнения основаны на расчете термических сил, прилагаемых к молекулам газа, которые находятся в поступательном движении, и переносящих тепло от горячих областей к холодным. При этом молекулы газа сталкиваются с частицей со стороны, обращенной к горячей области, с большей силой, чем со стороны, обращенной к холодной области.

Для частиц, размеры которых равны средней длине свободного пробега λ или превышают ее, можно использовать теорию *термической ползучести*, или термоосаждения. Теория основана на том, что на поверхности раздела твердое тело-газ между частицей и окружающим газом возникает сила. Если температура газа у поверхности твердого тела возрастает, то компонента скорости молекул в направлении увеличения температуры газов, покидающих поверхность, будет больше, чем в направлении газов, подошедших к поверхности. В результате этого возникает «сползание» газа с холодного участка поверхности частицы к ее горячему участку. В свою очередь частица будет испытывать воздействие силы, отталкивающей ее в направлении холодной области.

Согласно опубликованным данным эффективность процесса термоосаждения может достигать 94...98,8 %.

7. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

7.1. Гидромеханические способы очистки сточных вод

Для удаления взвешенных частиц из сточных вод используют периодические и непрерывные гидромеханические процессы процеживания, гравитационного и центробежного отстаивания и фильтрования. Выбор метода зависит от размера частиц примесей, физико-химических свойств и концентрации взвешенных частиц, расхода сточных вод и необходимой степени очистки.

Перед более тонкой очисткой сточные воды направляют на процеживание через решетки и сита, которые устанавливают перед отстойниками с целью извлечения из них крупных примесей.

Осаждением называется разделение жидких неоднородных систем путем выделения из жидкой фазы твердых или жидких взвешенных частиц под действием силы тяжести, центробежной силы. Соответственно различают гравитационное отстаивание и осадительное центрифугирование.

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

Материальный баланс механического разделения сточных вод от примесей. При отсутствии потерь веществ в процессе механического разделения сточных вод от примесей уравнения материального баланса имеют вид:

- по общему количеству веществ

$$G_{\text{см}} = G_{\text{осв}} + G_{\text{ос}}; \quad (7.1)$$

- по дисперсной фазе

$$G_{\text{см}} \cdot x_{\text{см}} = G_{\text{осв}} \cdot x_{\text{осв}} + G_{\text{ос}} \cdot x_{\text{ос}}, \quad (7.2)$$

где $G_{\text{см}}$, $G_{\text{осв}}$, $G_{\text{ос}}$ – масса исходной сточной воды, осветленной воды и получаемого осадка примесей, кг; $x_{\text{см}}$, $x_{\text{осв}}$, $x_{\text{ос}}$ – содержание примесей в исходной сточной воде, осветленной воде и осадке, масс. доли.

Совместное решение этих уравнений позволяет определить массовое количество осветленной воды $G_{\text{осв}}$ и массу осадка $G_{\text{ос}}$, получаемых при заданном содержании примесей в осадке и осветленной воде:

$$G_{\text{осв}} = G_{\text{см}} \cdot \frac{x_{\text{ос}} - x_{\text{см}}}{x_{\text{ос}} - x_{\text{осв}}}; \quad (7.3)$$

$$G_{oc} = G_{cm} \cdot \frac{x_{cm} - x_{ocb}}{x_{oc} - x_{ocb}}. \quad (7.4)$$

Содержание взвешенных частиц в осветленной воде и в осадке выбирается в зависимости от конкретных технологических условий процесса разделения.

7.1.1. Отстаивание сточных вод

Основным параметром, который используют при расчете осаждения, является скорость осаждения частиц. На шарообразную частицу диаметром $d_{\text{ч}}$, оседающую в отстойнике, действует несколько сил:

- сила тяжести, направленная вниз

$$G = m_{\text{ч}} \cdot g = \frac{\pi d_{\text{ч}}^3}{6} \cdot \rho_{\text{ч}} \cdot g; \quad (7.5)$$

- выталкивающая архимедова сила, направленная вверх

$$F_A = m_c \cdot g = \frac{\pi d_{\text{ч}}^3}{6} \cdot \rho_c \cdot g; \quad (7.6)$$

- сила сопротивления среды, направленная вверх

$$F_c = \xi \frac{\pi d_{\text{ч}}^2}{4} \cdot \frac{\rho_c \cdot w_{oc}^2}{2}, \quad (7.7)$$

где $\rho_{\text{ч}}$, ρ_c – плотность твердой частицы и водной среды соответственно, кг/м^3 , ξ – коэффициент сопротивления водной среды, который зависит от режима осаждения.

Скорость осаждения w_{oc} можно найти из условия равенства сил:

$$w_{oc} = \sqrt{\frac{4d_{\text{ч}} \cdot (\rho_{\text{ч}} - \rho_c) \cdot g}{3\xi \cdot \rho_c}}. \quad (7.8)$$

В ламинарном режиме осаждения при $\xi = 24/\text{Re}$ получим формулу Стокса

$$w_{oc} = \frac{d_{\text{ч}}^2 \cdot (\rho_{\text{ч}} - \rho_c) \cdot g}{18\mu_c}. \quad (7.9)$$

Существует и минимальный размер частиц, ниже которого наблюдаются отклонения от закона Стокса и при $\text{Re}_{\text{ч}} \leq 10^{-4}$ на скорость осаждения очень мелких частиц начинает влиять тепловое движение молекул среды. В таких условиях размер d частиц становится соизмеримым со средней длиной свободного пробега молекул среды. Расчеты показывают, что при $d \approx 0,1$ мкм частицы не осаждаются, а наблюдается лишь хаотическое броуновское движение частиц.

Скорость осаждения частиц нешарообразной формы меньше скорости осаждения шарообразных частиц. Для нешарообразных частиц в расчетных формулах используют эквивалентный диаметр $d_э$, который определяют по объему $V_ч$ или массе $G_ч$ частицы:

$$d_э = \sqrt[3]{6V_ч/\pi} = \sqrt[3]{6G_ч/(\pi\rho_ч)}. \quad (7.10)$$

При отстаивании сточных вод наблюдается стесненное осаждение, которое сопровождается столкновением частиц, трением между ними и изменением скоростей больших и малых частиц. Скорость стесненного осаждения меньше скорости свободного осаждения вследствие возникновения восходящего потока жидкости и увеличения вязкости среды. Скорость стесненного осаждения частиц одинакового размера при ламинарном режиме можно рассчитать по формуле Стокса с поправочным коэффициентом $R = (1 - \varphi) \cdot \frac{\mu_{с,0}}{\mu_с}$, который учитывает влияние концентрации взвешанных частиц и реологические свойства системы (здесь: вязкость среды с дисперсной фазой $\mu_с$ и без нее $\mu_{с,0}$; φ – доля дисперсной фазы):

$$w_{ос} = \frac{d_ч^2 \cdot (\rho_ч - \rho_с) \cdot g \cdot R}{18\mu_с}. \quad (7.11)$$

Скорость осаждения полидисперсной системы непрерывно изменяется во времени. Вследствие агломерации частиц она может изменяться в несколько раз по сравнению с теоретической. Способность к агломерации зависит от концентрации, формы, размера и плотности взвешенных частиц, от соотношения частиц различного размера и вязкости среды. Коэффициент агломерации характеризуется соотношением $K_a = d_ф/d_ч$, где $d_ф$ – фиктивный диаметр частицы, эквивалентный теоретической скорости ее осаждения. Для полидисперсных систем кинетику осаждения устанавливают опытным путем в виде кривой зависимости массы M осажденных частиц от времени осаждения τ (рис. 7.1).

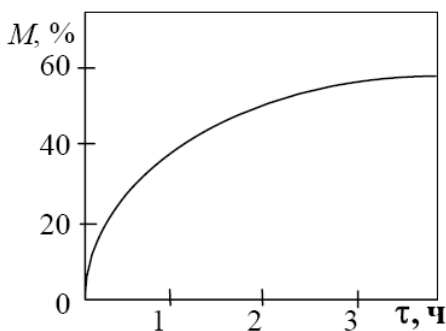


Рис. 7.1. Кинетика осаждения полидисперсных частиц

Процесс отстаивания используют также для очистки производственных сточных вод от нефти, масел, смол, жиров. Очистка от всплывающих примесей аналогична осаждению твердых веществ. Различие состоит в том, что плотность всплывающих частиц меньше, чем плотность воды. Для улавливания частиц нефти используют нефтеловушки, а для жиров – жироловушки. Скорость подъема частиц $w_{вс}$ легкой жидкости зависит от размера частиц $d_{ч}$, плотности всплывающих частиц $\rho_{л}$ и вязкости среды μ_c , т. е. от числа $Re_{ч}$.

В области $Re_{ч} < 0,25$ всплывание частиц происходит по зависимости Стокса:

$$w_{вс} = \frac{d_{ч}^2 \cdot (\rho_c - \rho_{л}) \cdot g}{18\mu_c}. \quad (7.12)$$

Движение частицы легкой фазы вверх вызывает в сточной воде вторичные потоки, тормозящие подъем. Скорость подъема с учетом торможения равна

$$w_{вс,т} = w_{вс} \frac{3\mu_{л} - 3\mu_c}{3\mu_{л} + 2\mu_c}, \quad (7.13)$$

где $\mu_{л}$ – коэффициент динамической вязкости более легкой всплывающей жидкости.

На процесс разделения оказывает влияние турбулентность, коагуляция и гидродинамическое комплексообразование. При вводе сточной воды в ловушки может произойти измельчение легкой жидкости при ударе струи о поверхность, что сопровождается изменением давления. Начальный размер частиц поддерживается капиллярным давлением $P_k = 4\sigma/d$ (σ – коэффициент поверхностного натяжения). При ударе струи возникает результирующее давление P_1 . Если $P_1 > P_k$, то происходит измельчение капель.

Отношение числа отстоявшихся частиц легкой жидкости определенного размера к общему числу частиц этой жидкости называют *эффектом отстаивания*.

Отстаивание сточных вод проводят в аппаратах, называемых отстойниками или сгустителями. Различают горизонтальные, радиальные, вертикальные, трубчатые, пластинчатые отстойники с наклонными перегородками.

Горизонтальные отстойники (рис. 7.2) представляют собой прямоугольные резервуары, имеющие два или более одновременно работающих отделения. Вода движется с одного конца отстойника к другому.

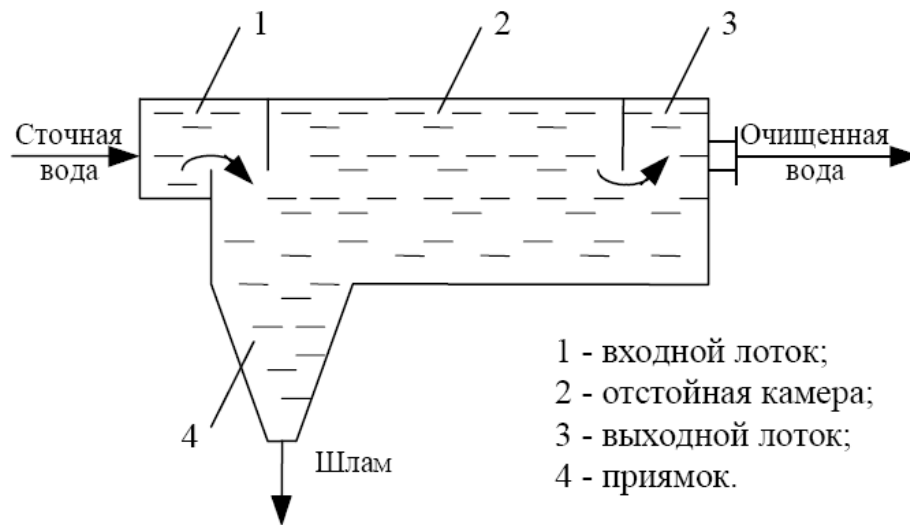


Рис. 7.2. Схема горизонтального отстойника

Глубина отстойника равна 1,5...4 м, длина 12...48 м, ширина коридора 3...6 м. Горизонтальные отстойники применяют при расходе сточной воды свыше 15000 м³/сут. Эффективность отстаивания достигает 60 %.

Отстойники проектируются в расчете на осаждение самых мелких частиц, находящихся в сточной воде. Поэтому время пребывания обрабатываемой сточной воды в аппарате должно быть больше времени осаждения мелких частиц или в пределе равно времени, необходимому для стесненного осаждения частицы наименьшего размера на дно аппарата с заданной высоты.

Производительность отстойника по осветленной воде $Q_{\text{осв}}$ (м³/с) выражается уравнением

$$Q_{\text{осв}} = v_{\text{п}} \cdot B \cdot H; \quad (7.14)$$

где $v_{\text{п}}$ – скорость потока сточной воды вдоль аппарата, м/с; B – ширина отстойника, м; H – высота слоя осветленной воды, м.

Время прохождения $\tau_{\text{п}}$ (с) сточной воды отстойника составит

$$\tau_{\text{п}} = \frac{L}{v_{\text{п}}}, \quad (7.15)$$

где L – длина отстойника, м.

За это же время частицы, осаждающиеся со скоростью $w_{\text{ос}}$ (м/с), должны пройти наибольший путь H . Следовательно, время отстаивания определится из уравнения:

$$\tau_{\text{ос}} = \frac{H}{w_{\text{ос}}}. \quad (7.16)$$

Следовательно

$$\tau_{\text{oc}} = \frac{H}{w_{\text{oc}}} = \tau_{\text{п}} = \frac{L}{v_{\text{п}}} = \frac{LBH}{Q_{\text{ocв}}}, \quad (7.17)$$

откуда производительность отстойника по осветленной воде составит:

$$Q_{\text{ocв}} = w_{\text{oc}} \cdot L \cdot B = w_{\text{oc}} \cdot F, \quad (7.18)$$

где $F = L \cdot B$ – поверхность отстойника в плане, м².

Необходимую поверхность осаждения находим с учетом скорости стесненного осаждения $w_{\text{ст}}$ из выражения

$$F = \frac{Q_{\text{ocв}}}{w_{\text{ст}}} \quad (7.19)$$

или с учетом массового расхода осветленной воды $G_{\text{ocв}}$ (кг/с) и ее плотности $\rho_{\text{ocв}}$ (кг/м³)

$$F = \frac{G_{\text{ocв}}}{\rho_{\text{ocв}} w_{\text{ст}}}. \quad (7.20)$$

С учетом уравнения материального баланса можно получить окончательное уравнение площади осаждения отстойника:

$$F = \frac{G_{\text{см}}}{\rho_{\text{ocв}} w_{\text{ст}}} \cdot \frac{x_{\text{oc}} - x_{\text{см}}}{x_{\text{oc}} - x_{\text{ocв}}}. \quad (7.21)$$

При расчете отстойника было принято допущение об отсутствии застойных зон и вихреобразования жидкости, вызванного неравномерностью осаждения частиц, что уменьшает скорость отстаивания. Поэтому в инженерных расчетах расчетно-теоретическое значение поверхности отстойника увеличивают на 30...35 %.

7.1.2. Центробежное осаждение примесей из сточных вод

Скорость разделения неоднородных систем в поле центробежных сил выше по сравнению со скоростью разделения этих систем в поле силы тяжести. Отношение центробежной силы к силе тяжести можно сделать сравнением ускорений, действующих на частицы примесей в центробежном и гравитационном полях, т.к. применительно к частице определенной массы силы пропорциональны ускорениям.

В общем случае центробежная сила $F_{\text{ц}}$ (Н) выражается равенством

$$F_{\text{ц}} = \frac{m \cdot v_0^2}{r} = \frac{G \cdot v_0^2}{g \cdot r}, \quad (7.22)$$

где m – масса вращающейся частицы, кг; G – вес частицы, Н; v_0 – окружная скорость вращения, м/с; r – радиус вращения, м.

Окружная скорость вращения равна

$$v_0 = \omega \cdot r = 2\pi nr/60, \quad (7.23)$$

где ω – угловая скорость вращения, рад/с; n – число оборотов в минуту.

Сопоставляя эти равенства, найдем

$$F_{ц} = \frac{G}{g \cdot r} \left(\frac{2\pi nr}{60} \right)^2 \quad (7.24)$$

или приближенно

$$F_{ц} = \frac{G \cdot r \cdot n^2}{900}. \quad (7.25)$$

Отношение центробежного ускорения v_0^2/r к ускорению силы тяжести g называют *фактором разделения*:

$$K_p = \frac{v_0^2}{g \cdot r}. \quad (7.26)$$

Для величины $G = 1H$ получаем

$$K = r - n^2/900. \quad (7.27)$$

Фактор разделения является важной характеристикой гидроциклонов и центрифуг, т.к., при прочих равных условиях, разделяющее действие при осадительном центрифугировании возрастает пропорционально величине K_p .

Для очистки сточных вод используют напорные и открытые (низконапорные) *гидроциклоны*. *Напорные гидроциклоны* применяют для осаждения твердых примесей, а *открытые гидроциклоны* – для удаления осаждающихся и всплывающих примесей.

При вращении жидкости в гидроциклонах (рис. 7.3) на частицы действуют центробежные силы, отбрасывающие тяжелые частицы к периферии потока, силы сопротивления движущегося потока, гравитационные силы и силы потока. Силы инерции в потоке жидкости незначительны и ими можно пренебречь. При высоких скоростях вращения центробежные силы значительно больше сил тяжести.

Скорость движения частицы в жидкости под действием центробежной силы зависит от ее диаметра $d_{ч}$, разности плотностей фаз $\Delta\rho$, вязкости μ_c и плотности ρ_c сточной воды и от ускорения центробежного поля J :

$$v_{ц} = k^{0,385} \cdot d_{ч}^m \cdot \rho_c^{(m-2)/3} \cdot \Delta\rho^{(m+1)/3} \cdot J^{(m+1)/3} / \mu_c^{(2m-1)/3}. \quad (7.28)$$

Коэффициент пропорциональности k и показатель степени m зависят от гидродинамического режима.

Для ламинарного режима при числе Рейнольдса $Re_{\text{ч}} = 1 \dots 6$; $m = 2$; $k = 1,7 \cdot 10^{-4}$. Для переходного режима при $Re_{\text{ч}} = 16 \dots 420$; $m = 1,2$; $k = 2,49 \cdot 10^{-3}$. Для турбулентного режима $Re_{\text{ч}} > 420$; $m = 5,36$; $k = 0,5$.

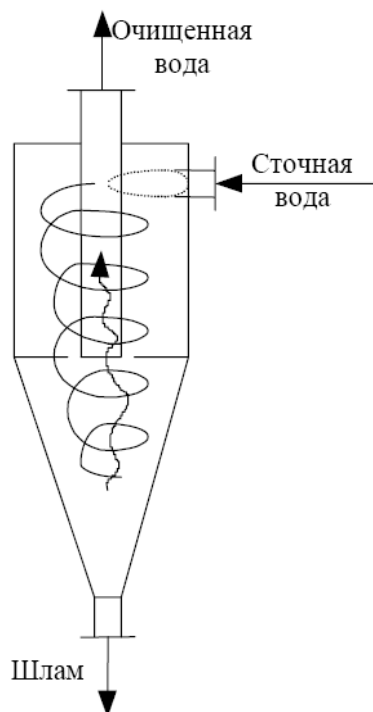


Рис. 7.3. Напорный гидроциклон

Кроме физических свойств жидкости на эффективность работы гидроциклонов влияют конструктивные параметры: диаметр аппарата, соотношение входного и сливных патрубков.

Гидроциклоны изготавливаются диаметром от 10 до 700 мм, высота цилиндрической части равна диаметру аппарата. Угол конусности равен $10 \dots 20^\circ$. Эффективность гидроциклонов находится на уровне 70 %. При изменении вязкости сточной воды скорость осаждения частиц увеличивается. С ростом плотности жидкости уменьшается разность плотности фаз $\Delta\rho = (\rho_{\text{ч}} - \rho_0)$. Это сопровождается снижением скорости осаждения частиц тяжелее воды, а для частиц легче воды – увеличением скорости всплывания.

Скорость осаждения пропорциональна квадрату скорости вращения частиц, которую можно считать равной скорости воды на входе в аппарат.

Гидроциклоны малого диаметра объединяют в общий агрегат, в котором они работают параллельно. Такие аппараты называют *мультигидроциклонами*. Мультигидроциклоны наиболее эффективны при очистке небольших количеств воды от тонкодисперсных примесей.

Производительность напорных гидроциклонов

$$Q = k_1 \cdot D_{\text{ц}} \cdot d_{\text{вх}} \cdot \sqrt{2g \cdot \Delta H}, \quad (7.29)$$

где k_1 – безразмерный коэффициент; $D_{\text{ц}}$ – диаметр гидроциклона, м; $d_{\text{вх}}$ – диаметр входного патрубка, м; ΔH – перепад давлений между сливными и выходными патрубками, Па.

Открытые (безнапорные) гидроциклоны применяют для очистки сточных вод от крупных примесей (гидравлической крупностью 5 мм/с). От напорных гидроциклонов, они отличаются большей производительностью и меньшим гидравлическим сопротивлением.

Для удаления осадков из сточных вод используются *отстойные и фильтрующие центрифуги*. В отстойных центрифугах (рис. 7.4) со сплошными стенками ротора производят разделение суспензий и эмульсий по принципу отстаивания.

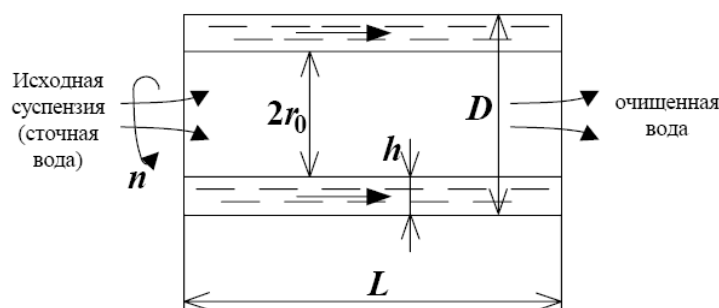


Рис. 7.4. Схема действия отстойной центрифуги

Разделение суспензий в отстойных центрифугах складывается из *стадий осаждения твердых частиц* на стенках ротора и *уплотнения образовавшегося осадка*. Первая из этих стадий протекает по законам гидродинамики, вторая – по закономерностям механики грунтов (пористых сред). При малой концентрации твердых частиц в сточной воде (не более 4 % об.) наблюдается свободное осаждение их в роторе без образования четкой поверхности раздела между чистой жидкостью и еще не расслоившейся суспензией. При повышенной концентрации образуется ясная граница раздела вследствие стесненного осаждения твердых частиц. Вследствие неоднородности по радиусу интенсивности поля центробежных сил и площади осаждения закономерности процессов осаждения в отстойных центрифугах отличаются от осаждения в отстойниках.

Разделяющая способность отстойных центрифуг характеризуется *индексом производительности* $I_{\text{ц}}$, который является произведением площади цилиндрической поверхности осаждения F в роторе на фактор разделения $K_{\text{р}}$:

$$I_{\text{ц}} = F \cdot K_{\text{р}}, \quad (7.30)$$

откуда

$$K_{\text{р}} = I_{\text{ц}} / F. \quad (7.31)$$

Величину $I_{\text{ц}}$ следует считать равной площади отстойника, эквивалентного по производительности (для данной суспензии) рассматриваемой центрифуге.

Фактор разделения для отстойной центрифуги равен

$$K_{\text{р}} = \frac{\omega^2 \cdot D_{\text{ср}}}{2g} = \frac{2\pi n^2 D_{\text{ср}}}{g} \approx \frac{(D-h)n^2}{2 \cdot 900}, \quad (7.32)$$

где $D_{\text{ср}} = (D - h)$ – средний диаметр слоя жидкости в центрифуге; D – диаметр барабана центрифуги; h – высота слоя жидкости в барабане центрифуги.

Площадь цилиндрической поверхности осаждения в роторе

$$F = \pi(D-h)L, \quad (7.33)$$

откуда получим

$$I_{\text{ц}} = F \cdot K_{\text{р}} \approx \pi L (D-h)^2 n^2 / 1800. \quad (7.34)$$

Индекс производительности зависит от режима осаждения частиц:

- в переходном режиме $I_{\text{ц}} = F \cdot K_{\text{р}}^{0,715}$;
- в турбулентном режиме $I_{\text{ц}} = F \cdot K_{\text{р}}^{0,5}$.

Производительность отстойных центрифуг снижается по сравнению с теоретической вследствие отставания скорости вращения жидкости от скорости вращения ротора, неравномерности течения жидкости вдоль ротора, образование вихревых зон, увлекающих осажденные частицы.

7.1.3. Фильтрация сточных вод

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

Механизм извлечения частиц из воды на фильтрах с зернистой перегородкой:

- 1) процеживание с механическим извлечением частиц;
- 2) гравитационное осаждение;
- 3) инерционное захватывание;
- 4) химическая адсорбция;
- 5) физическая адсорбция;

- 6) адгезия;
- 7) коагуляционное осаждение;
- 8) биологическое выращивание.

В общем случае эти механизмы могут действовать совместно и процесс фильтрования состоит из 3-х стадий:

- 1) перенос частиц на поверхность вещества, образующего слой;
- 2) прикрепление к поверхности;
- 3) отрыв от поверхности.

По характеру механизма задерживания взвешенных частиц различают 2 вида фильтрования:

- 1) фильтрование через пленку (осадок) загрязнений, образующихся на поверхности зерен загрузки;
- 2) фильтрование без образования пленки загрязнений.

В первом случае задерживаются частицы, размер которых больше пор материала, а затем образуется слой загрязнений, который является также фильтрующим материалом. Такой процесс характерен для медленных фильтров, которые работают при малых скоростях фильтрования. Во втором случае фильтрование происходит в толще слоя загрузки, где частицы задерживаются на зернах фильтрующего материала адгезионными силами. Такой процесс характерен для скоростных фильтров. Величина сил адгезии зависит от крупности и формы зерен, от шероховатости поверхности и ее химического состава, от скорости потока и температуры жидкости, от свойств примесей.

Прилипшие частицы постоянно испытывают влияние движущегося потока, который срывает их с поверхности фильтрующего материала. При равенстве числа частиц, поступающих в единицу времени на поверхность фильтрующего слоя и покидающих ее, наступает насыщение поверхности и она перестает осветлять сточные воды.

Важными характеристиками пористой среды являются порозность и удельная поверхность. *Порозность (пористость)* зависит от структуры пористой среды и связана как с размером зерен, так и с их формой и укладкой. Если обозначим порозность через ε , а долю объема, занимаемую телом через ν , то $\varepsilon = 1 - \nu$.

При $\varepsilon = 0$ пористая среда превращается в сплошное тело, а при $\varepsilon = 1$ в максимальное пористое тело, когда размеры стенок твердого вещества пренебрежимо малы.

Удельная поверхность слоя определяется не только порозностью, но и пористостью отдельных зерен, а также зависит от формы зерен. Коэффициент формы существенно влияет на емкость пористого фильтрующего слоя и коэффициент гидравлического сопротивления.

Удельную объемную поверхность a ($\text{м}^2/\text{м}^3$) пористого (зернистого) слоя вычисляют по формуле

$$a = 6(1 - \varepsilon)\Phi/d_3, \quad (7.35)$$

где Φ – коэффициент формы зерен слоя; d_3 – эквивалентный диаметр зерен слоя, м.

На основе внутренней задачи гидродинамики, рассматривающей движение внутри каналов, образуемых пустотами и порами между элементами слоя, предложено выражение, по внешнему виду аналогичное уравнению для определения потери давления на трение в трубопроводах:

$$\Delta P_c = \lambda H a \rho_0 w_0^2 / (8\varepsilon^3), \quad (7.36)$$

где λ – общий коэффициент сопротивления, отражающий влияние сопротивления трения и местных сопротивлений, возникающих при движении жидкости (газа) по каналам слоя и обтекании отдельных элементов слоя; H – высота слоя, м; a – удельная поверхность, представляющая поверхность частиц материала, находящихся в единице объема, занятого слоем, $\text{м}^2/\text{м}^3$; ρ_0 – плотность жидкости или газа; w_0 – фиктивная (приведенная) скорость жидкости или газа, рассчитываемая как отношение объемного расхода движущейся среды ко всей площади поперечного сечения слоя, м/с; ε – порозность, или доля свободного объема, т. е. отношение объема свободного пространства между частицами к объему, занятому слоем:

Значение λ находят по уравнению

$$\lambda = 133/\text{Re} + 2,34. \quad (7.37)$$

Критерий Рейнольдса определяют по формуле

$$\text{Re} = 4 w_0 \rho_0 / (a \mu_0), \quad (7.38)$$

где μ_0 – динамическая вязкость жидкости или газа.

Если неизвестно значение a , можно использовать выражение, полученное исходя из внешней задачи гидродинамики при обтекании отдельных элементов слоя:

$$\Delta P_c = 3\lambda H(1 - \varepsilon)\rho_0 w_0^2 / (4\varepsilon^3 d_{\text{ч}}\Phi), \quad (7.39)$$

где $d_{\text{ч}}$ – диаметр частиц правильной шаровой формы; для частиц неправильной формы $d_{\text{ч}}$ – диаметр эквивалентного шара, т. е. шара, имеющего такой же объем, как и частица, м; Φ – фактор (коэффициент) формы частицы, определяемый соотношением $\Phi = F_{\text{ш}}/F_{\text{ч}}$ ($F_{\text{ш}}$ – поверхность шара, имеющего тот же объем, что и данная частица с поверхностью $F_{\text{ч}}$). Критерий Рейнольдса в этом случае рассчитывают по формуле

$$\text{Re} = 2/3 [\Phi/(1 - \varepsilon)]\text{Re}_0, \quad (7.40)$$

где $\text{Re}_0 = w_0 d_{\text{ч}} \rho_0 / \mu_0$.

Связь между удельной поверхностью и другими характеристиками слоя осуществляется с помощью соотношения

$$a = 6(1-\varepsilon)/(F d_{\text{ч}}). \quad (7.41)$$

При свободной засыпке шарообразных частиц доля свободного объема составляет $\varepsilon = 0,4$. Фактор формы для округлых частиц заключен в пределах между $\Phi = 1$ (для правильных шаров) и $\Phi = 0,806$ (для правильных кубов). Для цилиндрических частиц фактор формы меняется в зависимости от отношения высоты цилиндра $h_{\text{ц}}$ к его диаметру $d_{\text{ц}}$.

Например, $\Phi = 0,69$ при $h_{\text{ц}}/d_{\text{ц}} = 5$; $\Phi = 0,32$ при $h_{\text{ц}}/d_{\text{ц}} = 0,05$.

Кинетика фильтрования и материальный баланс описывается уравнением:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x \cdot \partial \tau} + a \cdot v_{\text{ф}} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + b \cdot \frac{\partial c}{\partial \tau} = 0, \quad (7.42)$$

где c – концентрация взвешенных веществ в сточных водах; x – длина участка канала, на котором происходит выделение примеси; a и b – константы скорости отрыва и прилипания частиц; $v_{\text{ф}}$ – скорость фильтрования.

Продолжительность работы фильтра до «проскока» является временем защитного действия τ_3 . Продолжительность работы фильтра до «проскока» частиц в фильтрат определяют по формуле

$$\tau_3 = \frac{1}{k} \left(\frac{l}{v_{\text{ф}}^{1,7} d_{\text{ч}}^{0,7}} - \frac{s_0 d_{\text{ч}}}{v_{\text{ф}}} \right), \quad (7.43)$$

где l – толщина фильтрующего слоя; $d_{\text{ч}}$ – размер частиц фильтрующего слоя; k и s_0 – константы, зависящие от концентрации взвешенных веществ в исходной и осветленной сточной воде.

Взвешенные вещества при прохождении через слой материала уменьшают порозность и изменяют поверхность. Сопротивление фильтрующего слоя возрастает по мере прохождения сточной воды.

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

Медленные фильтры используют для фильтрования некоагулируемых сточных вод. Скорость фильтрования зависит в них от концентрации взвешенных частиц: до 25 мг/л скорость принимают 0,2...0,3 м/ч; при 25...30 мг/л – 0,1...0,2 м/ч.

Скоростные фильтры бывают одно- и многослойными. У однослойного фильтра слой состоит из одного и того же материала, у многослойных – из различных материалов (например, из антрацита и песка).

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

7.2. Физико-химические методы очистки сточных вод

К физико-химическим методам очистки сточных вод относят коагуляцию, флотацию, адсорбцию, ионный обмен, экстракцию, ректификацию, выпаривание, дистилляцию, обратный осмос и ультрафильтрацию, кристаллизацию, десорбцию и др. Эти методы используют для удаления из сточных вод тонкодисперсных взвешенных твердых и жидких частиц, растворимых газов, минеральных и органических веществ.

Использование физико-химических методов для очистки сточных вод по сравнению с биохимическим имеет ряд преимуществ:

- 1) возможность удаления из сточных вод токсичных, биохимически неокисляемых органических загрязнений;
- 2) достижение более глубокой и стабильной степени очистки;
- 3) меньшие размеры сооружений;
- 4) меньшая чувствительность к изменениям нагрузок;
- 5) возможность полной автоматизации;
- 6) более глубокая изученность кинетики некоторых процессов, а также вопросов моделирования, математического описания и оптимизации, что важно для правильного выбора и расчета аппаратуры;
- 7) методы не связаны с контролем за деятельностью живых организмов;
- 8) возможность рекуперации различных веществ.

Выбор того или иного метода очистки (или нескольких методов) производят с учетом санитарных и технологических требований, предъявляемых к очищенным производственным сточным водам с целью дальнейшего их использования, а также с учетом количества сточных вод и концентрации загрязнений в них.

7.2.1. Коагуляция и флокуляция загрязнений сточных вод

Скорость осаждения частиц будет возрастать с увеличением размера частиц. Для ускорения отстаивания используют коагуляцию частиц, т. е. укрупнение их с помощью вводимых в суспензию коагулянтов, в результате чего под действием молекулярных сил сцепления происходит слипание мелких частиц в крупные конгломераты (хлопья, флокулы).

Коагуляция – это процесс укрупнения дисперсных частиц в результате их взаимодействия и объединения в агрегаты. В очистке сточных вод ее применяют для ускорения процесса осаждения тонкодисперсных примесей и эмульгированных веществ. Коагуляция наиболее эффективна для удаления из воды коллоидно-дисперсных частиц, т. е. частиц размером 1...100 мкм. Коагуляция может происходить самопроизвольно или под влиянием химических и физических процессов. В процессе очистки сточных вод коагуляция происходит под влиянием добавляемых к ним специальных веществ – коагулянтов. *Коагулянты* в воде образуют хлопья гидроксидов металлов, которые быстро оседают под действием силы тяжести. Хлопья обладают способностью улавливать коллоидные и взвешенные частицы и агрегировать их. Так как коллоидные частицы имеют слабый отрицательный заряд, а хлопья коагулянтов – слабый положительный заряд, то между ними возникает взаимное притяжение.

Для коллоидных частиц характерно образование на поверхности частиц двойного электрического слоя. Одна часть двойного слоя фиксирована на поверхности раздела фаз, а другая создает облако ионов, т. е. одна часть двойного слоя является неподвижной, а другая подвижной (диффузный слой). Разность потенциалов, возникающая между неподвижной и подвижной частями слоя (в объеме жидкости) называется *дзета-потенциалом* ξ или *электрокинетическим потенциалом*, отличным от термодинамического потенциала E , который представляет собой разность потенциалов между поверхностью частиц и жидкостью. Дзета-потенциал зависит как от E , так и от толщины двойного слоя. Его значение определяет величину электростатических сил отталкивания частиц, которые предохраняют частицы от слипания друг с другом. Малый размер коллоидных частиц загрязнений и отрицательный заряд, распределенный на их поверхности, обуславливает высокую стабильность коллоидной системы.

Чтобы вызвать коагуляцию коллоидных частиц, необходимо снизить величину их дзета-потенциала до критического значения добавлением ионов, имеющих положительный заряд. Таким образом, при коагуляции происходит дестабилизация коллоидных частиц вследствие нейтрализации их электрического заряда. Эффект коагуляции зависит от валентности иона коагулянта, несущего заряд, противоположный знаку заряда частиц. Чем выше валентность, тем более эффективно коагулирующее действие.

Для начала коагуляции частицы должны приблизиться друг к другу на расстояние, при котором между ними действуют силы притяжения и химического сродства. Сближение частиц происходит в результате бро-

уновского движения, а также при ламинарном или турбулентном движении потока воды. Коагулирующее действие солей есть результат гидролиза, который проходит вслед за растворением.

В качестве коагулянтов *используют бентонит, электролиты, растворимые в воде соли алюминия $Al_2(SO_4)_3$, соли железа $FeCl_3$ или их смеси, которые гидролизуются, образуют хлопьевидные гидраты оксидов металлов.*

Выбор коагулянта зависит от его состава, физико-химических свойств и стоимости, концентрации примесей в воде, от pH и солевого состава воды.

Соли железа как коагулянты имеют ряд преимуществ перед солями алюминия: лучшее действие при низких температурах воды, более широкая область оптимальных значений pH среды, большая прочность и гидравлическая крупность хлопьев; возможность использовать для вод с более широким диапазоном солевого состава; способность устранять вредные запахи и привкусы, обусловленные присутствием сероводорода. Однако имеются и недостатки: образование при реакции катионов железа с некоторыми органическими соединениями сильно окрашивающих растворимых комплексов; сильные кислотные свойства, усиливающие коррозию аппаратуры; менее развитая поверхность хлопьев.

При использовании смесей сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ и хлорного железа $FeCl_3$ в соотношениях от 1:1 до 1:2 достигается лучший результат коагулирования, чем при отдельном использовании реагентов. Для обработки сточных вод также могут быть использованы различные глины, алюминийсодержащие отходы производства, травильные растворы, пасты, смеси, шлаки, содержащие диоксид кремния.

Скорость коагуляции зависит от концентрации электролита. При малых концентрациях электролита эффективность соударения частиц, т. е. отношение числа столкновений, окончившихся слипанием, к общему числу столкновений, близка к нулю ($\psi = 0$). По мере роста концентрации скорость коагуляции увеличивается, но не все столкновения оканчиваются слипанием частиц – такую коагуляцию называют медленной. При $\psi = 1$ наступает быстрая коагуляция, при которой все столкновения частиц заканчиваются образованием агрегатов.

Скорость быстрой коагуляции для неподвижной среды при броуновском движении частиц по теории Смолуховского равна:

$$\frac{dn_x}{d\tau} = k(n_0 - n_x)^2. \quad (7.44)$$

Количество частиц в единице объема воды за время τ для быстрой и медленной коагуляции определяется по формулам:

$$n_{\tau} = n_0 / \left(1 + \frac{\tau}{T_{1/2}} \right); \quad (7.45)$$

$$n_{\tau} = n_0 / \left[1 + \psi \left(\frac{\tau}{T_{1/2}} \right) \right], \quad (7.46)$$

где k – константа коагуляции; n_x – число агрегатов частиц; n_0 – начальная концентрация частиц; $T_{1/2}$ – время коагуляции, в течение которого количество частиц в единице объема уменьшается вдвое; ψ – коэффициент эффективности столкновений частиц.

В полидисперсных системах коагуляция происходит быстрее, чем в монодисперсных, т.к. крупные частицы при оседании увлекают за собой более мелкие. Форма частиц также влияет на скорость коагуляции. Например, удлинённые частицы коагулируют быстрее, чем шарообразные.

Размер хлопьев (в пределах 0,5...3 мм) определяется соотношением между молекулярными силами, удерживающими частицы вместе, и гидродинамическими силами отрыва, стремящихся разрушить агрегаты. Для характеристики хлопьев используют эквивалентный диаметр.

$$d_3 = 0,136 \sqrt{\frac{v_0 \cdot w_{oc}}{[(\rho_x - 1)k_{\phi}]}}; \quad (7.47)$$

где v_0 – кинематическая вязкость воды; ρ_x – плотность хлопьев; w_{oc} – скорость свободного осаждения хлопьев.

Плотность хлопьев определяется с учетом плотности воды ρ_0 и твердой фазы ρ_T и объема твердого вещества в единице объема хлопьев δ_T :

$$\rho_x = \rho_0 + \delta_T(\rho_T - \rho_0). \quad (7.48)$$

Прочность хлопьев зависит от гранулометрического состава образующихся агрегатов частиц и пластичности. Агломераты частиц, неоднородных по размеру, прочнее, чем однородных. Вследствие выделения газа из воды, а также в результате аэрации и флотации происходит газонасыщение хлопьев, которое сопровождается уменьшением плотности хлопьев и уменьшением скорости осаждения.

Для хлопьевидных частиц в пределах объемных концентраций взвеси C_0 от 0 до 0,2 кг/м³ скорость стесненного осаждения можно считать

$$w_{ст} = w_{oc} (1 - 3,5 C_0) / (1 - \phi). \quad (7.49)$$

Отношение скорости стесненного осаждения к скорости свободного осаждения частиц равно

$$w_{cm}/w_{oc} = \sqrt{(1 - \varphi) \cdot \xi_0 / \xi_c}, \quad (7.50)$$

где ξ_0 и ξ_c – коэффициенты сопротивления частицы при свободном и стесненном осаждении.

Кроме коагулянтов к осветляемой жидкости добавляют небольшие количества флокулянтов, способствующих слипанию агрегативно неустойчивых твердых частиц.

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

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

Для очистки сточных вод используют природные и синтетические флокулянты. К природным флокулянтам относятся крахмал, декстрин, эфиры целлюлозы и др. Активный диоксид кремния ($x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) является наиболее распространенным неорганическим флокулянтом. Из синтетических органических флокулянтов наибольшее применение получил полиакриламид (ПАА). При выборе состава и дозы флокулянта учитывают свойства его макромолекул и природу дисперсионных частиц. Оптимальная доза ПАА для очистки промышленных сточных вод колеблется в пределах 0,4...1 г/м³.

Механизм действия флокулянтов основан на явлении адсорбции молекул флокулянта на поверхности коллоидных частиц, на образовании сетчатой структуры молекул флокулянта, на слипании коллоидных частиц за счет сил Ван-дер-Ваальса. При действии флокулянтов между коллоидными частицами образуются трехмерные структуры, способные к более быстрому и полному отделению от жидкой фазы.

Эффективность любого флокулянта рассчитывают по формуле

$$\eta_{\phi} = \frac{w_{\text{сф}} - w_0}{w_0 \cdot q}, \quad (7.51)$$

где $w_{\text{сф}}$ и w_0 – скорость осаждения сфлокулированного и несфлокулированного шлама, мм/с; q – расход флокулянта на 1 т твердого вещества, г.

Процесс очистки сточных вод коагуляцией и флокуляцией (рис. 7.5) состоит из стадий:

- 1) дозирование;
- 2) смешение реагентов со сточной водой;
- 3) хлопьеобразование;
- 4) осаждение хлопьев.

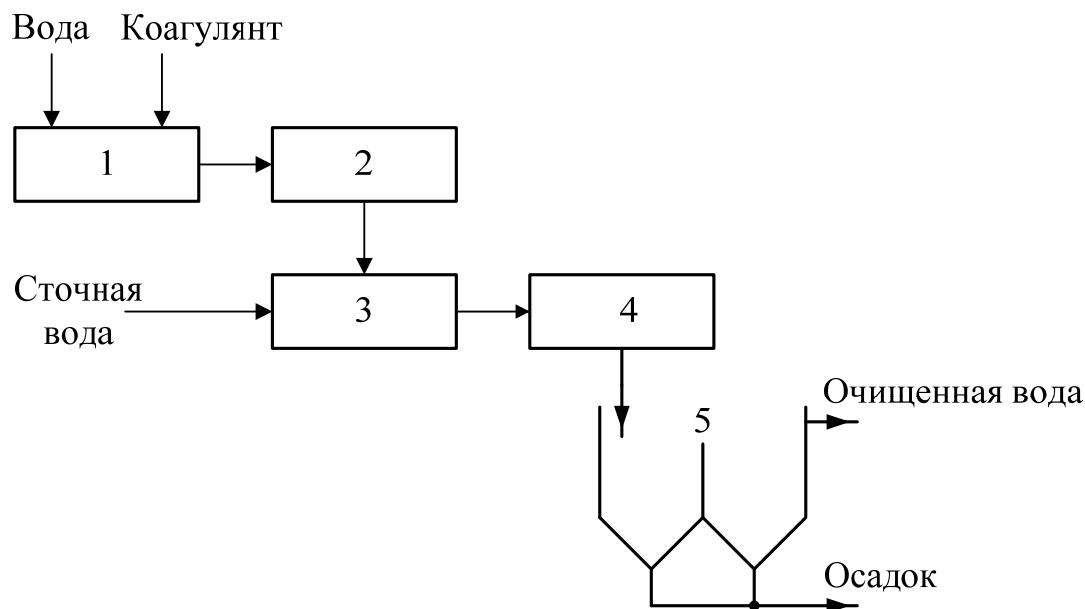


Рис. 7.5. Схема процессов коагуляции и флокуляции:
1 – емкость для приготовления раствора; 2 – дозатор; 3 – смеситель;
4 – камера хлопьеобразования; 5 – отстойник

7.2.2. Флотационная очистка сточных вод

Флотация – процесс молекулярного прилипания частиц флотируемого материала к поверхности раздела газа и жидкости, обусловленный избытком свободной энергией поверхностных пограничных слоев, а также поверхностными явлениями смачивания.

Флотацию применяют для удаления из сточных вод нерастворимых дисперсионных примесей, которые самопроизвольно плохо отстаиваются, а также для удаления растворенных веществ, например, поверхностно-активных веществ (ПАВ). Процесс очистки сточных вод от ПАВ называют пенной сепарацией или пенным концентрированием. Флотацию применяют для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих производств, искусственного волокна, целлюлозно-бумажного, кожевенного, пищевых, химических производств. Ее используют также для выделения активного ила после биохимической очистки.

Достоинствами флотации являются непрерывность процесса, широкий диапазон применения, невысокие капитальные и эксплуатацион-

ные затраты, простая аппаратура, селективность выделения примесей, большая скорость процесса по сравнению с отстаиванием, возможность получения шлама более низкой влажности, высокая степень очистки (95...98 %), возможность рекуперации удаляемых веществ. Флотация сопровождается также аэрацией сточных вод, снижением концентрации ПАВ и легкоокисляемых веществ, бактерий и микроорганизмов.

Процесс очистки сточных вод, содержащих ПАВ, нефтепродукты, масла, волокнистые материалы, методом флотации заключается в образовании комплексов «частицы-пузырьки», всплывание этих комплексов и удаление образовавшегося пенного слоя с поверхности обрабатываемой жидкости.

Прилипание частицы к поверхности газового пузырька возможно только тогда, когда наблюдается *несмачивание* или *плохое смачивание* частицы жидкостью.

Смачивающая способность жидкости зависит от ее полярности, с возрастанием которой способность жидкости смачивать твердые тела уменьшается. Внешним проявлением способности жидкости к смачиванию является величина поверхностного натяжения на границе с газовой фазой, а также разность полярностей на границе жидкой и твердой фаз. Процесс флотации идет эффективно при поверхностном натяжении воды не более 60...65 мН/м. Степень смачиваемости водой твердых или газовых частиц, взвешенных в воде, характеризуются величиной краевого угла смачивания θ . Чем больше угол θ , тем больше гидрофобия поверхности частицы, т. е. увеличивается вероятность прилипания к ней и прочность удержания на ее поверхности воздушных пузырьков. Такие частицы обладают малой смачиваемостью и легко флотируются.

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

При закреплении пузырька образуется трехфазный периметр-линия, ограничивающий площадь прилипания пузырька и являющийся границей трех фаз – твердой, жидкой и газообразной (рис. 7.6)

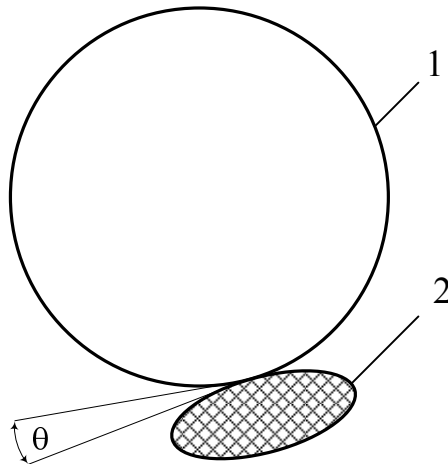


Рис. 7.6. Схема элементарного акта флотации:
1 – пузырек газа; 2 – твердая частица

Касательная к поверхности пузырька в точке трехфазного периметра и поверхность твердого тела образуют обращенный в воду угол θ , называемый краевым углом смачивания.

Вероятность прилипания зависит от смачиваемости частицы, которая характеризуется величиной краевого угла θ . Чем больше краевой угол смачивания, тем больше вероятность прилипания и прочность удерживания пузырька на поверхности частицы. На величину смачиваемости поверхности взвешенных частиц влияют адсорбционные явления и присутствие в воде примесей ПАВ, электролитов и др.

ПАВ адсорбируясь на частицах, понижают их смачиваемость, т. е. являются гидрофобными. Повышения гидрофобности частиц можно достичь также адсорбцией молекул растворенных газов на их поверхности.

Энергия образования комплекса E_k «пузырек-частица» равна

$$E_k = \sigma(1 - \cos\theta), \quad (7.52)$$

где σ – поверхностное натяжение воды на границе с воздухом.

Для частиц, хорошо смачиваемых водой, $\theta \rightarrow 0$, а $\cos\theta \rightarrow 1$, следовательно, прочность прилипания минимальна, а для несмачиваемых частиц – максимальна.

Эффект разделения флотацией зависит от размера и количества пузырьков воздуха. Оптимальный размер пузырьков равен 15...30 мкм. При этом необходима высокая степень насыщения воды пузырьками, или большое газосодержание. Повышение концентрации примесей увеличивает вероятность столкновения и прилипания частиц к пузырькам. Для стабилизации размеров пузырьков в процессе флотации вводят различные пенообразователи, которые уменьшают поверхностную энергию

раздела фаз: сосновое масло, крезол, фенолы, алкилсульфат натрия, обладающие собирательными и пенообразующими свойствами.

Вес флотируемой частицы не должен превышать силы прилипания ее к пузырьку и подъемной силы пузырьков. Размер частиц, которые хорошо флотируются, зависит от плотности материала частиц и равен 0,2...1,5 мм.

В зависимости от способа получения пузырьков в воде существуют следующие способы флотационной очистки:

- флотация пузырьками, образующимися путем механического дробления воздуха (механическими турбинами-импеллерами, форсунками, с помощью пористых пластин и каскадными методами);
- флотация пузырьками, образующимися из пересыщенных растворов воздуха в воде (вакуумная, напорная);
- электрофлотация.

Процесс образования комплекса пузырек-частица происходит в три стадии: сближение пузырька воздуха и частицы в жидкой фазе, контакт пузырька с частицей и прилипание пузырька к частице.

Прочность соединения пузырек-частица зависит от размеров пузырька и частицы, физико-химических свойств пузырька, частицы и жидкости, гидродинамических условий и других факторов.

Процесс очистки стоков при флотации заключается в следующем: поток жидкости и поток воздуха (мелких пузырьков) в большинстве случаев движутся в одном направлении. Взвешенные частицы загрязнений находятся во всем объеме сточной воды и при совместном движении с пузырьками воздуха происходит агрегатирование частицы с воздухом. Если пузырьки воздуха значительных размеров, то скорости воздушного пузырька и загрязненной частицы различаются так сильно, что частицы не могут закрепиться на поверхности воздушного пузырька. Кроме того, большие воздушные пузырьки при быстром движении сильно перемешивают воду, вызывая разъединение уже соединенных воздушных пузырьков и загрязненных частиц. Поэтому для нормальной работы флотатора во флотационную камеру не допускаются пузырьки более определенного размера.

Вакуумная флотация. Вакуумная флотация основана на понижении давления ниже атмосферного в камере флотатора. При этом происходит выделение воздуха, растворенного в воде. При таком процессе флотации образование пузырьков воздуха происходит в спокойной среде, в результате чего улучшается агрегирование комплексов частица-пузырек и не нарушается их целостность вплоть до достижения ими поверхности жидкости.

Создание вакуума в большом закрытом резервуаре представляет большие технические трудности из-за необходимости большой герметизации системы и усиления конструкции установки.

Напорная флотация. Этот вид очистки сточных вод выполняется в две стадии: насыщение воды воздухом под давлением; выделение пузырьков воздуха соответствующего диаметра и всплытие взвешенных и эмульгированных частиц примесей вместе с пузырьками воздуха. Если флотация проводится без добавления реагентов, то такая флотация относится к физическим способам очистки сточных вод. Если флотационный процесс идет с добавлением химических реагентов, то такая очистка сточных вод считается физико-химической. Применение химических реагентов улучшает качество очистки воды, но вызывает образование большого количества шлама, нуждающегося в дальнейшей переработке.

Современные схемы флотационных установок можно разделить на три основные группы.

- с насыщением всего потока сточной воды воздухом;
- с насыщением части потока сточной воды воздухом;
- с насыщением части очищенной воды воздухом и смешением ее со сточной водой, поступающей на очистку.

Первая схема является наиболее простой. Сточная вода насыщается воздухом под давлением и поступает в напорный резервуар, в котором воздух растворяется, а не растворившиеся пузырьки отделяются от воды. Воздух подается во всасывающую линию насоса при помощи эжектора. Подача воздуха во всасывающий коллектор насоса способствует более интенсивному растворению воздуха в воде по отношению к предполагаемому растворению, рассчитанному по имеющимся эмпирическим формулам. Основной процесс растворения воздуха в воде происходит в напорных резервуарах. В функции напорных резервуаров входит также отделение нерастворившихся пузырьков воздуха от воды. При использовании во флотационном процессе химических реагентов напорные резервуары служат также для процессов образования хлопьев. Наибольшее распространение получили напорные резервуары с вертикальной перегородкой. Время пребывания воды в напорном резервуаре обычно составляет 1...2 мин.

Образование пузырьков происходит в редуционном клапане, который поддерживает давление «до себя», т. е. в системе насос-напорный резервуар-трубопровод. Редуционный клапан поддерживает практически постоянное давление.

Дальнейшее движение пузырьков воздуха происходит во флотационной камере. Здесь пузырьки агрегируются с частицами. В промыш-

ленности используют флотаторы двух типов в зависимости от формы в плане: прямоугольный и круглый.

В прямоугольном флотаторе сточная вода подается в приемную камеру флотатора с помощью распределительной перфорированной трубы. Смесь сточной воды и воздуха из приемной камеры переливается через струегасящую перегородку в отстойную камеру. Здесь происходит разделение сточной жидкости на очищенную воду и шлам. Очищенная вода отводится из отстойной камеры с помощью перфорированной трубы. Шлам сбрасывается в камеру пены скребками ленточного транспортера.

Современные горизонтальные флотаторы имеют длину 2...36 м и ширину до 6 м. На этой длине флотаторы могут иметь не одну, а несколько флотационных камер. В многокамерной флотационной установке сток, содержащий нефть, с помощью гидроэлеватора, потребляющего около 50 % рециркуляционного расхода, поднимается в камеру грубой очистки, в центре которой установлен гидроциклон, а затем последовательно проходит три флотационных отделения и отстойную камеру. Флотационная очистка по этой схеме является наиболее простой. Недостатки ее: повышенное эмульгирование нефтепродуктов и смол при перекачке центробежными насосами, а также необходимость перекачки под давлением всего объема сточной жидкости.

Вторая схема флотационной очистки отличается от первой тем, что воздухом насыщается только часть сточной воды. Эта схема не избавляет от эмульгирования нефтепродуктов, но снижает энергетические затраты.

По третьей схеме сточная вода подается непосредственно во флотатор, а часть очищенной воды насыщается воздухом и перемешивается со стоками перед флотатором.

Цилиндрические флотаторы более компактны и широко используются в промышленности. Они работают также по трем выше перечисленным схемам. Цилиндрические флотаторы рассчитаны на производительность 100...4000 м³/ч, т. е. на гораздо большую производительность по сравнению с прямоугольным флотатором.

Импеллерная флотация. Флотаторы импеллерного типа применяют для очистки сточных вод нефтяных предприятий от нефти, нефтепродуктов и жиров. Их также можно использовать для очистки сточных вод других предприятий. Данный способ очистки в промышленности применяют редко из-за его небольшой эффективности, высокой турбулентности потоков во флотационной камере, приводящей к разрушению хлопьевидных частиц, и необходимости применять поверхностно-активные вещества.

Сущность этого процесса заключается в диспергировании воздуха в воде с помощью механической мешалки (импеллера). Импеллер, установленный на дне флотационной камеры, приводится в движение от электродвигателя, который расположен выше уровня воды во флотаторе. При вращении импеллера образуется зона пониженного давления и через центральную трубу на его лопасти попадает воздух. Одновременно через отверстия на лопасти импеллера поступает небольшое количество воды, которая перемешивается с воздухом и выбрасывается через боковые отверстия во флотационную камеру, где пузырьки воздуха прилипают к частицам и флоатируют их на поверхность воды.

Степень измельчения пузырьков воздуха зависит от окружной скорости импеллера. Для экономичного расходования электроэнергии и полного использования объема камеры флотатора диаметр импеллеров крупных флотационных машин редко превышает 750 мм, что обуславливает установку большого числа флотационных камер. Это в свою очередь усложняет технологическую обвязку и удорожает эксплуатационные расходы. Импеллерные флотаторы целесообразно применять при очистке с высокой концентрацией (выше 2000...3000 мг/л) нерастворенных загрязнений, т. е. когда для флотации требуется высокая степень насыщения воздухом сточной воды (0,1...0,5 объема воздуха на один объем воды).

Флотация с подачей воздуха через пористые материалы. Для получения пузырьков воздуха небольших размеров можно использовать пористые материалы, которые должны иметь достаточное расстояние между отверстиями, чтобы не допустить срастания пузырьков воздуха над поверхностью материала. На размер пузырька большое влияние оказывает скорость истечения воздуха из отверстия. Для получения микропузырьков необходима относительно небольшая скорость истечения.

Преимущество такой флотации заключается в простоте конструкции установки и уменьшении затрат электроэнергии. Недостатки этого метода – засорение пор, разрушение пористого материала (керамики), а также трудности, связанные с подбором мелкопористых материалов, обеспечивающих постоянство во времени определенного размера пузырьков воздуха.

В зависимости от количества сточной жидкости применяют вертикальные и горизонтальные флотаторы. Вертикальные флотаторы небольшой производительности могут быть поточными и противоточными.

В противоточном флотаторе сточная жидкость по трубопроводу подается в верхнюю часть флотатора, представляющего собой цилиндр

высотой 2...4 м. В нижнюю часть флотатора закачивается воздух. Последний поступает в поддон, а оттуда через отверстия керамических колпачков, которые закреплены на поддоне, во флотационную камеру. Здесь пузырьки воздуха движутся снизу вверх, а сточная вода – сверху вниз и из нижней части флотатора отводится по трубопроводу и регулятор уровня из флотатора. Образовавшаяся во флотаторе пена отводится с помощью желоба и шламоотводящей трубы за пределы флотатора.

Для очистки больших количеств сточных вод применяют горизонтальные флотаторы. Воздух во флотационную камеру поступает через мелкопористые фильтры, уложенные на дне. Сточная вода подается в верхнюю часть флотационной камеры, а отводится из нижней через регулятор уровня. В этом случае пузырьки воздуха движутся вверх вместе с потоком воды. Время пребывания воды во флотаторе определяется из условия максимального отделения загрязнений из сточной воды и возможности всплытия пены на ее поверхности.

Габариты флотаторов зависят от их производительности, размера воздушных отверстий, давления воздуха под фильтрами, уровня воды и др.

Электрофлотация. Сточная жидкость при пропускании через нее постоянного электрического тока насыщается пузырьками водорода, образующегося на катоде. Электрический ток, проходящий через сточную воду, изменяет химический состав жидкости, свойства и состояние нерастворимых примесей. В одних случаях эти изменения положительно влияют на процесс очистки стоков, в других – ими надо управлять, чтобы получить максимальный эффект очистки.

При прохождении воды через межэлектродное пространство протекают такие процессы, как электролиз, поляризация частиц, электрофорез, окислительно-восстановительные реакции, а также реакции между отдельными продуктами электролиза. Интенсивность происходящих процессов зависит от химического состава сточной воды, материала электродов, которые могут быть растворимыми и нерастворимыми, и от параметров электрического тока (напряжение и плотность).

Применение растворимых электродов (железных или алюминиевых) вызывает анодное растворение металла. В результате этого процесса в воду переходят катионы железа или алюминия, которые, встречаясь с гидроксильными группами, образуют Al_2O_3 , $Al(OH)_3$ или Fe_2O_3 , $Fe(OH)_3$, являющиеся распространенными в практике обработки водой коагулянтами. Одновременное образование хлопьев коагулянта и пузырьков газа в стесненных условиях межэлектродного пространства создает предпосылки для надежного закрепления газовых пузырьков на хлопьях, интенсивной коагуляции загрязнений, энергичного протекания

процессов сорбции, адгезии и, как следствие, более эффективной флотации.

Коагуляция загрязнений в межэлектродном пространстве может происходить не только за счет растворения анода, но и в результате электрофизических явлений, разряда заряженных частиц на электродах, образования в растворе веществ (хлора и кислорода), разрушающих сольватные оболочки на поверхности частиц. Эти процессы особенно выявляются в случае применения нерастворимых электродов.

Выбор материала электродов может быть увязан с агрегативной устойчивостью частиц загрязнений в сточной жидкости. Материал и геометрические параметры электродов влияют на размер пузырьков газа. Замена пластинчатых электродов на проволочную сетку приводит к уменьшению крупности пузырьков и, следовательно, к повышению эффективности очистки воды.

7.2.3. Очистка сточных вод адсорбцией

Адсорбционные методы широко применяются для глубокой очистки сточных вод от растворенных органических веществ после биохимической очистки, а также в локальных установках, если концентрация этих веществ в воде невелика и они биологически не разлагаются или являются сильнотоксичными.

Адсорбцию используют для обезвреживания сточных вод от фенолов, гербицидов, пестицидов, ароматических нитросоединений, ПАВ, красителей. Достоинством метода является высокая эффективность, возможность очистки сточных вод, содержащих несколько веществ, а также рекуперации этих веществ.

Адсорбционная очистка вод может быть регенеративной, т. е. с извлечением вещества из адсорбента и его утилизацией, и деструктивной, при которой извлеченные из сточных вод вещества уничтожаются вместе с адсорбентом. Эффективность адсорбционной очистки достигает 80...95 % и зависит от химической природы адсорбента, величины адсорбционной поверхности, от химического строения извлекаемого вещества и его состояния в растворе.

Адсорбенты. В качестве сорбентов используют активные угли, синтетические сорбенты и некоторые отходы производства (золу, шлаки, опилки). Наиболее универсальными из адсорбентов являются активные угли, но они должны обладать определенными свойствами. Активные угли должны слабо взаимодействовать с молекулами воды и хорошо – с органическими веществами, быть относительно крупнопористыми, чтобы их поверхность была доступна для органических молекул. При малом времени контакта с водой они должны иметь высокую ад-

сорбционную емкость, высокую селективность и малую удерживающую способность при регенерации. Угли должны быть прочными, быстро смачиваться водой, иметь определенный гранулометрический состав. В процессе очистки используют мелкозернистые адсорбенты с частицами размером 0,25...0,5 мм и высокодисперсные угли с размером частиц менее 40 мкм.

Основы процесса адсорбции. Вещества, хорошо адсорбируемые из водных растворов активными углями, имеют выпуклую изотерму адсорбции, а плохо адсорбирующиеся – вогнутую. Изотерму адсорбции вещества, находящегося в сточной воде, определяют опытным путем. Ее можно приближенно вычислить по соотношению

$$a = \frac{a_{\infty} k_w C_p}{\left(V_{\text{H}_2\text{O}}^* / V_i^* + k_w C_p \right)}, \quad (7.53)$$

где a – удельная адсорбция, ммоль/г; a_{∞} – максимальная удельная адсорбция вещества (адсорбционная емкость), ммоль/г; $k_w = k_a/55,5$ – ионное произведение воды; k_a – константа адсорбционного равновесия; $V_{\text{H}_2\text{O}}^*$ и V_i^* – молярные объемы воды и адсорбируемого вещества; C_p – равновесная концентрация, ммоль/л.

Если в сточной воде присутствует несколько извлекаемых компонентов, то для определения возможности их совместной адсорбции для каждого вещества находят значение стандартной дифференциальной свободной энергии ΔF° и определяют разность между максимальным и минимальным значением. При условии $\Delta F^{\circ}_{\text{max}} - \Delta F^{\circ}_{\text{min}} \leq 10,5$ кДж/моль совместная адсорбция всех компонентов возможна. Если это условие не соблюдается, то очистку проводят последовательно в несколько ступеней.

Скорость процесса адсорбции зависит от концентрации, физико-химической природы и структуры растворенных веществ, температуры воды, вида и свойств адсорбента. В общем случае процесс адсорбции складывается из 3-х стадий: переноса вещества из сточной воды к поверхности зерен адсорбента (*внешнедиффузионная область*), собственно адсорбционный процесс, перенос вещества внутри зерен адсорбента (*внутридиффузионная область*). Лимитирующими стадиями процесса может быть внешняя или внутренняя диффузия, либо обе эти стадии.

Во внешнедиффузионной области скорость массопереноса определяется турбулентностью потока жидкости, которая зависит от скорости жидкости. Во внутридиффузионной области интенсивность массопереноса зависит от вида и размеров пор адсорбента, от форм и размера его

зерен, от размера молекул адсорбирующихся веществ, от коэффициента массопроводности.

Оптимальный процесс адсорбции целесообразно проводить при интенсивных гидродинамических режимах, чтобы он протекал во внутриводной области, сопротивление которой можно снизить, изменяя структуру адсорбента, уменьшая размеры зерна.

Адсорбционные установки. Процесс адсорбционной очистки сточной воды ведут при интенсивном *перемешивании адсорбента* с водой, при *фильтровании* воды через слой адсорбента или *псевдооживленном слое* на установках периодического и непрерывного действия. При смешивании адсорбента с водой используют активный уголь в виде частиц 0,1 мм и меньше. Процесс проводят в одну или несколько ступеней.

Статическая одноступенчатая адсорбция находит применение в случаях, когда адсорбент очень дешев или является отходом производства. При использовании многоступенчатой установки процесс протекает при меньшем расходе адсорбента. При этом в первую ступень вводят столько адсорбента, сколько необходимо для снижения концентрации загрязнений от C_n до C_1 , затем адсорбент отделяют отстаиванием или фильтрованием, а сточную воду направляют во вторую ступень, куда вводят свежий адсорбент. По окончании процесса адсорбции во второй ступени концентрация загрязнений в воде уменьшается от C_1 до C_2 и т. д.

Расход адсорбента для одноступенчатого процесса определяют из уравнения материального баланса:

$$g = Q(C_n - C_k)/a, \quad (7.54)$$

где g – расход адсорбента, кг/с; Q – объемный расход сточных вод, м³/с; C_n и C_k – начальная и конечная концентрации загрязнений в сточной воде, моль/м³ (ммоль/л); a – удельная адсорбция, моль/кг (ммоль/г).

Конечная концентрация загрязнений в сточной воде после очистки в установке с n ступенями равна:

$$C_n = [Q/(Q + k_i \cdot g_i/\rho_a)]^n \cdot C_n, \quad (7.55)$$

где: ρ_a – плотность адсорбента; k – коэффициент распределения, равный $k_i = a_\tau/a = (C_{n,i} - C_{k,i})/(C_{n,i} - C_{p,i}) \approx 0,7 \dots 0,8$; a_τ – значение удельной адсорбции за время τ ; C_p – равновесная концентрация вещества.

Если задана концентрация вещества на выходе, то необходимое число ступеней

$$n = (\ln C_n - \ln C_k) / [\ln(Q + kg/\rho_a) - \ln Q]. \quad (7.56)$$

В динамических условиях процесс очистки проводят при фильтровании сточной воды через слой адсорбента. Скорость фильтрования за-

висит от концентрации растворенных веществ и колеблется от 2...4 до 5...6 м³/(м²·ч). Адсорбент применяют в виде частиц размером 1,5...5 мм. Вода в колонне движется снизу вверх, заполняя все сечение. В одной колонне при неподвижном слое угля процесс очистки ведут периодически до проскока, а затем адсорбент выгружают и регенерируют. При непрерывном процессе используют несколько колонн. По такой схеме две колонны работают последовательно, а третья отключена на регенерацию. При проскоке во второй (средней) колонне на регенерацию отключают первую колонну.

В момент проскока в колонне появляется слой адсорбента L_0 , который не работает. Этот слой называют «мертвым» слоем. Если одновременно выводить из колонны «мертвый» слой и вводить в нее такой же слой свежего адсорбента, то колонна будет работать непрерывно. Скорость перемещения работающего слоя равна

$$U = C_n w_{cp} / a_{0д}, \quad (7.57)$$

где w_{cp} – средняя скорость воды в колонне; $a_{0д}$ – динамическая емкость адсорбента.

Длина (высота) работающего слоя

$$L_p = M / (S \cdot \beta \cdot \Delta C_{cp}), \quad (7.57)$$

где M – количество поглощенного вещества; S – площадь поперечного сечения слоя; β – коэффициент массопередачи; ΔC_{cp} – средняя движущая сила адсорбции.

При небольших концентрациях загрязнений в сточной воде средняя движущая сила процесса может быть вычислена как средняя логарифмическая из движущих сил на концах адсорбера.

Установки с псевдооживленным слоем целесообразно применять при высоком содержании взвешенных веществ в сточной воде. Размер частиц адсорбента должен быть равным 0,5...1 мм.

Регенерация адсорбента. Адсорбированные вещества из угля извлекают десорбцией насыщенным или перегретым водяным паром, либо нагретым инертным газом. Температура перегретого пара при избыточном давлении 0,3...0,6 МПа равна 200...300°С, а температура инертных газов 120...140°С. Расход пара при отгонке легколетучих веществ равен 2,5...3 кг на 1 кг отгоняемого вещества, для высококипящих – в 5...10 раз больше. После десорбции пары конденсируют и вещество извлекают из конденсата.

7.2.4. Ионный обмен в растворах сточных вод

Ионообменная очистка применяется для извлечения из сточных вод тяжелых металлов (цинка, меди, хрома, никеля, свинца, ртути, кадмия, ванадия, марганца), а также соединений мышьяка, фосфора, цианистых соединений и радиоактивных веществ. Метод позволяет рекуперировать ценные вещества при высокой степени очистки воды. Ионный обмен широко распространен при обессоливании в процессе водоподготовки.

Сущность ионного обмена. Ионный обмен представляет процесс взаимодействия раствора с твердой фазой, обладающей свойствами обменивать ионы, содержащиеся в ней, на другие ионы, присутствующие в растворе. Вещества, составляющие эту твердую фазу, называются *ионитами*. Они практически не растворимы в воде. Те из них, которые способны поглощать из растворов электролитов положительные ионы, являются *катионитами*, поглощать отрицательные ионы – *анионитами*. Катиониты обладают кислотными свойствами, а аниониты – основными свойствами. Если иониты обменивают и катионы, и анионы, их называют амфотерными.

Поглотительная способность ионитов характеризуются *обменной емкостью*, которая определяется числом эквивалентов ионов, поглощаемых единицей массы или объема ионита. Различают полную, статическую и динамическую обменные емкости. *Полная емкость* – это количество поглощаемого вещества при полном насыщении единицы объема или массы ионита. *Статическая емкость* – это обменная емкость ионита при равновесии в данных рабочих условиях. Статическая обменная емкость обычно меньше полной. *Динамическая обменная емкость* – это емкость ионита до «проскока» ионов в фильтрат, определяемая в условиях фильтрации. Динамическая емкость меньше статической.

Природные и синтетические иониты. Иониты бывают неорганические (минеральные) и органические. Это могут быть природные вещества или искусственно полученные вещества.

К *неорганическим природным ионитам* относятся цеолиты, глинистые минералы, полевые шпаты, различные слюды. Их катионообменные свойства обусловлены содержанием алюмосиликатов типа $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Ионообменными свойствами обладает также фторапатит $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]\text{F}$ и гидроксидапатит. К неорганическим синтетическим ионитам относятся силикагели, пермутиты, труднорастворимые оксиды и гидроксиды некоторых металлов (алюминия, хрома, циркония). Катионообменные свойства, например силикагеля, обусловлены обменом ионов водорода гидроксидных групп на катионы металлов, проявляющиеся в щелочной среде. Катионообменными свойствами обладают и пермутиты, получаемые сплавлением соединений, содержа-

щих алюминий и кремний. *Органические природные иониты* – это гуминовые кислоты почв и углей. Они проявляют слабокислотные свойства. Для усиления кислотных свойств и обменной емкости угли измельчают и сульфатируют в избытке олеума.

Сульфоугли являются дешевыми полиэлектролитами, содержащими сильно- и слабокислотные группы. К недостаткам таких ионитов относится их малая химическая стойкость и низкая механическая прочность зерен, а также небольшая обменная емкость, особенно в нейтральных средах.

К *органическим искусственным ионитам* относятся ионообменные смолы с развитой поверхностью. Они имеют наибольшее практическое значение для очистки сточных вод. Синтетические ионообменные смолы представляют собой высокомолекулярные соединения, углеводородные радикалы которых образуют пространственную сетку с фиксированными на ней ионообменными функциональными группами. Пространственная углеводородная сетка (каркас) называется матрицей, а обменивающиеся ионы – противоионами. Каждый противоион соединен с противоположно заряженными ионами, называемыми фиксированными, или анкерными. Полимерные углеводородные цепи, являющиеся основой матрицы, связаны (сшиты) между собой поперечными связями, что придает прочность каркасу. При сокращенном написании ионита матрицу обозначают в общем виде R , а активную группу указывают полностью. Например, сульфокатиониты записывают как RSO_3H . Здесь R – матрица, H – противоион, SO_3 – анкерный ион.

Иониты, содержащие одинаковые активные группы, называются монофункциональными, а иониты, которые содержат функциональные группы различной химической природы – полифункциональными. Они могут обладать смешанными сильно- и слабоосновными свойствами.

Катиониты в качестве противоионов могут содержать не ионы водорода, а ионы металлов, т. е. находиться в солевой форме. Точно так же и аниониты могут быть в солевой форме, если в качестве противоионов они содержат не ионы гидроксида, а ионы кислот.

Свойства ионитов. При нагревании ионитов в воде и на воздухе возможно разрушение их зерен, отщепление активных групп, что приводит к уменьшению их емкости. Для каждой смолы имеется температурный предел, выше которого ее использовать нельзя. Термическая устойчивость анионитов ниже, чем катионитов.

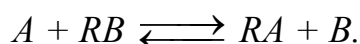
Величина рН сточной воды, при которой происходит обмен ионами, зависит от константы диссоциации ионообменных групп смолы. Сильнокислотные катиониты позволяют проводить процесс в любых средах, а слабокислотные – в щелочных и нейтральных средах.

Иониты в контакте с водой не растворяются, но поглощают некоторое количество воды и набухают, являясь гелями с ограниченной набухаемостью. При этом размер микропор возрастает, объем ионитов увеличивается в 1,5...3 раза. Степень набухания зависит от строения смолы, природы противоионов, от состава раствора. Набухание ионитов влияет на скорость и полноту обмена ионов, а также на селективность ионита.

Сильно набухающие смолы, называемые гелеобразными, имеют удельную обменную поверхность 0,1...0,2 м²/г. Макропористые иониты обладают развитой обменной поверхностью, равной 60...80 м²/г. Синтетические иониты набухают в воде больше и имеют большую обменную емкость, чем природные. Срок службы синтетических катионитов значительно больше, чем анионитов.

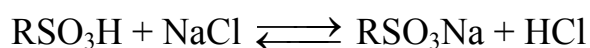
Селективность ионного обмена зависит от величины давления набухания в порах смолы и от размера пор ионита. При малом размере пор большие ионы не могут достичь внутренних активных групп. В целях повышения селективности ионитов к определенным металлам в состав смолы вводят веще вещества, способные образовывать с ионами этих металлов внутрикомплексные соединения (хелаты).

Основы процесса ионного обмена. Ионный обмен происходит в эквивалентных отношениях и является чаще всего обратимым. Эти реакции обусловлены разностью химических потенциалов обменивающихся ионов. В общем виде эти реакции можно представить как:

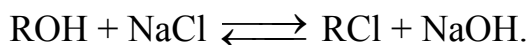


Реакция ионного обмена протекает следующим образом:

- при контакте с катионитом



- при контакте с анионитом



Реакция идет до установления ионообменного равновесия. Скорость установления равновесия зависит от внешних и внутренних факторов: гидродинамического режима жидкости; концентрации обменивающихся ионов; структуры зерен ионита; его проницаемости для ионов.

Процесс переноса вещества может быть представлен в виде нескольких стадий:

- 1) перенос ионов A из потока жидкости к внешней поверхности пограничной жидкой пленки, окружающей зерно ионита;
- 2) диффузия ионов через пограничный слой;

- 3) переход иона через границу раздела фаз в зерно смолы;
- 4) диффузия ионов A внутри зерна смолы к ионообменным функциональным группам;
- 5) химическая реакция двойного обмена ионов A и B ;
- 6) диффузия ионов B внутри зерна ионита к границе раздела фаз;
- 7) переход ионов B через границу раздела фаз на внутреннюю поверхность пленки жидкости;
- 8) диффузия ионов B через пленку;
- 9) диффузия ионов B в поток жидкости.

Скорость ионного обмена определяется самой медленной из этих стадий – диффузией в пленке жидкости либо диффузией в зерне ионита. Химическая реакция ионного обмена происходит быстро и не определяет суммарную скорость процесса.

Ионообменное равновесие. Функциональную зависимость противоионного состава ионита от противоионного состава внешнего раствора при постоянных температуре и давлении называют изотермой ионного обмена.

Изотермы чаще всего изображаются графически в безразмерных координатах $\bar{a}_i - a_i$:

$$\bar{a}_i = z_i \cdot \bar{c}_i / \sum_{i=1}^n z_i \cdot \bar{c}_i, \quad (7.58)$$

$$a_i = z_i \cdot c_i / \sum_{i=1}^n z_i \cdot c_i, \quad (7.59)$$

где \bar{a}_i и a_i – эквивалентные доли i -го иона в фазе ионита и в растворе; \bar{c}_i и c_i – концентрации i -го иона в ионите (моль ионов на 1 г ионита) и в растворе (моль ионов/л) в условиях равновесия системы; z_i – заряд i -го иона.

Величины \bar{a}_i и a_i изменяются в интервале от 0 до 1, следовательно, изотермы обмена $\bar{a}_i = f(a_i)$ изображаются в квадрате, сторона которого равна единице.

Отношение \bar{a}_i/a_i называется *коэффициентом распределения* i -го иона при сорбции K_{pi} . Этот коэффициент является мерой обогащения или обеднения ионита данным веществом. При $K_{pi} < 1$ ионит обеднен, а при $K_{pi} > 1$ обогащен компонентом по сравнению с равновесным раствором. Если в растворе содержится не один, а несколько ионов, например

A и B , то селективность ионита оценивается коэффициентом селективности (избирательности) $K_{A,B}$, равным отношению коэффициентов распределения конкурирующих ионов:

$$K_{A,B} = K_{p,A} / K_{p,B} = \bar{a}_A a_B / a_A \bar{a}_B = \bar{c}_A c_B / c_A \bar{c}_B. \quad (7.60)$$

При $K_{A,B} > 1$ ионит селективен к иону A ; при $K_{A,B} < 1$ избирательно сорбируется ион B ; при $K_{A,B} = 1$ ионит не проявляет селективности ни к одному из ионов.

Форма изотермы ионного обмена зависит от величины коэффициента селективности $K_{A,B}$: при $K_{A,B} > 1$ изотерма выпуклая; при $K_{A,B} < 1$ – вогнутая; а при $K_{A,B} = 1$ – линейная и совпадает с диагональю.

Кинетика ионного обмена в неподвижном слое адсорбента, как и в случае адсорбции, может быть описана основным уравнением массопередачи. Отличительной особенностью кинетики ионного обмена является наличие стадии гетерогенной химической реакции, скорость которой обычно выше скорости диффузионных стадий процесса. Кроме того, следует учесть, что при ионном обмене скорость массопередачи часто лимитируется внутренним массопереносом.

Для внешнедиффузионной области расчет коэффициента массоотдачи можно провести по следующей зависимости, полученной по экспериментальным данным:

$$\text{Nu}_3 = 0,395 \text{Re}_3^{0,64} \text{Pr}^{1/3}, \quad (7.61)$$

где $\text{Nu}_3 = \frac{2\varepsilon}{3(1-\varepsilon)} \text{Nu}$; $\text{Re}_3 = \frac{2}{3(1-\varepsilon)} \text{Re}$; ε – порозность неподвижного

слоя частиц; $\text{Nu} = \beta d/D$; $\text{Re} = wd\rho/\mu$; w – скорость жидкости, рассчитываемая на полное сечение аппарата; D – коэффициент диффузии целевого компонента в растворе.

Регенерация ионитов. Катиониты регенерируют 2...8 %-ми растворами кислот. Регенерационные растворы – *элюаты* содержат катионы.

Отработанные аниониты регенерируют 2...6 %-ми растворами щелочи. Аниониты при этом переходят в ОН-форму. Элюаты содержат в сконцентрированном виде все извлеченные из сточных вод анионы. Элюаты, представляющие собой растворы кислот и щелочей, нейтрализуют или обрабатывают с целью рекуперации ценных продуктов. Нейтрализацию проводят смешением кислых и щелочных элюатов, а также дополнительным введением кислоты или щелочи.

На степень регенерации влияет тип ионита, состав насыщенного слоя, природа, концентрация и расход регенерирующего вещества, температура, время контакта и расход реагентов.

7.2.5. Очистка сточных вод экстракцией загрязнений

Жидкостную экстракцию применяют для очистки сточных вод, содержащих фенолы, масла, органические кислоты, ионы металлов. Целесообразность использования экстракции определяется концентрацией органических примесей. Для каждого вещества существует концентрационный предел рентабельности извлечения его из сточных вод. В общем случае для большинства веществ можно считать, что при концентрации выше 3...4 г/л примеси рациональнее извлекать экстракцией, чем адсорбцией. При концентрации меньше 1 г/л экстракцию следует применять только в особых случаях.

Очистка сточных вод экстракцией состоит из трех стадий. Первая стадия – смешение сточной воды с *экстрагентом* (органическим растворителем). При этом образуются две жидкие фазы. Одна фаза – *экстракт* содержит извлекаемое вещество и экстрагент, другая фаза – *рафинат* содержит сточную воду и экстрагент. Вторая стадия – разделение экстракта и рафината; третья стадия – регенерация экстрагента из экстракта и рафината. При выборе растворителя следует учитывать его селективность, физико-химические свойства, стоимость и возможные способы регенерации.

Экстрагент должен:

- растворять извлекаемое вещество значительно лучше, чем вода, т. е. обладать высоким коэффициентом распределения;
- обладать большой селективностью растворения, т. е. чем меньше экстрагент будет растворять компоненты, которые должны остаться в сточной воде, тем более полно будут извлекаться вещества, которые необходимо удалить;
- иметь, по возможности, наибольшую растворяющую способность по отношению к извлекаемому компоненту, т.к. чем она выше, тем меньше потребуется экстрагента;
- иметь низкую растворимость в сточной воде и не образовывать устойчивых эмульсий, т. к. затрудняется разделение экстракта и рафината;
- значительно отличаться по плотности от сточной воды, для обеспечения быстрого и полного разделения фаз;
- обладать большим коэффициентом диффузии; чем он больше, тем выше скорость массообмена;
- регенерироваться простым и дешевым способом;
- иметь температуру кипения, отличающуюся от температуры экстрагируемого вещества;
- иметь небольшую удельную теплоту испарения и небольшую теплоемкость;

- не взаимодействовать с извлекаемым веществом, т.к. это может затруднить регенерацию экстрагента;
- не быть вредным, взрыво- и огнеопасным и не вызывать коррозию материала аппаратов;
- иметь небольшую стоимость.

Скорость подачи экстрагента в сточную воду должна быть минимальной. Она зависит от степени очистки и *коэффициента распределения*, который выражается отношением растворенного вещества в экстрагенте и воде. Это выражение является *законом равновесного распределения* и характеризует динамическое равновесие между концентрациями экстрагируемого вещества в экстрагенте и воде при данной температуре.

Коэффициент распределения устанавливают опытным путем, он зависит от природы компонентов системы, содержания примесей в воде и экстрагенте и температуры. Это соотношение справедливо, если экстрагент совершенно нерастворим в сточной воде. Однако экстрагент частично растворяется в сточной воде, поэтому коэффициент распределения будет зависеть не только от температуры, но и от концентрации извлекаемого вещества в рафинате, т. е. будет величиной переменной.

Для анализа и расчета процесса экстракции в условиях взаимной нерастворимости фаз можно использовать известный метод графического построения равновесной и рабочей линии на фазовой диаграмме $y-x$, с помощью которого определяют движущую силу процесса и высоту экстрактора.

При содержании в сточной воде нескольких примесей целесообразно извлекать экстракцией сначала одни из компонентов – наиболее ценный или токсичный, а затем другой и т. д. При этом для каждого компонента может быть разный экстрагент.

При одновременной экстракции нескольких веществ из сточной воды экстрагент не должен обладать селективностью извлечения, а иметь близкие и достаточно высокие коэффициенты распределения для всех извлекаемых веществ.

Регенерация экстрагента может быть проведена с применением вторичной экстракции – с другим растворителем, а также выпариванием, дистилляцией, химическим взаимодействием или осаждением.

Так как совершенно нерастворимых в воде жидкостей нет, то в процессе экстракции часть экстрагента растворяется в сточной воде, т. е. он становится новым загрязнителем ее, поэтому необходимо удалять экстрагент из рафината. Потери растворителя с рафинатом допустимы лишь при условии его растворимости в воде не выше ПДК, но только при его очень низкой стоимости. Наиболее распространенным

способом извлечения растворителя из рафината является адсорбция или отгонка паром (газом).

Для очистки сточных вод наиболее часто применяют процессы противоточной *многоступенчатой экстракции*. Каждая ступень состоит из смесителя воды с экстрагентом (экстактора) и отстойника. Свежий экстрагент и сточная вода поступают на установку с противоположных сторон. В первой ступени сточная вода с небольшим содержанием примесей перемешивается со свежим экстрагентом, а в последней ступени исходная сточная вода смешивается с экстрагентом, который уже содержит значительное количество извлекаемого вещества. Такое движение потоков способствует созданию большой движущей силы процесса экстракции и эффективной очистке сточных вод. Экстракция производится в аппаратах различной конструкции: распылительных, насадочных, тарельчатых колоннах, а также в центробежных экстракторах.

7.2.6. Обратный осмос и ультрафильтрация в растворах сточных вод

Обратным осмосом и ультрафильтрацией называют процессы фильтрования растворов через полупроницаемые мембраны, избирательно пропускающие растворитель и полностью или частично задерживающие молекулы растворенных в них веществ, под давлением, превышающим осмотическое давление.

В основе этих способов лежит явление осмоса – самопроизвольного перехода растворителя (воды) в раствор через полупроницаемую мембрану. Давление π в растворе, заставляющее растворитель переходить через мембрану, называют осмотическим. Создав над раствором давление p_1 , равное осмотическому, осмос прекращается и наступает состояние равновесия. Если же над раствором создать избыточное давление p_2 , превышающее осмотическое давление π на величину Δp , то переход растворителя будет осуществляться в обратном направлении и тогда процесс называют обратным осмосом.

Величина осмотического давления π (в Па) для растворов определяется по уравнению Вант-Гоффа

$$\pi = \beta RTc/M, \quad (7.62)$$

где $\beta = (1 + \alpha)$ – коэффициент Вант-Гоффа; α – степень диссоциации растворенного вещества; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура раствора, К; c – концентрация растворенного вещества, г/л; M – молекулярная масса растворенного вещества, г/моль.

Механизм фильтрования через пористую мембрану объясняется тем, что поры такой мембраны достаточно велики, чтобы пропускать

молекулы растворителя, но слишком малы, чтобы пропускать молекулы растворенных веществ. При обратном осмосе отделяются частицы (молекулы, гидратированные ионы), размеры которых не превышают размеров молекул растворителя. При ультрафильтрации размер отделяемых частиц $d_{\text{ч}}$ на порядок больше. В процессе ультрафильтрации мембраной задерживаются высокомолекулярные вещества, а низкомолекулярные вещества и растворитель свободно проходят через поры мембраны. При обратном осмосе мембраной задерживаются как высокомолекулярные вещества, так и большая часть низкомолекулярных веществ, а проходит через поры мембраны только почти чистый растворитель.

Условные границы применения этих процессов: обратный осмос: $d_{\text{ч}} = 0,0001 \dots 0,001$ мкм; ультрафильтрация: $d_{\text{ч}} = 0,001 \dots 0,02$ мкм; макрофильтрация: $d_{\text{ч}} = 0,02 \dots 10$ мкм.

От обычной фильтрации такие процессы отличаются отделением частиц меньших размеров. Давление, необходимое для проведения процесса обратного осмоса (6...10 МПа), значительно больше, чем для процесса ультрафильтрации (0,1...0,5 МПа).

Обратный осмос и ультрафильтрация принципиально отличаются от обычного фильтрования. Если при обычном фильтровании осадок откладывается на фильтровальной перегородке, то при обратном осмосе и ультрафильтрации образуются два раствора, один из которых обогащен растворенным веществом.

Обратный осмос широко используется для обессоливания воды в системах водоподготовки теплоэлектростанций (ТЭЦ) и предприятий по производству полупроводников, кинескопов, медикаментов, для очистки некоторых промышленных и городских сточных вод.

Установка обратного осмоса (см. рис. 7.7) состоит из насоса высокого давления и модуля (мембранного элемента), соединенных последовательно.

Механизм обратного осмоса состоит в том, что мембраны собирают воду, которая в поверхностном слое не обладает растворяющей способностью, и через поры мембраны будет проходить только чистая вода, несмотря на то, что размер многих ионов загрязнителей меньше, чем размер молекул воды. Это объясняется явлением адсорбции молекул воды у поверхности мембраны.

При ультрафильтрации растворенные вещества задерживаются на мембране потому, что размер молекул их больше, чем размер пор, или вследствие большого трения их молекул о стенки пор мембраны.

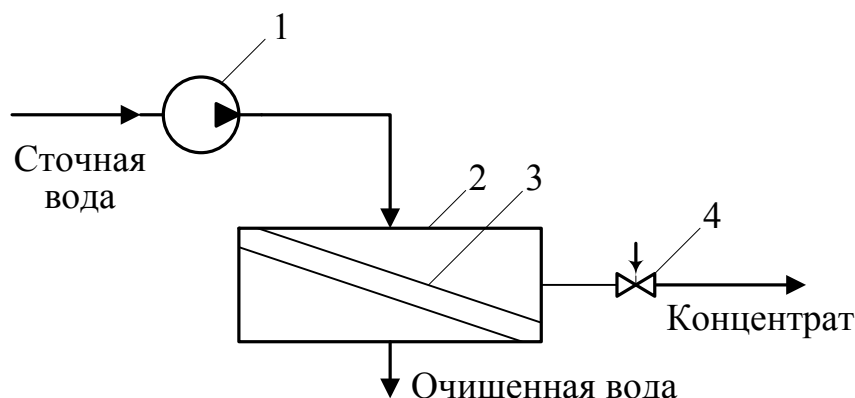


Рис. 7.7. Схема установки обратного осмоса:
1 – насос; 2 – модуль обратного осмоса; 3 – мембрана; 4 – выпускной клапан

Эффективность процесса зависит от свойств мембран. Они должны обладать высокой селективностью, большой проницаемостью, устойчивостью к действию среды, постоянством характеристик в процессе эксплуатации, достаточной механической прочностью, низкой стоимостью.

Селективность φ (в %) мембран в процессе разделения определяют по формуле

$$\varphi = 100(c_0 - c_\phi) / c_0 = 100(1 - c_\phi/c_0), \quad (7.63)$$

где c_0 и c_ϕ – концентрация растворенного вещества в исходном растворе (сточной воде) и фильтрате (очищенной воде).

Проницаемость определяется количеством фильтрата V_ϕ , полученного в единицу времени с единицы рабочей поверхности:

$$V_\phi = k_1 (\Delta p - \Delta p_0), \quad (7.64)$$

где Δp – разность давлений воды до и после мембраны; Δp_0 – разность осмотических давлений; k_1 – коэффициент, зависящий от проницаемости мембраны.

Таким образом, скорость обратного осмоса прямо пропорциональна эффективному давлению (разности между приложенным давлением и осмотическим). Эффективное давление значительно превосходит осмотическое. Величина осмотического давления составляет: для соли Na_2SO_4 – 43 кПа, а для NaHCO_3 – 89 кПа.

В процессе очистки некоторое количество растворимого вещества проходит через мембрану вместе с водой. Этот проскок S практически не зависит от давления:

$$S = k_2(c_0 - c_\phi), \quad (7.65)$$

где k_2 – константа мембраны.

Для проведения процесса применяют непористые – динамические и диффузионные мембраны, представляющие собой квазигомогенные гели, и пористые мембраны в виде тонких пленок, изготовленные из по-

лимерных материалов. Наиболее распространены полимерные мембраны из ацетатцеллюлозы, полиэтилена, политетрафторэтилена, пористого стекла.

Процесс мембранного разделения зависит от давления, гидродинамических условий и конструкции аппарата, физико-химической природы и концентрации сточных вод, содержания в них примесей, от температуры. Увеличение концентрации раствора приводит к росту осмотического давления растворителя, повышению вязкости раствора и росту концентрации поляризации, т. е. к снижению проницаемости и селективности.

Достоинства метода: отсутствие фазовых переходов при отделении примесей; возможность проведения процесса при комнатных температурах без применения или с небольшими добавками химических реагентов; простая конструкция аппаратуры. Недостатки метода: явление концентрационной поляризации, т. е. рост концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны, что приводит к снижению производительности установки, степени разделения компонентов и срока службы мембран; проведение процесса при повышенных давлениях, что требует специальных уплотнений аппаратуры.

Обратный осмос рекомендуется использовать при следующей концентрации электролитов: для одновалентных солей – не более 5...10 %; для двухвалентных – 10...15 %; для многовалентных – 15...20 %. Для органических веществ эти пределы выше. Для уменьшения влияния концентрации поляризации организуют рециркуляцию раствора и турбулизацию прилегающего к мембране слоя жидкости.

Природа растворенного вещества оказывает влияние на селективность. При одинаковой молекулярной массе неорганические вещества задерживаются на мембране лучше, чем органические. С повышением давления удельная производительность мембраны увеличивается. Однако при высоких давлениях происходит уплотнение материала мембран, что вызывает снижение проницаемости, поэтому для каждого вида мембран устанавливают максимальное рабочее давление. С ростом температуры увеличивается проницаемость мембран, но при этом повышается осмотическое давление, которое уменьшает проницаемость; также начинается усадка и стягивание пор мембраны, что также снижает проницаемость; возрастает скорость гидролиза, сокращая срок службы мембран. Например, ацетатцеллюлозные мембраны при 50°C разрушаются, поэтому необходимо работать при температуре 20...30°C.

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

По способу укладки мембран аппараты подразделяются на четыре основных типа:

- 1) типа фильтр-пресс с плоскопараллельными фильтрующими устройствами;
- 2) с трубчатыми фильтрующими элементами;
- 3) с рулонными или спиральными элементами;
- 4) с мембранами в виде полых волокон.

7.2.7. Десорбция, дезодорация и дегазация растворенных примесей

Многие сточные воды загрязнены летучими неорганическими и органическими примесями. При пропускании воздуха или другого инертного малорастворимого в воде газа (азот, диоксид углерода, топочные дымовые газы) через сточную воду летучий компонент диффундирует в газовую фазу.

Десорбция обусловлена более высоким парциальным давлением газа над раствором, чем в окружающем воздухе. Равновесное парциальное давление удаляемого газа находят по *закону Генри* (см. раздел 2.1). Количество вещества M , перешедшего из жидкой фазы в газовую, определяют по уравнению массопередачи:

$$M = K_y \cdot F \cdot \Delta C_{\text{ср}}, \quad (7.66)$$

где K_y – коэффициент массопередачи, равный, в данном случае, коэффициенту массоотдачи в газовой фазе β_y ; F – поверхность контакта фаз; $\Delta C_{\text{ср}}$ – средняя движущая сила процесса десорбции.

Степень удаления летучих веществ из сточных вод увеличивается с ростом температуры газожидкостной смеси, коэффициента массоотдачи и поверхности контакта фаз. Десорбируемое из воды вещество направляют на адсорбцию или на каталитическое сжигание.

Дезодорацию проводят для очистки дурнопахнущих сточных вод. Для этого можно использовать аэрацию, хлорирование, ректификацию, дистилляцию, обработку дымовыми газами, окисление кислородом под давлением, озонирование, экстракцию, адсорбцию и микробиологическое окисление.

Наиболее эффективным считается *метод аэрации*, который состоит в продувании воздуха через сточную воду. Недостаток метода заключается в том, что некоторые загрязнения не удаляются методом аэрации и остаются в сточной воде.

Дурнопахнущие сточные воды очищают также *продувкой острым паром*. Степень очистки от сероводорода и метилмеркаптана достигает 100 %, от других веществ – до 90 %.

Промышленное применение имеет и *хлорирование* дурнопахнущих сточных вод. При этом происходит окисление хлором серосодержащих соединений.

Очистку сточных вод от сероводорода проводят также *окислением кислородом воздуха* при атмосферном давлении в присутствии катализатора (железная стружка, графитовые материалы).

Высокая степень очистки может быть достигнута при использовании жидкофазного окисления сернистых веществ кислородом воздуха под давлением.

Сероводород из воды возможно удалить гидроксидом железа, в щелочной и в нейтральной среде.

Более эффективно происходит очистка при одновременном введении в воду озона и хлора и фильтровании воды через слой активного угля. Степень дезодорации сероводорода, метилмеркаптана и диметилсульфида зависит от их концентрации в сточной воде и изменяется от 80 до 100 %.

Дегазацией удаляют из воды растворенные газы, которую осуществляют химическими, термическими и десорбционными (аэрационными) методами.

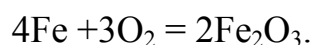
Наиболее полная дегазация достигается при разбрызгивании в вакууме и одновременном подогреве воды.

При *термической дегазации* воды от растворенного диоксида углерода или кислорода пропускают пар через воду и нагревают ее до температуры кипения при внешнем давлении. В этом случае парциальное давление газа над водой снижается до нуля, и растворимость его также падает до нуля. Вследствие нарушения равновесия в системе происходит выделение избыточных газов из воды (физическая десорбция). Для интенсивной дегазации необходимо, чтобы вода непрерывно контактировала с новыми порциями пара при большой поверхности контакта фаз в течение достаточного времени. Температура воды должна быть близка к температуре насыщенного пара при данном давлении.

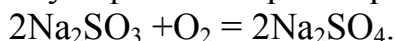
Аммиак из сточных вод удаляют продувкой водяным паром или воздухом. Скорость перехода газообразного аммиака из воды в атмосферу зависит от поверхностного натяжения на границе воздух-вода и от разности концентраций аммиака в воде и воздухе.

Химические методы дегазации применяют при низкой концентрации газов в воде или в случае нецелесообразности их использования, а также при условии, что продукты обработки не затрудняют дальнейшую очистку или использование воды. Методы основаны на проведении реакций, в результате которых происходит химическое связывание растворенных газов.

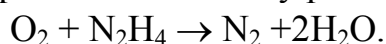
Для удаления кислорода из воды, ее фильтруют через легкоокисляющиеся стальные стружки. При фильтровании воды железо окисляется:



При обработке воды сульфитом натрия образуется сульфат натрия:



Лучшим обескислораживающим воду реагентом является гидразин:



Реакция протекает значительно быстрее, чем при окислении сульфита. Катализатором служит медь, стекло, активный уголь.

7.2.8. Электрохимические методы очистки сточных вод

Для очистки сточных вод от различных растворимых и диспергированных примесей применяются процессы анодного окисления и катодного восстановления, электрокоагуляции, электрофлокуляции и электродиализа. Все эти процессы протекают на электродах при прохождении через сточную воду постоянного электрического тока (см. рис. 7.8). Электрохимические методы позволяют извлекать из сточных вод ценные продукты при относительно простой технологической схеме очистки, без использования химических реагентов. Основным недостатком этих методов является большой расход электроэнергии. Очистку сточных вод электрохимическими методами можно проводить периодически или непрерывно.

При прохождении сточной воды через межэлектродное пространство электролизера происходит электролиз воды, поляризация частиц, электрофорез, окислительно-восстановительные процессы, взаимодействие продуктов электролиза друг с другом.

Эффективность электрохимических методов оценивается плотностью тока, напряжением, коэффициентом полезного использования напряжения, выходом по току, выходом по энергии.

Плотность тока – это отношение тока к поверхности электрода (A/m^2 , A/cm^2).

Напряжение электролизера (см. рис. 7.8) складывается из разности электродных потенциалов и падения напряжения в растворе:

$$U = e_a - e_k + \Delta e_a + \Delta e_k + \Delta U_{\text{эл}} + \Delta U_{\text{диаф}}, \quad (7.67)$$

где e_a и e_k – равновесные потенциалы анода и катода; Δe_a и Δe_k – величина анодной и катодной поляризации; $\Delta U_{\text{эл}}$ и $\Delta U_{\text{диаф}}$ – падение напряжения в электролите и диафрагме.

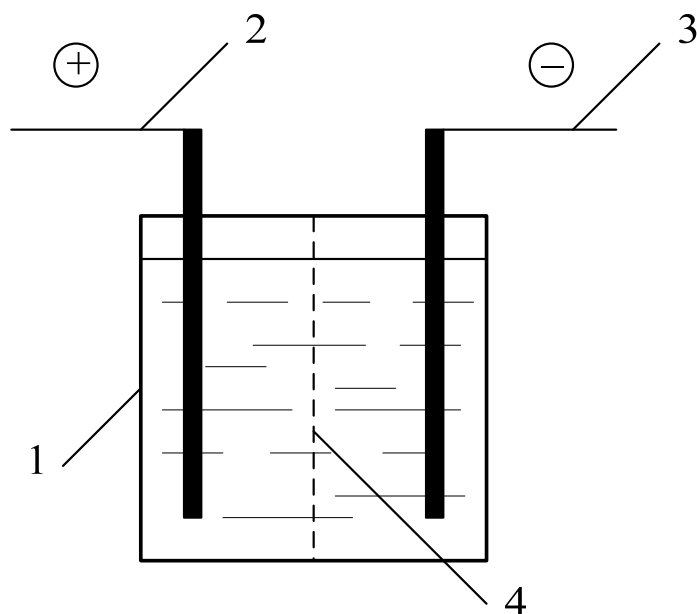


Рис. 7.8. Схема электролизера: 1 – корпус; 2 – анод; 3 – катод; 4 – диафрагма

Падение напряжения в электролите (сточной воде) при отсутствии пузырьков газа определяют по закону Ома:

$$\Delta U_{\text{эл}} = i \cdot \rho \cdot \delta, \quad (7.68)$$

где i – плотность тока в сточной воде, А/см^2 ; ρ – удельное сопротивление, $\text{Ом}\cdot\text{см}$; δ – расстояние между электродами, см .

При выделении газовых пузырьков, вследствие удлинения потока между электродами, $\Delta U_{\text{эл}}$ возрастает.

Отношение $\eta_{\text{напр}} = (e_a - e_k)/U$ называют коэффициентом полезного использования напряжения.

Выход по току – это отношение теоретически необходимого количества электричества к практически затраченному, выраженное в долях единицы или в % (процентах).

Анодное окисление и катодное восстановление. В электролизере (рис. 7.8) на положительном электроде – аноде ионы отдают электроны, т. е. протекает реакция электрохимического окисления; на отрицательном электроде – катоде происходит присоединение электронов, т. е. протекает реакция восстановления.

Эти процессы разработаны для очистки сточных вод от растворенных примесей (цианидов, аминов, спиртов, альдегидов, нитросоединений, сульфидов, меркаптанов). В процессах электрохимического окисления вещества, находящиеся в сточной воде, полностью распадаются с образованием CO_2 , NH_3 и воды или образуются более простые и нетоксичные вещества, которые можно удалять другими методами.

В качестве анодов используют электрохимически нерастворимые материалы: графит, магнетит, диоксиды свинца, марганца и рутения, которые наносят на титановую основу.

Катоды изготавливают из молибдена, сплава вольфрама с железом или никелем, из графита, нержавеющей стали и других металлов, покрытых молибденом, вольфрамом или их сплавами. Процесс проводят в электролизерах с диафрагмой и без нее.

Кроме основных процессов электроокисления и восстановления одновременно могут протекать электрофлотация, электрофорез и электрокоагуляция.

Электрокоагуляция. При использовании *нерастворимых электродов* коагуляция может происходить в результате электрофоретических явлений и разряда заряженных частиц на электродах, образования в растворе веществ (хлор, кислород), разрушающих сольватные оболочки на поверхности частиц загрязнений. Такой процесс можно использовать для очистки сточных вод при невысоком содержании коллоидных частиц и низкой устойчивости загрязнений.

Для очистки промышленных сточных вод, содержащих высокоустойчивые загрязнения, проводят электролиз с использованием *растворимых стальных или алюминиевых анодов*. Под действием тока происходит растворение металла, в результате чего в воду переходят катионы железа или алюминия, которые, встречаясь с гидроксильными группами, образуют гидроксиды металлов в виде хлопьев, и наступает интенсивная коагуляция.

С повышением концентрации взвешенных веществ более 100 мг/л эффективность электрокоагуляции снижается. С уменьшением расстояния между электродами расход энергии на анодное растворение металла уменьшается. Электрокоагуляцию рекомендуется проводить в нейтральной или слабощелочной среде при плотности тока не более 10 А/м², расстоянии между электродами не более 20 мм и скорости движения не менее 0,5 м/с.

Достоинства электрокоагуляции: отсутствие потребности в реагентах, малая чувствительность к изменениям условий процесса очистки, получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами. Недостаток метода – повышенный расход металла и электроэнергии.

Электрофлотация. В этом процессе очистка сточных вод проходит при помощи пузырьков газа, образующихся при электролизе воды. На аноде возникают пузырьки кислорода, а на катоде – водорода. При использовании растворимых электродов происходит образование хлопьев коагулянтов и пузырьков газа, что способствует более эффективной флотации.

Основную роль при электрофлотации играют пузырьки, образующиеся на катоде. Размер пузырьков водорода значительно меньше, чем при других методах флотации. Диаметр пузырьков меняется от 20 до 100 мкм. Мелкие пузырьки водорода обладают большей растворимостью, чем крупные. Из пересыщенных газом растворов сточных вод мельчайшие пузырьки выделяются на поверхности частиц загрязнений, способствуя эффекту флотации. Оптимальное значение плотности тока $200 \dots 260 \text{ А/м}^2$, газосодержание – около 0,1 %.

Электродиализ. Процесс очистки сточных вод электродиализом основан на разделении ионизированных веществ под действием электродвижущей силы, создаваемой в растворе по обе стороны мембран. Этот процесс широко используют для опреснения соленых вод.

При использовании электрохимически активных (ионообменных) диафрагм эффективность процесса повышается и снижается расход электроэнергии. Ионообменные мембраны проницаемы только для ионов, имеющих заряд того же знака, что и у подвижных ионов.

Для обессоливания воды применяют *гомогенные и гетерогенные мембраны*. Гомогенные мембраны представляют собой порошок ионита, смешанный со связующим веществом. Мембраны должны обладать малым электрическим сопротивлением.

Расстояние между мембранами оказывает большое влияние на эффективность работы электродиализатора. Оно составляет 1...2 мм.

Расход энергии при очистке воды, содержащей 250 мг/л примесей до остаточного содержания солей 5 мг/л составляет $7 \text{ кВт}\cdot\text{ч/м}^3$. С увеличением солесодержания в воде удельный расход энергии возрастает.

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

7.3. Химические методы очистки сточных вод

К химическим методам очистки сточных вод относят нейтрализацию, окисление и восстановление. Их применяют для удаления растворимых веществ и в замкнутых системах водоснабжения. Химическую очистку проводят иногда как предварительную перед биологической очисткой или после нее как метод доочистки сточных вод.

7.3.1. Нейтрализация сточных вод

Сточные воды, содержащие минеральные кислоты или щелочи, перед сбросом их в водоемы или перед использованием в технологических процессах нейтрализуют. Практически нейтральными считаются воды, имеющие $pH = 6,5 \dots 8,5$.

Нейтрализацию можно проводить различным путем: смешением кислых и щелочных сточных вод, добавлением реагентов, фильтрованием кислых вод через нейтрализующие материалы, абсорбцией кислых газов щелочными водами или абсорбцией аммиака кислыми водами. В процессе нейтрализации могут образовываться осадки.

Для нейтрализации кислых вод могут быть использованы: $NaOH$, KOH , Na_2CO_3 , NH_4OH (аммиачная вода), $CaCO_3$, $MgCO_3$, доломит ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), цемент. Наиболее доступным реагентом является гидроксид кальция (известковое молоко) с содержанием 5...10 % активной извести $Ca(OH)_2$. Иногда для нейтрализации применяют отходы производства – шлаки металлургических производств.

Реагенты выбирают в зависимости от состава и концентрации кислой сточной воды. Различают три вида кислотосодержащих сточных вод:

- 1) воды, содержащие слабые кислоты (H_2CO_3 , CH_3COOH);
- 2) воды, содержащие сильные кислоты (HCl , HNO_3);
- 3) воды, содержащие серную и сернистую кислоты.

При нейтрализации известковым молоком сточных вод, содержащих серную кислоту, в осадок выпадает гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, что вызывает отложение его на стенках трубопроводов.

Для нейтрализации щелочных сточных вод используют различные кислоты или кислые газы, например, отходящие газы, содержащие CO_2 , SO_2 , NO_2 , N_2O_3 и др. Применение кислых газов позволяет не только нейтрализовать сточные воды, но и одновременно производить очистку самих газов от вредных компонентов.

Количество кислого газа, необходимого для нейтрализации, может быть определено по уравнению массоотдачи:

$$M = k \cdot \beta_{ж} \cdot F \cdot \Delta C, \quad (7.69)$$

где M – количество кислого газа, необходимого для нейтрализации; k – фактор ускорения хемосорбции; $\beta_{ж}$ – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе; F – поверхность контакта фаз; ΔC – движущая сила процесса.

Нейтрализация щелочных вод дымовыми газами является ресурсосберегающей технологией, т.к. при этом ликвидируется сброс сточных вод, сокращается потребление свежей воды, экономится тепловая энергия на подогрев свежей воды, а также очищаются дымовые газы от кислых компонентов (CO_2 , SO_2 и др.) и от пыли.

7.3.2. Окисление загрязнителей сточных вод

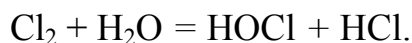
Для очистки сточных вод используют следующие окислители; газообразный и сжиженный хлор, диоксид хлора, хлорат кальция, гипохлориты кальция и натрия, перманганат калия, бихромат калия, пероксид водорода, кислород воздуха, пероксосерные кислоты, озон, пиролюзит и др.

В процессе окисления токсичные загрязнения, содержащиеся в сточных водах, в результате химических реакций переходят в менее токсичные, которые удаляют из воды.

Активность вещества как окислителя определяется величиной окислительного потенциала. Первое место среди окислителей занимает фтор, который из-за высокой агрессивности не может быть использован на практике. Для других веществ величина окислительного потенциала равна, В: для озона – 2,07; для хлора – 0,94; для пероксида водорода – 0,68; для перманганата калия – 0,59.

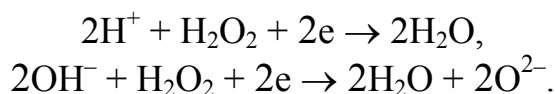
Хлор и вещества, содержащие «активный» хлор, являются наиболее распространенными окислителями. Их используют для очистки сточных вод от сероводорода, гидросульфида, метилсернистых соединений, фенолов, цианидов и др.

При введении хлора в воду образуется хлорноватистая и соляная кислоты:



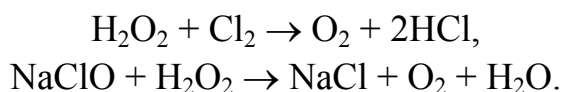
Пероксид водорода используется для окисления нитритов, альдегидов, фенолов, цианидов, серосодержащих отходов, активных красителей.

Пероксид водорода в кислой и щелочной средах разлагается по следующим схемам:



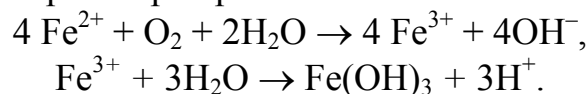
В разбавленных растворах процесс окисления органических веществ протекает медленно, поэтому используют катализаторы – ионы металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{2+} , Ag^{2+}).

В процессах водообработки используют также восстановительные свойства пероксида водорода. В нейтральной и слабощелочной средах он легко взаимодействует с хлором и гипохлоритами, переводя их в хлориды:

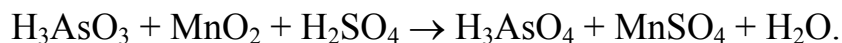


Эти реакции используют при дехлорировании воды.

Кислород воздуха используют при очистке воды от железа. Реакция окисления в водном растворе протекает по схеме:



Пиролюзит является природным материалом, состоящим в основном из диоксида марганца. Его используют для окисления трехвалентного мышьяка в пятивалентный:



Окисление озоном позволяет одновременно обеспечить обесцвечивание воды, устранение привкусов и запахов и обеззараживание. Озон окисляет как неорганические, так и органические вещества, растворенные в сточной воде. Озонированием можно очищать сточные воды от фенолов, нефтепродуктов, сероводорода, соединений мышьяка, ПАВ, цианидов, красителей, канцерогенных ароматических углеводородов, пестицидов и др.

При обработке воды озоном происходит разложение органических веществ и обеззараживание воды; бактерии погибают в несколько тысяч раз быстрее, чем при обработке воды хлором.

Действие озона в процессах окисления может происходить в трех различных направлениях: непосредственное окисление с участием одного атома кислорода; присоединение целой молекулы озона к окисляемому веществу с образованием озонидов; каталитическое усиление окисляющего воздействия кислорода, присутствующего в озонированном воздухе. Окисление веществ может быть прямое и не прямое, а также осуществляться катализом и озонлизом.

Кинетика прямых реакций окисления может быть выражена уравнением:

$$-\ln[C_\tau]/[C_0] = k \cdot [\text{O}_3] \cdot \tau, \quad (7.70)$$

где $[C_0]$, $[C_\tau]$ – начальная и конечная концентрация вещества, мг/л; k – константа скорости реакции, л/(моль·с); $[\text{O}_3]$ – средняя концентрация озона во время прохождения реакции, мг/л; τ – продолжительность озонирования, с.

Непрямое окисление – это окисление радикалами, образующимися в результате перехода озона из газовой фазы в жидкость и его саморазложения.

Катализ – каталитическое воздействие озонирования заключается в усилении им окисляющей способности кислорода, который присутствует в озонированном воздухе.

Озонлиз представляет собой процесс фиксации озона на двойной или тройной углеродной связи с последующим ее разрывом и образова-

нием озонидов, которые, как и озон, являются нестойкими соединениями и быстро разлагаются.

Озонирование представляет собой процесс абсорбции, сопровождаемый химической реакцией в жидкой фазе. Расход озона, необходимого для окисления загрязнений, может быть определен по уравнению массообмена:

$$M = \beta_{ж} \cdot F \cdot \Delta C_{ж}, \quad (7.71)$$

где M – расход озона, переходящего из газовой фазы в жидкую, кг/с; $\beta_{ж}$ – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе при протекании в ней химической реакции, м/с; F – поверхность контакта фаз, м²; $\Delta C_{ж}$ – движущая сила процесса, кг/м³.

Процесс очистки сточных вод значительно увеличивается при совместном использовании ультразвука и озона, ультрафиолетового облучения и озона. Ультрафиолетовое облучение ускоряет окисление в $10^2 \dots 10^4$ раз.

7.3.3. Очистка сточных вод восстановлением

Методы восстановительной очистки сточных вод применяют для удаления из сточных вод соединений ртути, хрома, мышьяка.

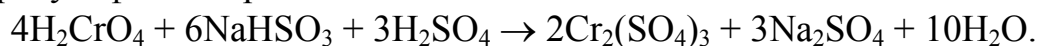
В процессе очистки неорганические соединения ртути восстанавливают до металлической ртути, которую отделяют от воды отстаиванием, фильтрованием или флотацией. Для восстановления ртути и ее соединений применяют сульфид железа, боргидрид натрия, гидросульфит натрия, гидразин, железный порошок, сероводород, алюминиевую пудру.

Наиболее распространенным способом удаления мышьяка из сточных вод является осаждение его в виде труднорастворимых соединений диоксидом серы.

Метод очистки сточных вод от веществ, содержащих шестивалентный хром, основан на восстановлении его до трехвалентного с последующим осаждением в виде гидроксида в щелочной среде.

В качестве восстановителей используют активный уголь, сульфат железа, бисульфат натрия, водород, диоксид серы, отходы органических веществ, пиритный огарок.

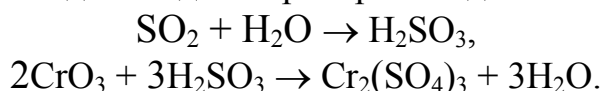
Для восстановления хрома наиболее часто используют растворы гидросульфита натрия:



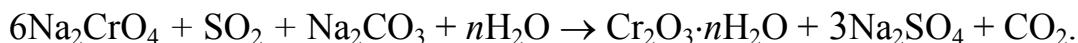
Для осаждения трехвалентного хрома применяют щелочные реагенты $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH и др.:



Восстановление диоксидом серы происходит по схеме:



В присутствии соды в сточных водах хром полностью удаляется из них:



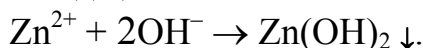
7.3.4. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов

Для удаления из сточных вод соединений ртути, хрома, кадмия, цинка, свинца, меди, никеля, мышьяка и других веществ наиболее распространены реагентные методы очистки, сущность которых заключается в переводе растворимых в воде веществ в нерастворимые при добавлении различных реагентов с последующим отделением их от воды в виде осадков.

В качестве реагентов для удаления из сточных вод ионов тяжелых металлов используют гидроксиды кальция и натрия, карбонат натрия, сульфиды натрия, различные отходы.

Наиболее широко используется гидроксид кальция. Осаждение металлов происходит в виде гидроксидов. При обработке кислых вод оксидом кальция и гидроксидом натрия ионы цинка, меди, никеля, свинца, кадмия, кобальта, содержащиеся в стоках, связываются в труднорастворимые соединения.

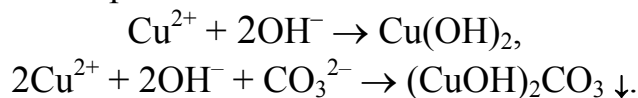
Выделение катионов Zn^{2+} щелочами основано на переводе их в труднорастворимый гидроксид цинка:



При действии соды на сточные воды, содержащие соли цинка, образуются гидрокарбонаты:

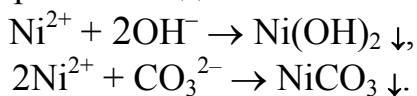


Очистка сточных вод от меди связана с осаждением ее в виде гидроксида или гидроксидкарбоната:

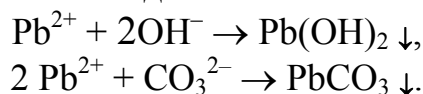


Возможен процесс извлечения меди из сточных вод осаждением ферроцианидом калия. Этот реагент может быть использован и для осаждения других ионов тяжелых металлов.

Очистка сточных вод от никеля основана на выделении его из раствора в виде труднорастворимых соединений:



Находящиеся в растворе катионы свинца переводят в осадок в виде одного из труднорастворимых соединений:

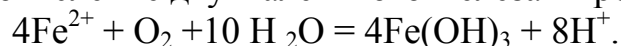


Обработка сточных вод щелочными реагентами позволяет снизить содержание тяжелых металлов в растворе до величины, сопоставимых с ПДК для водоемов санитарно-бытового пользования. Более глубокая очистка от тяжелых металлов достигается при обработке сточных вод сульфидом натрия.

Для очистки воды с высоким содержанием мышьяка применяют метод химического его осаждения в виде труднорастворимых соединений. Для очистки от кислородосодержащих соединений мышьяка применяют известковое молоко. Из сильноокислых растворов мышьяк осаждают сульфидом натрия, сероводородом. Очистку сульфидно-щелочных стоков от мышьяка проводят сульфатом железа (железным купоросом).

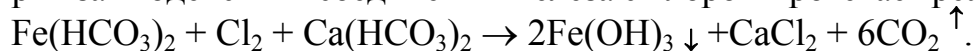
Соединения трехвалентного мышьяка перед осаждением окисляют до пятивалентного. В качестве окислителей используют хлорную известь, хлор, пероксид водорода, азотную кислоту, озон, пиролюзит.

Для очистки от солей железа применяют аэрацию, в процессе которой происходит окисление двухвалентного железа в трехвалентное:



При высоком содержании железа в воде применяют реагентные методы. Для этой цели используют хлор, хлорит кальция (хлорную известь), перманганат калия, озон, оксид кальция (известь), карбонат натрия (соду).

При взаимодействии соединений железа с хлором протекает реакция:



Удаление из воды марганца может быть достигнуто: обработкой воды перманганатом калия; аэрацией, совмещенной с известкованием; фильтрованием воды через марганцевый песок или марганцевый катионит; окислением озоном, хлором или диоксидом хлора.

7.4. Процессы биохимической очистки сточных вод

Биохимические методы применяют для очистки хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод от многих растворенных органических и некоторых неорганических (сероводорода, сульфидов, аммиака, нитритов) веществ. Процесс очистки основан на способности микроорганизмов использовать эти вещества для питания в процессе жизнедеятельности, так как органические вещества для микроорганизмов являются источником углерода, азота.

7.4.1. Основные показатели биохимической очистки сточных вод

Контактируя с органическими веществами, микроорганизмы частично разрушают их, превращая в воду, диоксид углерода, нитрат- и сульфат-ионы и др. Другая часть вещества идет на образование биомассы. Разрушение органических веществ называют *биохимическим окислением*.

Биохимические показатели. Сточные воды, направляемые на биохимическую очистку, характеризуются величиной БПК и ХПК. БПК – это *биохимическая потребность в кислороде*, т. е. количество кислорода, использованного при биохимических процессах окисления органических веществ (не включая процесса нитрификации) за определенный промежуток времени (2, 5, 8, 10, 20 суток), в мг O_2 на 1 мг вещества. Например БПК₅ – биохимическая потребность в кислороде за 5 сут, БПК_{полн} – полная БПК до начала процесса нитрификации. ХПК – *химическая потребность в кислороде*, т. е. количество кислорода, эквивалентное количеству расходуемого окислителя, необходимого для окисления всех восстановителей, содержащихся в воде. ХПК также выражают в мг O_2 на 1 мг вещества.

Биохимической активностью микроорганизмов называют биохимическую деятельность, связанную с разрушением органических загрязнений сточных вод. Возможность биохимического окисления (биоразлагаемость сточных вод) характеризуется через *биохимический показатель*, т. е. отношением БПК_{полн}/ХПК. Его значение колеблется в широких пределах для различных групп сточных вод: промышленные сточные воды имеют низкий биохимический показатель (0,05...0,3), бытовые сточные воды – свыше 0,5. При отношении (БПК/ХПК)·100 % = 50 % вещества поддаются биохимическому окислению. При этом необходимо, чтобы сточные воды не содержали ядовитых веществ и примесей солей тяжелых металлов. Биохимический показатель необходим для расчета и эксплуатации промышленных сооружений для очистки сточных вод.

Для возможности подачи сточных вод на биохимическую очистку устанавливают максимальные концентрации токсичных веществ, которые не влияют на процессы биохимического окисления (MK_6) и на работу очистных сооружений ($MK_{6.o.c.}$). Для неорганических веществ, которые практически не поддаются биохимическому окислению, также устанавливают максимальные концентрации, при превышении которых воду нельзя подвергать биохимической очистке.

7.4.2. Аэробный метод биохимической очистки

Известны аэробные и анаэробные методы биохимической очистки сточных вод. *Аэробный метод* основан на использовании аэробных групп организмов, для жизнедеятельности которых необходим постоянный приток кислорода и температура 20...40°C. При аэробной очистке микроорганизмы культивируются в активном иле или биопленке. Анаэробные методы очистки протекают без доступа кислорода; их используют в основном для обезвреживания осадков.

Активный ил состоит из живых организмов и твердого субстрата. Сообщество всех живых организмов (скопления бактерий, простейшие черви, плесневые грибы, дрожжи, актиномицеты, водоросли), населяющих ил, называют биоценозом. Активный ил представляет собой амфотерную коллоидную систему, имеющую при $pH = 4...9$ отрицательный заряд. Сухое вещество активного ила содержит 70...90 % органических и 30...10 % неорганических веществ. Субстрат представляет собой твердую отмершую часть остатков водорослей и различных твердых остатков; к нему прикрепляются организмы активного ила. Субстрат составляет до 40 % в активном иле.

В активном иле находятся микроорганизмы различных групп. По экологическим группам микроорганизмы делятся на аэробов и анаэробов, термофилов и мезофилов, галофилов и галофобов.

Качество ила определяется скоростью его осаждения и степенью очистки жидкости. Состояние ила характеризует «*иловый индекс*», который представляет собой отношение объема осаждаемой части активного ила к массе высушенного осадка (в граммах) после отстаивания в течение 30 мин. Чем хуже оседает ил, тем более высокий «иловый индекс» он имеет.

Биопленка растет на наполнителе биофильтра, она имеет вид слизистых обрастаний толщиной 1...3 мм и более. Биопленка состоит из бактерий, грибов, дрожжей и других организмов. Число микроорганизмов в биопленке меньше, чем в активном иле.

7.4.3. Механизм биохимического распада органических веществ

Прирост биомассы происходит в процессе очистки сточных вод. Он зависит от химической природы загрязнений, вида микроорганизмов, БПК и ХПК, от концентрации фосфора и азота в сточной воде, от ее температуры.

Для того, чтобы происходил процесс биохимического окисления органических веществ, находящихся в сточных водах, они должны попасть внутрь клеток микроорганизмов. К поверхности клеток вещества

поступают за счет конвективной и молекулярной диффузии, а во внутрь клеток – диффузией через полупроницаемые цитоплазматические мембраны. Но большая часть вещества попадает внутрь клеток при помощи специфического белка-переносчика. Образующийся растворимый комплекс «вещество-переносчик» диффундирует через мембрану в клетку, где он распадается, и белок-переносчик включается в новый цикл переноса вещества.

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

7.4.4. Кинетика биохимического окисления

Скорость биохимических реакций определяется активностью ферментов, которая зависит от температуры, рН и присутствия в сточной воде различных веществ.

Ферменты, представляющие собой сложные белковые соединения, выполняют роль ускоряющих катализаторов. С повышением температуры скорость ферментативных процессов повышается, но до определенного предела. Для каждого фермента имеется оптимальная температура, выше которой скорость реакции падает. К числу веществ-активаторов, повышающих активность ферментов, относятся многие витамины и катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} . В то же время соли тяжелых металлов, синильная кислота, антибиотики являются ингибиторами, т. е. снижают активность ферментов.

Микроорганизмы способны окислять многие органические вещества, но для этого требуется разное время адаптации. Легко окисляются бензойная кислота, этиловый и амиловый спирты, гликоли, хлоргидриды, ацетон, глицерин, анилин, сложные эфиры.

Вещества, находящиеся в сточных водах в коллоидном или мелкодисперсном состоянии, окисляются с меньшей скоростью, чем вещества, растворенные в воде.

Уравнение кинетики ферментативных реакций предложено Михаэлисом и Ментеном. Оно определяет скорость протекания реакций внутри клеток микроорганизмов;

$$v = v_{max} [S] / (k_M + [S]), \quad (7.72)$$

где $v = dP/d\tau$ – скорость образования продукта P из вещества S ; v_{max} – максимальное значение скорости; k_M – константа Михаэлиса-Ментена, моль/л.

Константа k_M характеризует зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата в стационарном состоянии процесса.

Для окисления органических веществ микроорганизмами необходим кислород, но они могут его использовать только в растворенном в воде виде. Для насыщения сточной воды кислородом проводят процесс аэрации, разбивая воздушный поток на пузырьки, равномерно распределяя их в сточной воде. Из пузырьков воздуха кислород абсорбируется водой, а затем переносится к микроорганизмам.

Количество абсорбируемого кислорода может быть вычислено по уравнению массоотдачи:

$$M = \beta_V \cdot V \cdot (C_p - C), \quad (7.73)$$

где M – количество абсорбированного кислорода, кг/с; β_V – объемный коэффициент массоотдачи, с^{-1} ; V – объем сточной воды в сооружении, м^3 ; C_p , C – равновесная концентрация и концентрация кислорода в массе жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Количество абсорбируемого кислорода может быть увеличено за счет роста коэффициента массоотдачи или движущей силы.

На скорость биохимического окисления влияет турбулизация сточных вод в очистных сооружениях, что способствует распаду хлопьев активного ила на более мелкие и увеличивает скорость поступления питательных веществ и кислорода к микроорганизмам. Турбулизация потока достигается интенсивным перемешиванием, при котором активный ил находится во взвешенном состоянии, что обеспечивает равномерное распределение его в сточной воде.

Доза активного ила зависит от «илового индекса». Чем меньше «иловый индекс», тем большую дозу активного ила необходимо подавать на очистные сооружения. Для очистки следует применять свежий активный ил, который хорошо оседает и более устойчив к колебаниям температуры и рН среды.

Наиболее оптимальная температура биохимической очистки сточных вод поддерживается в пределах $20 \dots 30^\circ\text{C}$. Превышение температуры может привести к гибели микроорганизмов. При более низких температурах снижается скорость очистки, замедляется процесс адаптации микробов к новым видам загрязнений, ухудшаются процессы флокуляции и осаждения активного ила.

7.4.5. Анаэробные методы биохимической очистки

Анаэробные методы обезвреживания используют для сбраживания осадков, образующихся при биохимической очистке производственных сточных вод, а также как первую ступень очистки очень концентрированных промышленных сточных вод ($BPK_{полн} \sim 4 \dots 5$ г/л), содержащих органические вещества, которые разрушаются анаэробными бактериями в процессах брожения. В зависимости от конечного вида продукта различают виды брожения: спиртовое, пропионовокислое, молочнокислое, метановое и др. Конечными продуктами брожения являются: спирты, кислоты, ацетон, газы брожения (CO_2 , H_2 , CH_4).

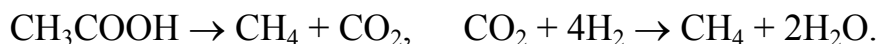
Для очистки сточных вод используют метановое брожение, процесс сложный и многостадийный. Процесс метанового брожения состоит из двух фаз: кислой и щелочной (или метановой). В кислой фазе из сложных органических веществ образуются низшие жирные кислоты, спирты, аминокислоты, аммиак, глицерин, ацетон, сероводород, диоксид углерода и водород. Эти промежуточные продукты в щелочной фазе образуют метан и диоксид углерода.

Основная реакция метанообразования

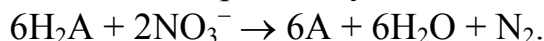


где H_2A – органическое вещество, содержащее H_2 .

Метан может образовываться в результате распада уксусной кислоты



При денитрификации в анаэробных условиях:



При определенных условиях конечным продуктом может быть и аммиак. Основными параметрами анаэробного сбраживания является температура, доза загрузки осадка и степень его перемешивания. Процессы сбраживания ведут в мезофильных ($30 \dots 35^\circ C$) и термофильных ($50 \dots 55^\circ C$) условиях. Полного сбраживания органических веществ в метантенках достичь нельзя. В среднем степень распада органических веществ составляет около 40 %.

7.4.6. Обработка осадков сточных вод

В процессах биохимической очистки в первичных и вторичных отстойниках образуются большие массы осадков, которые необходимо утилизировать или обрабатывать с целью уменьшения загрязнения биосферы. Осадки, имеют разный состав и большую влажность. Их подразделяют на 3 группы:

- 1) осадки в основном минерального состава;

- 2) осадки в основном органического состава;
- 3) смешанные осадки, содержащие как минеральные, так и органические вещества.

Осадки характеризуются содержанием сухого вещества; содержанием беззольного вещества; элементным составом; кажущейся вязкостью и текучестью; гранулометрическим составом.

Осадки сточных вод представляют собой труднофильтруемые суспензии. Во вторичных отстойниках в осадке находится в основном избыточный активный ил, объем которого в 1,5...2 раза больше, чем объем осадка из первичного отстойника. Удельное сопротивление осадка является одним из определяющих показателей для выбора метода обработки осадков. В осадках содержится свободная (60...65 %) и связанная (30...35 %) вода. *Свободная вода* сравнительно легко может быть удалена из осадка, *связанная вода* (коллоидно-связанная и гигроскопическая) гораздо труднее. Коллоидно-связанная влага обволакивает твердые частицы гидратной оболочкой и препятствует их соединению в крупные агрегаты.

Коагулянты положительно заряженными ионами нейтрализуют отрицательный заряд частиц осадка. После этого отдельные твердые частицы освобождаются от гидратной оболочки и соединяются вместе в хлопья. Освобожденная вода легче фильтруется. Разрушить гидратную оболочку можно также кратковременной термической обработкой. Обработка осадка активного ила включает:

- 1) уплотнение осадка гравитационным, флотационным, центробежным и вибрационным методами;
- 2) стабилизацию осадков в аэробных и анаэробных условиях;
- 3) кондиционирование осадков реагентными и безреагентными способами;
- 4) тепловую обработку;
- 5) жидкофазное окисление органической части осадка кислородом воздуха;
- 6) обезвоживание осадков на иловых площадках и механическим способом;
- 7) сушку осадков;
- 8) сжигание осадков.

7.5. Термические методы очистки сточных вод

Термическими методами обезвреживаются сточные воды, содержащие минеральные соли кальция, магния, натрия и др., а также органические вещества. Такие сточные воды могут быть обезврежены:

- концентрированием сточных вод с последующем выделением растворенных веществ;
- окислением органических веществ в присутствии катализатора;
- жидкофазным окислением органических веществ;
- огневым обезвреживанием.

7.5.1. Концентрирование сточных вод

Этот метод в основном используют для обезвреживания минеральных сточных вод.

Он позволяет выделять из стоков соли с получением условно чистой воды, пригодной для оборотного водоснабжения. Процесс разделения минеральных веществ и воды может быть проведен в две стадии: стадия концентрирования и стадия выделения сухих веществ.

Концентрирование сточных вод может быть проведена испарением (выпариванием), вымораживанием и кристаллизацией.

Выпаривание является энергоемким процессом. Энергия, затрачиваемая на выпаривание, складывается из энергии на нагрев сточной воды от начальной температуры до температуры испарения; на деформирование и перенос центров парообразования; на работу, затраченную на разделение растворителя и раствора; на формирование поверхностных паровых пузырей при испарении; на преодоление сил давления при формировании пузырей; на преодоление пузырем границы раздела фаз и на транспортирование паровых пузырей до границы раздела фаз.

При расчете энергетических затрат учитывают энергию, затраченную на испарение r , и на работу разделения раствора и растворителя l_p , т.к. остальные составляющие невелики:

$$q = r + l_p. \quad (7.74)$$

Поскольку при выпаривании с кристаллизацией выделяется теплота кристаллизации $r_{кр}$, то затраты энергии на выпаривание будут

$$q^* = q - r_{кр}. \quad (7.75)$$

При выпаривании низкоконцентрированных растворов с кристаллизацией значение l_p мало, поэтому затраты энергии на выпаривание составят

$$q = r - r_{кр}. \quad (7.76)$$

Процесс вымораживания заключается в том, что при температуре ниже температуры замерзания чистая вода образует кристаллы пресного льда, а раствор с растворенными в нем солями размещается в ячейках между этими кристаллами. Температура замерзания рассола всегда ниже температуры замерзания чистой воды и зависит от концентрации растворенных солей. Для исключения образования мелких кристаллов и

отделения межкристаллитного рассола процесс вымораживания проводят при режимах медленного переохлаждения.

Разность между температурой замерзания чистого растворителя t_3 и раствора t_3^* называют понижением температуры замерзания раствора

$$\Delta t_3 = t_3^* - t_3. \quad (7.77)$$

Понижение температуры замерзания для разбавленных растворов неэлектролитов пропорционально концентрации раствора:

$$\Delta t_3 = k \cdot m, \quad (7.78)$$

где k – криоскопическая константа растворителя, зависящая только от природы растворителя (но не растворенного вещества), для воды $k = 1,85$; m – молярная концентрация.

Вымораживание можно проводить под вакуумом или при помощи специальной холодильной установки.

Наиболее распространенными хладоагентами являются аммиак, диоксид углерода, бутан, пропан, изобутан, хладоны (CCl_2F_2 , CCl_3F , CClF_3).

7.5.2. Кристаллизация веществ из растворов

Для выделения веществ из концентрированных растворов используют методы кристаллизации и сушки.

Вещества, растворимость которых существенно возрастает с повышением температуры (положительная растворимость), кристаллизуют при охлаждении их насыщенных растворов – это *политермическая или изогидрическая кристаллизация*, идущая при неизменном содержании воды в системе. Если с ростом температуры растворимость вещества уменьшается (отрицательная растворимость), то кристаллизацию проводят при нагревании раствора. Вещества, мало изменяющие растворимость при изменении температуры, кристаллизуют путем испарения воды при постоянной температуре – *изотермическая кристаллизация*.

Положительной растворимостью обладают растворы MgCl_2 , MgSO_4 , NaCl ; отрицательной – растворы CaSO_4 , CaSiO_3 , и др.

Кристаллизацию соли можно также проводить введением в концентрированный раствор веществ, уменьшающих ее растворимость. Это вещества, содержащие одинаковый ион с данной солью или связывающие воду. Кристаллизацию такого типа называют *высаливанием*.

Распространенным видом кристаллизации является *химическое осаждение вещества из растворов с применением реагентов*. Например, примеси ионов металлов осаждают в виде гидроксидов, добавляя в раствор щелочи.

Выделение кристаллов происходит только из пересыщенных растворов. Пересыщенные растворы характеризуют разностью между концентрациями пересыщенного $C_{\text{п}}$ и насыщенного C^* растворов, относительным пересыщением $(C_{\text{п}} - C^*)/C^*$ или коэффициентом пересыщения $C_{\text{п}}/C^*$.

Образование кристаллов состоит из двух последовательных стадий:

- 1) возникновение в пересыщенном растворе центров кристаллизации – зародышей кристаллов;
- 2) рост кристаллов на базе этих двух зародышей.

Для зародыша сферической формы работа образования равна:

$$A = 4/3\pi r^2 \sigma, \quad (7.79)$$

где r – размер зародыша; σ – коэффициент поверхностного натяжения.

Размер зародыша, находящегося в равновесии с пересыщенным раствором, обратно пропорционален логарифму степени пересыщения:

$$r = 2\sigma M / [\rho R T \ln(C_{\text{п}}/C^*)], \quad (7.80)$$

где M – молярная масса твердой фазы; ρ – плотность вещества; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Вероятность образования зародышей возрастет с повышением температуры. Этому процессу способствует механическая вибрация, перемешивание, воздействие акустического и магнитных полей.

Рост кристаллов происходит в результате диффузии вещества из основной массы раствора к поверхности растущего кристалла с последующим включением частиц растворенного вещества в кристаллическую решетку.

Скорость диффузии частиц к поверхности кристалла определяется по уравнению

$$dM_{\tau}/d\tau = \beta \cdot F \cdot (C_{\text{п}} - C_{\text{кр}}), \quad (7.81)$$

а скорость роста кристалла

$$dM_{\tau}/d\tau = \beta_{\text{кр}} \cdot F \cdot (C_{\text{кр}} - C^*). \quad (7.82)$$

Общее уравнение скорости кристаллизации имеет вид

$$dM_{\tau}/d\tau = 1/(1/\beta + 1/\beta_{\text{кр}}) \cdot F \cdot (C_{\text{п}} - C^*) = k_{\text{кр}} \cdot F \cdot (C_{\text{п}} - C^*), \quad (7.83)$$

где M_{τ} – количество диффундирующего вещества; τ – время; β и $\beta_{\text{кр}}$ – коэффициенты массоотдачи и процесса кристаллизации; F – площадь поверхности кристалла; $C_{\text{кр}}$ – концентрация вещества у поверхности кристалла; $k_{\text{кр}}$ – коэффициент скорости кристаллизации.

Некоторые примеси в растворе увеличивают скорость кристаллизации, другие уменьшают.

7.5.3. Термоокислительные методы обезвреживания сточных вод

По теплотворной способности промышленные стоки делят на сточные воды, способные гореть самостоятельно, и на воды, для обезвреживания которых необходимо добавлять топливо. Эти сточные воды имеют энтальпию ниже 8400 кДж/кг (2000 ккал/кг).

При использовании термоокислительного метода все органические вещества, загрязняющие сточные воды, полностью окисляются кислородом воздуха при высоких температурах до нетоксичных соединений. К этим методам относят метод *жидкофазного окисления*, метод *парофазного каталитического окисления* и *пламенный или «огневой» метод*. Выбор метода зависит от объема сточных вод, их состава и теплотворной способности, экономичности процесса и требований, предъявляемых к очищенным водам.

Метод жидкофазного окисления. Этот метод очистки основан на окислении органических веществ, растворенных в воде, кислородом при температурах 100...350°C и давлениях 2...28 МПа. При высоких давлениях растворимость в воде кислорода значительно возрастает, что способствует ускорению процесса окисления органических веществ. Эффективность процесса окисления увеличивается с повышением температуры. Летучие вещества окисляются в основном в парогазовой фазе, а нелетучие – в жидкой фазе. С увеличением концентрации органических примесей в воде экономичность процесса жидкофазного окисления возрастает.

Метод начинают использовать для очистки сточных вод в химической, нефтеперерабатывающей, целлюлознобумажной, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Метод парофазного каталитического окисления. В основе метода находится гетерогенное каталитическое окисление кислородом воздуха при высокой температуре летучих органических веществ, находящихся в сточных водах. Процесс протекает интенсивно в паровой фазе в присутствии медно-хромового, цинк-хромового, медно-марганцевого или другого катализатора. Основной недостаток метода – возможность отравления катализаторов соединениями фосфора, фтора, серы. Поэтому необходимо предварительное удаление каталитических ядов из сточных вод.

Достоинства метода: возможность очистки большого объема сточных вод без предварительного концентрирования, отсутствие в продуктах окисления вредных органических веществ; возможность комбинирования с другими методами; безопасность в работе.

Недостатки метода: неполное окисление некоторых органических веществ; высокая коррозия оборудования в кислых средах.

Огневой метод. Этот метод обезвреживания сточных вод является наиболее эффективным и универсальным из термических методов. Сущность его заключается в распылении сточных вод непосредственно в топочные газы, нагретые до 900...1000 °С. При этом вода полностью испаряется, а органические примеси сгорают.

Огневой метод можно применять для обезвреживания сточных вод, содержащих только минеральные вещества. Метод может быть использован также для обезвреживания небольшого объема сточных вод, содержащих высокотоксичные органические вещества, очистка от которых другими методами невозможна или неэффективна. Кроме того, огневой метод целесообразен, если имеются горючие отходы, которые можно использовать как топливо.

В процессе обезвреживания сточных вод различного состава могут образовываться оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов (CaO, MgO, BaO, K₂O, Na₂O и др.). При диссоциации хлоридов в дымовых газах содержится хлор и хлороводород. Органические соединения, содержащие серу, фосфор, галогены, могут образовывать SO₂, SO₃, P₂O₅, HCl, Cl₂ и др. Присутствие этих веществ в дымовых газах нежелательно, т.к. это вызывает коррозию аппаратуры. Из сточных вод, содержащих нитросоединения, могут выделяться оксиды азота. Между этими соединениями происходят взаимодействия с образованием новых соединений, в том числе и токсичных.

Для огневого метода обезвреживания используют различные печи. Процесс проводят при температуре 800...890 °С.

8. РАССЕЙВАНИЕ И РАЗБАВЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В АТМОСФЕРЕ И ГИДРОСФЕРЕ

В условиях ускоренного роста объемов промышленного производства основным путем решения задачи рационального использования природных ресурсов и уменьшения отрицательного воздействия на окружающую среду является разработка и внедрение безотходных производств с использованием всех компонентов сырья, воздуха и воды в замкнутом цикле. Учитывая сложность и длительность создания подобных технологических процессов на современном этапе развития, эффективным путем ограничения загрязнения окружающей среды продолжает оставаться нормирование количества выбрасываемых веществ и контроль за такими выбросами.

Широкое введение норм предельно допустимых выбросов (ПДВ) в атмосферу с учетом физико-географических особенностей данного района, экологической ситуации, количества и характера размещения населения, технологического уровня производств и других факторов стало действенным методом регулирования качества окружающей среды в нашей стране с гигиенических и экологических позиций.

Промышленные источники выбросов подразделяются на организованные и неорганизованные. К организованным промышленным источникам относят трубы, шахты, аэрационные фонари, фрамуги и т. п. К неорганизованным промышленным выбросам относят открытые склады минерального сырья, карьеры, хранилища твердых и жидких отходов, места загрузки и выгрузки железнодорожных вагонов, автомашин, негерметичное оборудование, транспортные эстакады и т. п. В ряде случаев неорганизованные источники являются наземными.

Организованные промышленные источники выбросов можно подразделить на три типа: высокие, низкие и промежуточные.

Через высокие источники осуществляется сброс в атмосферу технологических газов и загрязненного вентиляционного воздуха. К ним относятся трубы, выбросы из которых производятся в верхние слои атмосферы, выше границы промежуточной зоны, что обеспечивает их хорошее рассеивание.

Низкие источники являются наиболее распространенными для сброса вентиляционного воздуха и технологических сдувок в атмосферу.

Выбросы из таких источников производятся непосредственно в зону аэродинамической тени (см. рис. 8.1), создаваемой зданиями и со-

оружениями, и загрязняют в основном территорию около этих зданий и сооружений.

К промежуточным источникам можно отнести трубы, верхняя отметка которых находится ниже границы промежуточной, зоны, но не менее чем на 20 % выше границы зоны аэродинамической тени (см. рис. 8.1).

Предельно допустимый выброс (ПДВ) в соответствии с ГОСТ 17.2.1.04-77 является техническим нормативом, устанавливаемым из условия, чтобы содержание загрязняющих веществ в приземном слое воздуха от источника или их совокупности не превышало нормативов качества воздуха для населения, животного и растительного мира. Расчетные значения ПДВ следует считать верхним пределом.

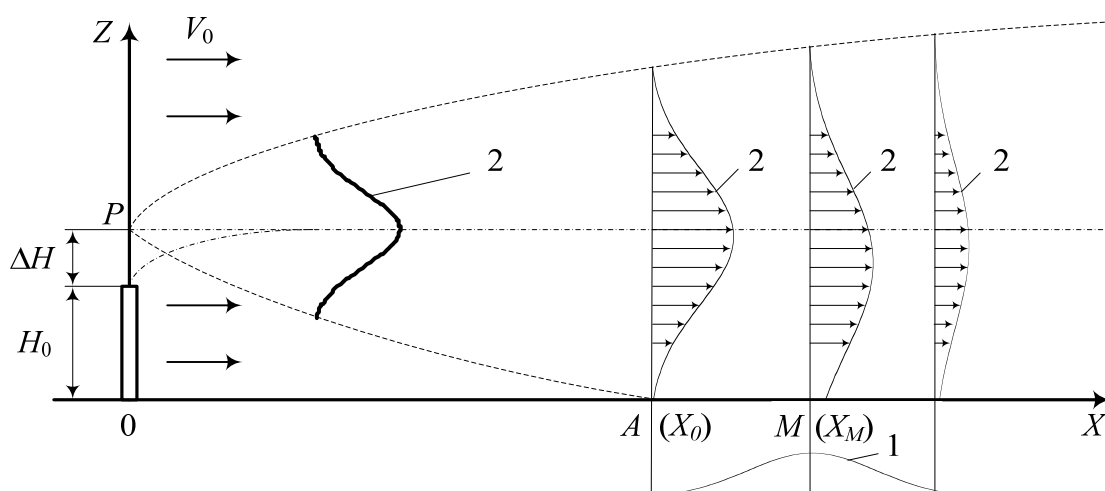


Рис. 8.1. Схема газовоздушного факела в сносящем потоке:
1 – кривая распределения концентрации загрязнителя в приземном слое;
2 – профили концентраций загрязнителя в сечениях факела

Основным критерием качества атмосферного воздуха являются предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населённых мест.

Расчетная величина наибольшей концентрации каждой примеси C_M ($\text{мг}/\text{м}^3$) в приземном слое атмосферы от всей совокупности источников не должна превышать величины ее ПДК в атмосферном воздухе:

$$C_M \leq \text{ПДК}. \quad (8.1)$$

При совместном присутствии в атмосфере нескольких вредных веществ, обладающих суммирующим действием (например, SO_2 , NO_2 , HF , H_2SO_4 , фенол) критерием качества воздуха служит соотношение:

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\text{ПДК}_i} \leq 1, \quad (8.2)$$

где: n – количество загрязнителей с суммирующимся вредным действием; C_i – концентрация вредных веществ в атмосферном воздухе в одной и той же точке местности, мг/м^3 ; ПДК_i – соответствующие максимальные разовые предельно допустимые концентрации вредных веществ в атмосферном воздухе, мг/м^3 .

В тех случаях, когда необходимо учитывать значение фоновой концентрации $C_{\text{ф}}$ загрязнителей, в соотношении (8.2) вместо величины C используется величина $(C + C_{\text{ф}})$.

Фоновая концентрация является характеристикой существующего загрязнения атмосферного воздуха на промышленных площадках и в населенных пунктах и представляет собой суммарное загрязнение атмосферы, обусловленное всеми источниками, в том числе и неорганизованными.

При проектировании вновь строящихся предприятий в районах, где атмосферный воздух и местность уже загрязнены вредными химическими веществами, выбрасываемыми другими предприятиями, сумма расчетной и фоновой концентраций для каждого вредного химического вещества в атмосфере не должна превышать установленных для него или рассчитанных значений ПДК.

Если в воздухе городов или других населенных пунктов концентрация вредных веществ превышает ПДК, а ПДВ по объективным причинам не может быть достигнут, вводится поэтапное уменьшение выбросов вредных веществ от действующих предприятий до значений, соответствующих нормам качества воздуха, или до полного предотвращения выбросов. На каждом этапе до обеспечения ПДВ устанавливаются временно согласованные выбросы (ВСВ) вредных веществ на уровне выбросов предприятий с наиболее совершенной технологией производства, аналогичных по мощности и технологическим процессам.

Для предотвращения и максимального уменьшения организованных и неорганизованных выбросов вредных веществ должны быть использованы наиболее современная технология, методы очистки и другие технические средства в соответствии с требованиями санитарных норм проектирования промышленных предприятий. Использование возможности рассеивания вредных веществ в атмосфере вследствие увеличения высоты выброса допускается только после применения всех имеющихся современных технических средств по сокращению выбросов вредных веществ.

При установлении ПДВ (ВСВ) следует учитывать физико-географические и климатические условия местности, расположение промышленных площадок и участков существующей и намеченной жилой застройки, санаториев, зон отдыха городов и т. п.

8.1. Диффузионные процессы в атмосфере

Газообразные и пылевые примеси рассеиваются в атмосфере турбулентными ветровыми потоками. Соответственно, механизм переноса примесей двойкий: конвективный перенос осредненным движением и диффузионный-турбулентными пульсациями. Примеси обычно полагают пассивными в том смысле, что присутствие их не оказывает заметного влияния на кинематику и динамику движения потоков. Такое допущение может оказаться слишком грубым для аэрозольных частиц больших размеров.

Уравнение диффузионно-конвективного переноса, описывающее распределение концентрации C примеси, имеет вид

$$\begin{aligned} dC/d\tau + u(dC/dx) + w(dC/dy) + v(dC/dz) = \\ = \frac{d[D_x dC/dx]}{dx} + \frac{d[D_y dC/dy]}{dy} + \frac{d[D_z dC/dz]}{dz}. \end{aligned} \quad (8.3)$$

Уравнение (8.3) есть уравнение неразрывности потока примеси.

Члены, содержащие компоненты осредненной скорости u , w , v , в направлении координатных осей x , y , z , описывают конвективный перенос примеси. В правой части уравнения сгруппированы члены, описывающие турбулентную диффузию примеси. D_x , D_y , D_z – коэффициенты турбулентной диффузии по соответствующим направлениям.

Приближенно полагают, что силы плавучести, связанные с наличием градиента температуры по высоте атмосферы, не порождают осредненного движения по вертикали, но оказывают существенное влияние на структуру турбулентности, то есть на размеры и интенсивность пульсаций турбулентных вихрей. Тогда, если ось x ориентирована по направлению ветра, то для ровной местности $w = 0$, а если примесь пассивна, то и $v = 0$. Можно также пренебречь членом, учитывающим диффузию примеси в направлении оси x , так как диффузионный перенос в этом направлении значительно слабее конвективного.

Для стационарного процесса рассеивания, в результате этих упрощений, уравнение (8.3) принимает вид

$$\frac{d(D_y dC/dy)}{dy} + \frac{d[(D_z dC/dz)]}{dz} - u \frac{dC}{dx} = 0. \quad (8.4)$$

Если источник интенсивностью M (г/с) расположен в точке с координатами $x = 0$, $y = 0$, $z = H$, то граничные условия для уравнения (8.4) формулируются следующим образом

$$u \cdot C = M \cdot \delta(y) \cdot \delta(z-H) \text{ при } x = 0; \quad (5.5)$$

$$C \rightarrow 0 \text{ при } z \rightarrow \infty \text{ и при } |y| \rightarrow \infty; \quad (5.6)$$

$$D_z dC/dz = 0 \text{ при } z = 0, \quad (5.7)$$

где $\delta(y)$, $\delta(z-H)$ – дельта-функции, m^{-1} .

Условие (8.5) утверждает, что конвективный поток примеси от точечного источника равен его интенсивности.

Условия (8.6) вытекают из очевидного факта убывания концентрации с удалением от источника.

Уравнение (8.7) есть условие непроницаемости подстилающей поверхности для примеси. Подстилающая поверхность может частично или полностью поглощать примесь. Например, водная или увлажненная поверхность может поглощать газовые примеси, растворяя их; оседание дисперсных загрязнителей на поверхности тоже следует рассматривать как их поглощение. В этих случаях условие непроницаемости (8.7) должно быть заменено на условие частичной или полной проницаемости.

Для решения уравнения (8.4) при граничных условиях (8.5)–(8.7) необходимо иметь информацию о распределении по высоте атмосферы скорости ветра и значения коэффициентов турбулентной диффузии D_z , D_y .

Структура турбулентности в атмосфере, а следовательно, и значения коэффициентов турбулентной диффузии сложным образом зависят от высоты z , шероховатости подстилающей поверхности, а также от критерия Ричардсона, характеризующего отношение сил плавучести и инерции в атмосфере

$$Ri = (g\beta/Pr_T)[(dT/dz)/(du/dz)^2]. \quad (8.8)$$

Наряду с градиентным представлением критерия Ричардсона используют интегральное

$$Ri = (g\cdot l/u^2)(\Delta\rho/\rho) = -(g\cdot l/u^2)\cdot\beta\cdot\Delta T, \quad (8.9)$$

где β – термический коэффициент объемного расширения, K^{-1} ; Pr_T – турбулентное число Прандтля ($Pr_T \approx 0,7$); l – размер объекта, например, толщина облака или слоя атмосферы, м; $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ – разность плотностей воздуха на высоте z и у поверхности земли, kg/m^3 .

Величина градиента dT/dz определяет температурную стратификацию (расслоение) по высоте атмосферы. Если перенос тепла по вертикали отсутствует, то атмосфера находится в состоянии равновесной (безразличной) стратификации. Соответствующий такому состоянию градиент, называемый адиабатическим $dT/dz = g/c_p$, равен, примерно, 1 К на 100 м высоты.

При $dT/dz > g/c_p$ (сверхадиабатический градиент) состояние атмосферы неустойчиво, тепловые потоки способствуют развитию конвекции в вертикальном направлении и усилению турбулентного обмена. Если градиент температуры положителен, то имеет место устойчивая

стратификация, называемая температурной инверсией. Такая ситуация способствует подавлению конвективного движения и ослаблению турбулентности. Высота слоев приземной инверсии может колебаться от десятков до сотен метров.

Значение градиента температуры изменяется в течение суток и по сезонам и зависит от радиационного баланса подстилающей поверхности. При наличии ветра движение в случае неустойчивой стратификации будет также неустойчивым; в случае устойчивой стратификации характер вертикального конвективного движения определяется значением числа Ричардсона.

В приземном слое атмосферы

$$D_z = D_1(z/z_1)(1-Ri_m)^{1/2}, \quad (8.10)$$

где D_1 – значение D_z на высоте $z_1 = 1$ м при равновесных условиях, м²/с; Ri_m – среднее по высоте приземного слоя значение числа Ричардсона.

Профиль скорости ветра описывается формулой

$$u = u_1[\lg(z/z_0)/\lg(z_1/z_0)], \quad (8.11)$$

где u_1 – скорость ветра на высоте z_1 , м/с; z_0 – шероховатость подстилающей поверхности ($z_0 \approx 0,01$ м).

Решение уравнения (8.4) с использованием соотношений (8.10), (8.11) возможно только численным методом. Аналитическое решение может быть получено с помощью упрощенных зависимостей:

$$u = u_1 \cdot z^\alpha; \quad (8.12)$$

$$D_x = D_1 \cdot z^\beta; \quad (8.13)$$

$$D_y = l_0 \cdot u, \quad (8.14)$$

где α и β – безразмерные параметры, подобранные из условия наилучшего соответствия фактических и расчетных профилей скорости ветра и коэффициента обмена (обычно $\alpha \approx 1$, $\beta \approx 0,15$); l_0 – *характерный* размер, который также подбирается из условия соответствия опытным данным. Значение l_0 составляет 0,1...1 м и зависит от степени устойчивости атмосферы. При неустойчивой стратификации $l_0 = 0,5...1$ м, при устойчивой стратификации l_0 уменьшается.

8.2. Распространение загрязнений в атмосфере

На рис. 8.1 показана схема распространения загрязненной струи, истекающей из трубы при наличии сносящего ветрового потока. Действие последнего приводит к искривлению струи. На некоторой высоте ($H+\Delta H$) влияние сносящего потока становится преобладающим, струя разворачивается, ось ее становится горизонтальной. Факел далее приобретает форму параболоида с вершиной в точке P , в которой размещают

фиктивный источник. Таким образом, реальная картина распространения загрязнений заменяется факелом от фиктивного источника, расположенным на высоте $(H+\Delta H)$. Вершина параболоида не обязательно располагается над центром трубы, однако возможное смещение не учитывают, полагая, что источник находится в точке $P(x = 0, y = 0, z = H+\Delta H)$.

Превышение горизонтальной оси факела над устьем трубы зависит от условий истечения газовой смеси и скорости ветра u :

$$\Delta H = 0,75(w_0 \cdot D_0)/u [2,5 + 1,65gD_0\Delta T/(Tu^2)]. \quad (8.15)$$

Здесь w_0 – скорость истечения, м/с; D_0 – диаметр устья трубы, м; $T = T_0 - T_{\text{ат}}$ – разность температур газовой смеси на выходе из трубы T_0 и атмосферного воздуха $T_{\text{ат}}$ летом, К.

Факел, расширяясь, достигает земли (точка A), в некоторой точке M (X_M) приземная концентрация достигает максимума C_M , стремясь затем к нулю на удалении (кривая 1).

Условия истечения газовой смеси должны быть такими, чтобы максимальная приземная концентрация не превышала максимальной разовой ПДК.

Значение C_M сложным образом зависит от скорости ветра. При увеличении последней уменьшается ΔH , то есть факел прижимается к земле, что способствует возрастанию концентраций на ее поверхности. С другой стороны увеличение скорости ветра усиливает процесс рассеивания факела в вертикальном направлении, что приводит к уменьшению концентраций. Существует «опасная» скорость ветра u_m , при которой C_M максимальна.

Выбросы от низких источников попадают в область аэродинамической тени – зоны, возникающей около зданий и сооружений при обтекании их ветром и характеризующейся движением части воздушных потоков по замкнутому контуру, что увеличивает в ней загрязнение. Выше зоны аэродинамической тени создаётся область возмущенного потока (промежуточная зона), для которой характерна повышенная турбулентная диффузия.

Выбросы из промежуточных источников, попадающие в область возмущенных потоков над зоной аэродинамической тени, рассеиваются так же, как от высоких труб. Однако под действием более интенсивной вертикальной диффузии нижняя часть факела может при определенных условиях затягиваться внутрь аэродинамической тени, вызывая её дополнительное загрязнение, так же как и от низких источников.

По мере удаления от низкого источника концентрация примесей в атмосферном воздухе резко снижается.

Промежуточные источники, также как и высокие, создают максимальную приземную концентрацию на расстоянии 10...40 высот трубы и одновременно нижним шлейфом выбрасываемого факела загрязняют зону аэродинамической тени, где могут создаваться высокие концентрации загрязняющих веществ. Наиболее универсальным методом изучения закономерностей распространения примесей в атмосферном воздухе является математическое описание распространения с помощью решения уравнения турбулентной диффузии, которые позволяют вычислить уровень загрязнения в зависимости от характеристики метеорологических условий и режима выброса источника.

8.3. Изменение концентрации примесей в атмосфере

Распространение в атмосфере выбрасываемых из высоких источников (труб) загрязняющих веществ подчиняется законам турбулентной диффузии. На процесс рассеивания выбросов существенное влияние оказывает состояние атмосферы, расположение предприятий, характер местности, физические свойства выбросов, высота трубы, диаметр ее устья и др. Горизонтальное перемещение примесей определяется в основном скоростью ветра, а вертикальное – распределением температур в вертикальном направлении.

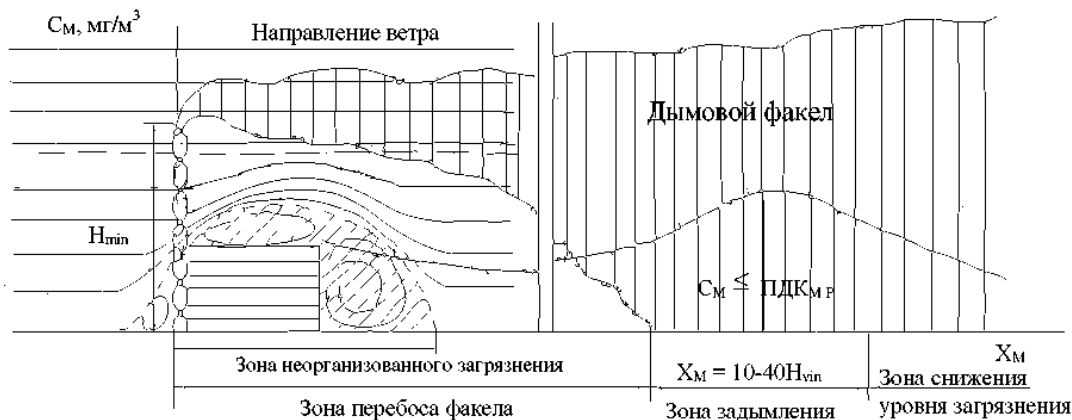


Рис. 8.2. Изменение приземной концентрации примеси в атмосфере от организованного высокого источника выброса: |||| – область распространения загрязнения; // – зона аэродинамической тени (циркуляционная зона)

На рис. 8.2 показано распределение концентрации вредных веществ в атмосфере от организованного высокого источника выбросов. По мере удаления от трубы в направлении, совпадающим с направлением ветра, концентрация вредных примесей в приземном слое атмосферы сначала нарастает, достигает максимума на расстоянии 10...40 высот трубы и

затем медленно убывает, что позволяет говорить о наличии трех зон неодинакового загрязнения атмосферы: зоны переброса факела выбросов, характеризующаяся относительно невысоким содержанием вредных веществ в приземном слое атмосферы, зоны задымления с максимальным содержанием вредных веществ и зоны постепенного снижения уровня загрязнения.

Для решения практических задач, прежде всего расчета величин ПДВ, наибольший интерес представляют случаи достижения при данных параметрах наиболее высоких уровней концентрации примеси в приземном слое воздуха, а также расчет соответствующих минимальных коэффициентов метеорологического разбавления. В основу расчета берутся эти уравнения в упрощенном виде.

Решение уравнения (8.4) при сформулированных выше граничных условиях, с использованием зависимостей (8.12)–(8.14), приводит к следующему уравнению для максимальной приземной концентрации при неблагоприятных метеорологических условиях:

$$C_M = A \cdot M \cdot F \cdot \eta \cdot m \cdot n / [H^2 (V \cdot \Delta T)^{1/3}], \quad (8.16)$$

где A – параметр, характеризующий переносные свойства атмосферы (на территории СНГ значения A для различных районов изменяются в диапазоне 140...250 [с^{2/3}·мг/(К^{1/3}·г)]; M – интенсивность источника примеси, г/с; $V = \pi D_0 w_0 / 4$ – объемный расход газовой смеси, м³/с; F – безразмерный множитель, учитывающий оседание загрязнителя в атмосфере (для газообразных веществ и мелкодисперсных аэрозолей, скорость оседания которых практически равна нулю, $F = 1$; для иных аэрозолей $F = 2$ при степени очистки выбросов ε не менее 90 %; $F = 2,5$ при $\varepsilon = 75...90$ % и $F = 3$ при $\varepsilon = 0...75$ %); η – безразмерный коэффициент, учитывающий влияние рельефа (в случае ровной местности или местности с перепадом высот, не превышающим 50 м на 1 км, $\eta = 1$); m и n – коэффициенты, значения которых зависят от параметров характеризующих условия истечения газовой смеси и находятся по графикам на рис. 8.3.

$$V_M = 0,65 (V \cdot \Delta T / H)^{1/2}, \quad [\text{м/с}]; \quad (8.17)$$

$$f = 1000 (w_0^2 D_0 / H^2 \cdot \Delta T), \quad [\text{м} / (\text{с}^2 \cdot \text{К})] \quad (8.18)$$

Для маломощных слабо нагретых (холодных) выбросов, к которым относятся большинство вентиляционных выбросов, расчет максимальной приземной концентрации при «опасной» скорости ветра ведется по формуле

$$C_M = A \cdot M \cdot F \cdot n \cdot \eta \cdot D_0 / (8H^{4/3} \cdot V), \quad (8.19)$$

где A – параметр, имеющий размерность мг·м^{1/3}/г и равный по величине параметру A в формуле (8.16). Значение безразмерного множителя n

также определяется по рис. 8.3б, но параметр V_M вычисляется по формуле

$$V_M = 1,3(w_0 D_0 / H), \text{ [м/с]}. \quad (8.20)$$

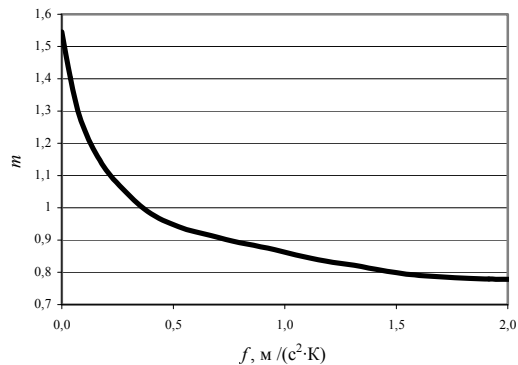
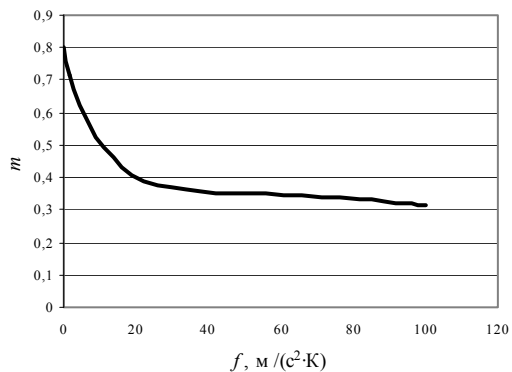


Рис. 8.3а. Зависимость коэффициента m от условия истечения f

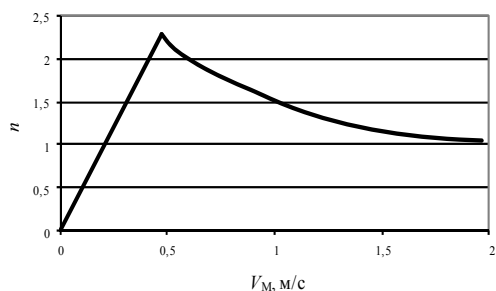


Рис. 8.3б. Зависимость множителя n от параметра V_M

Расстояние, на котором достигается максимальная концентрация на поверхности земли, находится из соотношения

$$X_M = (5-F) \cdot d \cdot H / 4, \quad (8.21)$$

где d – безразмерный множитель, значение которого определяется по рис. 8.4, а, б (нагретые выбросы) и рис. 8.5 (холодные выбросы).

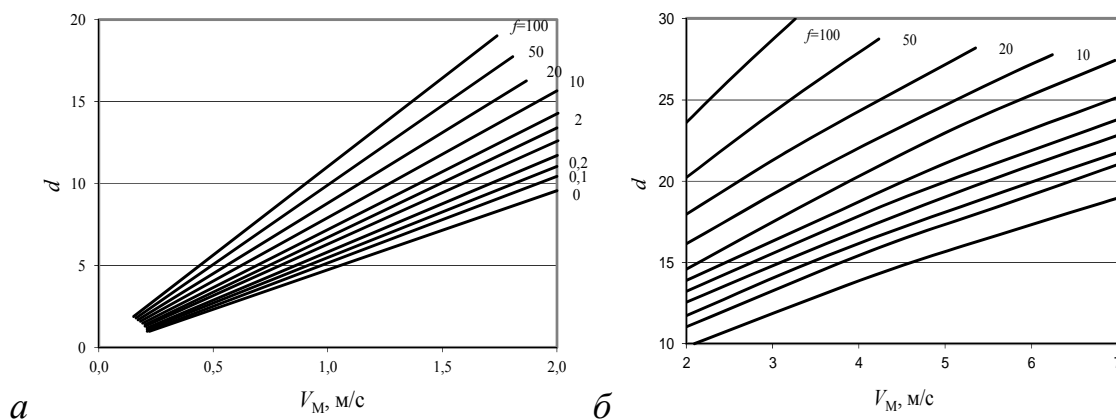


Рис. 8.4. Зависимость множителя d от параметра V_M для нагретых выбросов

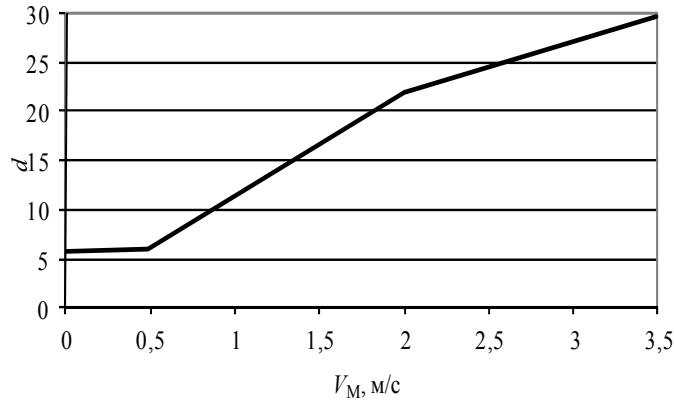


Рис. 8.5. Зависимость множителя d от параметра V_M для холодных выбросов

Значения приземных концентраций в произвольных точках на оси абсцисс подсчитываются по формуле

$$C = s_1 \cdot C_M, \quad (8.22)$$

где s_1 – безразмерный множитель, определяемый по рис. 8.6.

Приземные концентрации в точках с координатами x, y находятся по формуле

$$C_y = s_2 \cdot C, \quad (8.23)$$

где s_2 – коэффициент, величина, которого находится по рис. 8.7, где $t = u(y/x)^2$ при $u < 5$ м/с; $t = 5(y/x)$ при $u > 5$ м/с.

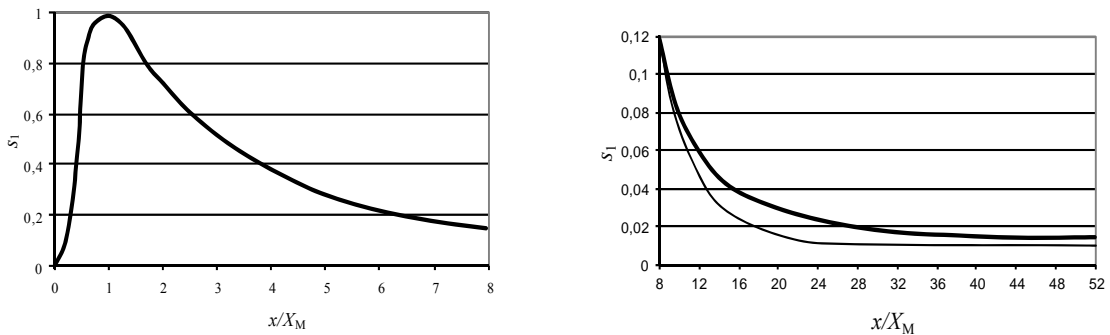


Рис. 8.6. Зависимость множителя s_1 от соотношения x/X_M

— — легкая примесь $F \leq 1,5$; - - - - - тяжелая примесь $F > 1,5$

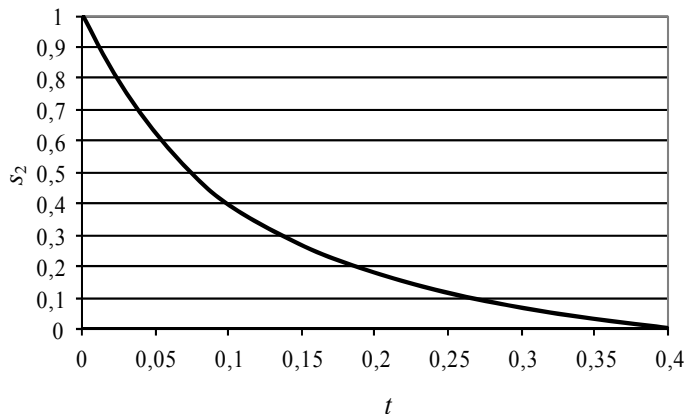


Рис. 8.7. Зависимость коэффициента s_2 от параметра t

Формулы (8.16), (8.19) дают возможность рассчитать необходимую высоту выброса H , если известны интенсивность источника примеси и условия истечения газовой смеси. Полагая $C_M = \text{ПДК}$, получаем:

для $\Delta T > 0$ – нагретые выбросы

$$H = [A \cdot M \cdot F \cdot m \cdot n \cdot \eta / (\text{ПДК} \cdot V^{1/3} \cdot \Delta T^{1/3})]^{1/3}; \quad (8.24)$$

для $\Delta T \approx 0$ – холодные выбросы

$$H = [A \cdot M \cdot F \cdot D_0 / (8 \cdot V \cdot \text{ПДК})]^{3/4}. \quad (8.25)$$

Поскольку значения коэффициентов m и n зависят от H , задача решается путем последовательных приближений, то есть подбором ищутся значения H , при которых уравнения (8.24), (8.25) будут удовлетворяться.

Предельно допустимые выбросы (ПДВ) в атмосферу также могут быть рассчитаны с помощью уравнений (8.16), (8.19). Полагая в них $C_M = \text{ПДК}$, $M = \text{ПДВ}$, находим:

- нагретые выбросы

$$\text{ПДВ} = \text{ПДК} \cdot H^2 \cdot (V \cdot \Delta T)^{1/2} / (A \cdot F \cdot m \cdot n \cdot \eta); \quad (8.26)$$

- холодные выбросы

$$\text{ПДВ} = [\text{ПДК} \cdot H^{4/3} / (A \cdot F \cdot m \cdot n \cdot \eta)] \cdot (8 \cdot V / D_0). \quad (8.27)$$

В формулах (8.24)–(8.27) фигурирует максимально разовое значение ПДК.

Формула (8.21) позволяет определить границы санитарно-защитной зоны (СЗЗ) предприятия. Размеры СЗЗ вычисляются с учетом среднегодовой повторяемости направления ветров рассматриваемого румба P (%):

$$l = x_M \cdot (P/P_0), \quad (8.28)$$

где P_0 – повторяемость направлений ветров одного румба при круговой розе ветров, %. Например, при восьмирумбовой розе ветров $P_0 = 100/8 = 12,5$ %.

Изложенная методика расчета справедлива для неблагоприятных метеорологических условий, когда турбулентный перенос в вертикальном направлении максимален. Такая ситуация соответствует большим отрицательным (сверхадиабатическим) градиентам температур, способствующим развитию естественной конвекции.

Максимальное значение приземной концентрации в этом случае выше, чем при равновесном состоянии атмосферы или при формировании инверсионного слоя.

Наличие местных аномалий давления и температуры, связанных с влиянием различных факторов (обтекание препятствий ветровым потоком, горизонтальные градиенты температуры, процессы испарения и др.) может существенно влиять на форму факела и распределение концентраций.

Совершенно иначе происходит распространение примеси от низких источников, которые находятся в вихревых (отрывных) зонах, образующихся при обтекании зданий и сооружений ветром. Примесь вовлекается в циркуляционное движение, концентрация ее увеличивается до того момента, когда турбулентный перенос через границу вихревой зоны уравнивает интенсивность источника примеси. Далее распределение концентраций в вихревой зоне стационарно.

8.4. Разбавление примесей в гидросфере

Условия выпуска частично очищенных сточных вод в водоемы определяются их экономической и социально-хозяйственной значимостью и характером водопользования. После выпуска сточных вод допускается некоторое ухудшение качества воды в водоемах, однако это не должно отражаться на его жизнеспособности и на возможности дальнейшего использования водоема в качестве источника водоснабжения, для социально-бытового использования, для рыбохозяйственных целей.

Существующие Правила охраны водоемов устанавливают нормативы качества воды для водоемов. Приведенные в Правилах нормативы качества воды водоемов относятся к створам, расположенных на проточных водоемах на 1 км выше по течению пункта водопользования, а на непроточных водоемах и водохранилищах на 1 км в обе стороны от пункта водопользования. При выпуске сточных вод в рыбохозяйственные водоемы предъявляются более высокие требования, чем при выпуске сточных вод в водоемы, используемые для питьевых и социально-бытовых нужд населения.

Нормативы состава и свойств воды водоемов включают такие показатели, как растворенный кислород, биохимическая потребность в кислороде, взвешенные вещества, запахи и привкусы, окраска, реакция воды водоема, ядовитые вещества, плавающие примеси, возбудители заболеваний, минеральный состав, температура воды, радиоактивные вещества.

Условия спуска сточных вод при совместном присутствии в них нескольких вредных веществ выражаются в том, что сумма концентраций всех веществ, выраженных в долях от соответствующих ПДК для каждого вещества в отдельности, не должна превышать 1,0 (единицы). Суммарный эффект воздействия на санитарное состояние водоема нескольких вредных веществ определяется по формуле

$$C_1/C_{1\text{ ПДК}} + C_2/C_{2\text{ ПДК}} + \dots + C_i/C_{i\text{ ПДК}} \leq 1, \quad (8.29)$$

где C_1, C_2, \dots, C_i – концентрации вредных веществ в воде водоема; $C_{1\text{ ПДК}}, C_{2\text{ ПДК}}, \dots, C_{i\text{ ПДК}}$ – ПДК, установленные для соответствующих вредных веществ в воде их источника.

Если это условие не соблюдается, то санитарное состояние водоема не удовлетворяет нормативным требованиям и необходимо осуществить мероприятия по повышению эффективности очистки сточных вод перед их спуском в водоем.

8.5. Разбавление сточных вод при спуске в водоемы

Взаимосвязь между санитарными требованиями к условиям спуска сточных вод в водоемы, т. е. соответствие состава и свойств воды водоема, который используется для водопользования, установленным нормативам, и необходимой степенью очистки сточных вод перед спуском их в водоем в общем виде выражается формулой

$$C_{ст} \cdot q + C_p \cdot a \cdot Q \leq (a \cdot Q + q) \cdot C_{ПД}, \quad (8.30)$$

где $C_{ст}$ – концентрация загрязнения (вредного вещества) сточных вод, при которой не будут превышены допустимые пределы; q – расход сточных вод, поступающих в водоем; C_p – концентрация этого же вида загрязнения в воде водоема выше места выпуска рассматриваемого стока; a – коэффициент смешения, показывающий какая часть расхода воды в водоеме смешивается со сточными водами в расчетном створе; Q – расход воды в водоеме; $C_{ПД}$ – предельно допустимое содержание загрязнения (вредного вещества) в воде водоема.

Коэффициент смешения a зависит от многих факторов: конструкции выпуска, расстояния до расчетного створа, гидравлических и гидрологических параметров водоема. Его значение определяется по методу Фролова-Родзиллера.

Преобразуя последнюю формулу, можно получить значение $C_{ст}$, т. е. величину концентрации загрязнения (вредного вещества) в сточных водах, которая должна быть достигнута в результате их очистки и обезвреживания:

$$C_{ст} \leq a \cdot Q \cdot (C_{ПД} - C_p) / q + C_{ПД}. \quad (8.31)$$

Кратность разбавления в проточных водоемах определяется по формуле

$$n_p = (a \cdot Q + q) / q. \quad (8.32)$$

При расчете необходимой степени очистки сточных вод, спускаемых в непроточные водоемы, в расчетные формулы вводится либо общее разбавление (для озер, водохранилищ и морей), либо наименьшее разбавление n :

$$C_{ст} \leq C_v + n \cdot (C_{ПД} - C_v), \quad (8.33)$$

где C_v – концентрация загрязнения (вредного вещества) в воде непроточного водоема.

Кроме расчета предельно допустимой концентрации загрязнения (вредного вещества) в спускаемых сточных водах производится определение необходимой степени очистки по количеству взвешенных веществ, по БПК_{полн}, по растворенному в воде водоема кислороду, по температуре воды водоема, по общесанитарному показателю вредности, по изменению активной реакции воды с учетом коэффициента смешения a для проточных водоемов и коэффициента разбавления n для непроточных водоемов.

9. ЗАЩИТА ЛИТОСФЕРЫ ОТ ОТХОДОВ

Накопление значительных масс твердых отходов в промышленности обусловлено существующим уровнем технологии переработки сырья и недостаточностью его комплексного использования. В то же время значительная часть отходов промышленных предприятий может быть эффективно использована в народном хозяйстве.

Многообразие видов твердых отходов, значительное различие состава одноименных отходов усложняет задачи их утилизации. В то же время, различные технологии рекуперации твердых отходов в своей основе базируются на методах, совокупность которых обеспечивает возможность утилизации вторичных материальных ресурсов или их переработки в целевые продукты.

9.1. Механические методы обработки жидких отходов

9.1.1. Гидромеханическое обезвоживание осадков сточных вод

В процессе очистки сточных вод образуются осадки, объем которых составляет от 0,5 до 1 % объема сточных вод для станций совместной очистки бытовых и производственных сточных вод и от 10 до 30 % для локальных очистных сооружений. Условно осадки можно разделить на три основные категории – минеральные осадки, органические осадки и избыточные активные илы. Основные задачи современной технологии обработки состоят в уменьшении их объема и в последующем превращении в безвредный продукт, не вызывающий загрязнения окружающей среды.

В осадках содержатся соединения кремния, алюминия, железа, оксида кальция, магния, калия, натрия, никеля, хрома и др. Химический состав осадков оказывает большое влияние на их водоотдачу. Соединения железа, алюминия, хрома, меди, а также кислоты, щелочи и некоторые другие вещества, содержащиеся в производственных сточных водах, способствуют интенсификации процесса обезвоживания осадков и снижают расход химических реагентов на их коагуляцию перед обезвоживанием. Масла, жиры, азотные соединения, волокнистые вещества, наоборот являются неблагоприятными компонентами. Окружая частицы осадка, они нарушают процессы уплотнения и коагуляции, а также увеличивают содержание органических веществ в осадке, что сказывается на ухудшении его водоотдачи.

Механическое обезвоживание осадков промстоков может производиться экстенсивными и интенсивными методами. Экстенсивные мето-

ды осуществляются в различного рода уплотнителях, интенсивное обезвоживание и сгущение производится при помощи фильтрования, центрифугирования, гидроциклонирования и т. п.

Фильтрование представляет собой процесс отделения твердых веществ от жидкости, происходящий при разности давлений над фильтрующей средой и под ней. Для обезвоживания осадков и шламов обычно используют вакуум-фильтры и фильтр-прессы. Фильтрующей средой на фильтрах является фильтровальная ткань и слой осадка, прилипающий к ткани и образующий в процессе фильтрования дополнительно фильтрующий вспомогательный слой, который собственно и обеспечивает задержание мельчайших частиц суспензии. По мере увеличения слоя роль фильтрующей перегородки (ткани) сводится лишь к поддержанию фильтрующего вспомогательного слоя. Увеличение толщины слоя обеспечивает улучшение качества фильтрата, но в то же время в результате увеличения сопротивления прохождению воды через поры и капилляры слоя осадка уменьшается скорость фильтрации.

Фильтруемость суспензий характеризуется удельным сопротивлением осадка. В данном случае под осадком имеется в виду слой, отлагающийся на фильтровальной перегородке при фильтровании суспензий.

Удельным сопротивлением осадка называется сопротивление единицы массы твердой фазы, отлагающейся на единице площади фильтра при фильтровании под постоянным давлением суспензии, вязкость жидкой фазы которой равна единице.

Удельное сопротивление осадка, характеризующее сопротивление фильтрации и фильтруемость (водоотдачу) осадков, определяют по формуле

$$r_o = \Delta P / (\mu \cdot h_{oc} \cdot w), \quad (9.1)$$

где ΔP – перепад давления на фильтре; μ – вязкость фильтрата; h_{oc} – высота слоя осадка на фильтре; w – скорость фильтрования, $w = dV / (F d\tau)$; V – объем фильтрата; F – площадь фильтрующей поверхности; τ – время фильтрования.

Под *центрифугированием* понимают разделение неоднородных фаз при помощи центробежных сил. Оно осуществляется в аппаратах, называемых *центрифугами*.

Центрифугирование суспензий и шламов производится двумя методами. В первом случае центрифугирование выполняется в роторах, имеющих сплошную стенку, во втором – перфорированную. Центрифугирование в перфорированных роторах является процессом, отдельные элементы которого сходны с фильтрацией и прессованием шламов.

Процессы центрифугирования в сплошных роторах подразделяются на *центрифугальное осветление* и *осадительное центрифугирование*. Осадительное центрифугирование является процессом разделения суспензий, содержащих значительное количество твердой фазы. Основным параметром центрифуг является *фактор разделения* K_p – отношение ускорения центробежной силы к ускорению силы тяжести:

$$K_p = w_0^2 / (g \cdot r), \quad (9.2)$$

где $w_0 = 2\pi nr/60$ – окружная скорость вращения, м/с; n – частота вращения, мин⁻¹; g – ускорение силы тяжести, м/с²; r – радиус вращения, м.

Среди аппаратов для центробежного разделения различных жидких отходов широкое распространение получили также *жидкостные сепараторы*, работающие по принципу *тонкослойного центрифугирования* (сепарирования). В нефтяной промышленности они применяются, например, для очистки водонефтяных ловушечных эмульсий, отделения механических примесей из присадок к маслам, очистки глинистого раствора, применяемого при бурении нефтяных скважин, очистки сточных вод нефтеперерабатывающих заводов, отделения кислого гудрона от светлых дистиллятов и т. д.

В практике сгущения и обезвоживания осадков из очистных сооружений малых и средних промышленных и транспортных предприятий наибольшее распространение получили *гидроциклоны*, которые применяются, как правило, в комбинации с расположенными ниже бункерами – уплотнителями осадка. По конструктивным особенностям все гидроциклоны можно разбить на следующие группы: а) *конические гидроциклоны*; б) *цилиндрические гидроциклоны*; в) *турбоциклоны (центриклоны)*.

Осаждение частиц взвеси в поле действия центробежной силы, имеющее место при работе гидроциклонов, во много раз интенсивнее осаждения их в поле вертикальных сил, возникающих под действием силы тяжести в уплотнителях вертикального или горизонтального типа. Фактор разделения K_p , показывающий, во сколько раз скорость перемещения частицы под действием центробежной силы больше скорости ее оседания под действием силы тяжести, определяется следующим выражением:

$$K_p = w_t^2 / (g \cdot r), \quad (9.3)$$

где w_t – тангенциальная скорость на радиусе разделения; g – ускорение силы тяжести; r – радиус вращения.

Значения фактора разделения K_p колеблются в пределах от 500 до 2000. В гидроциклонах, как и в центрифугах, разделение суспензий происходит под действием центробежной силы, но по способу действия они значительно отличаются. В центрифуге суспензия вместе с бараба-

ном при постоянной угловой скорости совсем или почти (шнековые центрифуги) не движется относительно барабана. При этом на частицы не действуют никакие касательные силы. В гидроциклоне же на частицы суспензии действуют большие тангенциальные силы, поддерживающие их в непрерывном относительном движении. Между слоями суспензии возникает напряжение сдвига, действующее на твердую частицу как поперечная сила. Известно, что для увеличения глубины отбора частиц взвеси в центрифугах при постоянной частоте вращения барабана необходимо увеличить его диаметр. В гидроциклоне, наоборот, это прямо пропорционально связано с уменьшением диаметра аппарата. В то же время уменьшение диаметра гидроциклона ведет к снижению его производительности. Поэтому в тех случаях, когда требуется добиться более тонкой очистки необходимого продукта при значительных расходах последнего, используют *батареи гидроциклонов (мультигидроциклоны)*, представляющие собой несколько параллельно включенных элементарных гидроциклонов.

9.1.2. Фильтрация осадков сточных вод

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

Выбор перегородок зависит от свойств сточной воды, температуры, давления фильтрации и конструкции фильтра.

В качестве перегородок используют металлические перфорированные листы и сетки, тканевые перегородки из природного, искусственного и синтетического волокна. Фильтрованные перегородки должны обладать минимальным гидравлическим сопротивлением, механической прочностью и гибкостью, химической стойкостью, они не должны набухать и разрушаться при заданных условиях фильтрации.

Разность давлений по обе стороны фильтрованной перегородки создают разными способами. Если пространство над суспензией сообщают с источником сжатого газа или пространство под фильтрованной перегородкой присоединяют к источнику вакуума, то происходит процесс фильтрации при постоянной разности давлений.

При этом скорость процесса уменьшается в связи с увеличением сопротивления слоя осадка возрастающей толщины.

Если суспензию подают на фильтр поршневым насосом с постоянной производительностью, то осуществляется процесс фильтрации

при постоянной скорости; при этом разность давлений увеличивается вследствие увеличения сопротивления слоя осадка возрастающей толщины.

Если суспензию подают на фильтр центробежным насосом, производительность которого уменьшается при возрастании сопротивления осадка, что обуславливает повышение разности давлений, то производится процесс фильтрования при переменных разности давлений и скорости. Фильтрование производят при следующих разностях давлений:

- под вакуумом – $5 \cdot 10^4 \dots 9 \cdot 10^4$ Па;
- под давлением сжатого воздуха – не более $3 \cdot 10^5$ Па;
- при подаче поршневым или центробежным насосом – до $5 \cdot 10^5$ Па;
- под гидростатическим давлением – до $5 \cdot 10^4$ Па.

Процесс фильтрования проводят с образованием осадка на поверхности фильтрующей перегородки или с закупоркой пор фильтрующей перегородки.

Фильтрование с образованием осадка наблюдается при достаточно высокой концентрации твердой фазы в суспензии (более 1 % об.).

Фильтрование с закупориванием пор фильтрующей перегородки называют *осветлением*, оно происходит при концентрации твердой фазы менее 0,7 % об.

При разделении суспензий с небольшой концентрацией тонкодисперсированной твердой фазы часто применяют фильтровальные *вспомогательные вещества* препятствующие прониканию твердых частиц в поры фильтровальной перегородки. В качестве вспомогательных веществ используют тонкодисперсные или тонковолокнистые материалы: диатомит, перлит, асбест, целлюлозу, активированный уголь, древесную муку.

При добавлении вспомогательного вещества к разделяемой суспензии концентрация твердых частиц в ней увеличивается, что предотвращает закупоривание пор фильтрующей перегородки.

Уравнения фильтрования

Фильтрование протекает в ламинарном режиме вследствие небольшого размера пор в слое осадка и фильтровальной перегородки, а также малой скорости движения жидкой фазы в порах. Скорость фильтрования в общем случае выражают в дифференциальной форме

$$w_{\phi} = \frac{dV}{S \cdot d\tau}, \quad (9.4)$$

где V – объем фильтрата, м^3 ; S – поверхность фильтрования, м^2 ; τ – продолжительность фильтрования, с.

Скорость фильтрования прямо пропорциональна разности давлений, но обратно пропорциональна вязкости жидкой фазы и общему гидравлическому сопротивлению слою осадка и фильтрующей перегородки:

$$dV/(Sd\tau) = \Delta P / [\mu_0(R_{oc} + R_{\phi n})], \quad (9.5)$$

где ΔP – разность давлений, Па; μ_0 – вязкость жидкой фазы суспензии, Па·с; R_{oc} – сопротивление слоя осадка, m^{-1} ; $R_{\phi n}$ – сопротивление фильтрующей перегородки m^{-1} .

Объем осадка можно выразить через высоту слоя осадка h_{oc} , а также через отношение объема осадка к объему фильтрата x_o :

$$h_{oc} \cdot S = x_o \cdot V, \quad (9.6)$$

откуда толщина осадка составит

$$h_{oc} = x_o \cdot \frac{V}{S}. \quad (9.7)$$

Сопротивление слоя осадка равно

$$R_{oc} = r \cdot h_{oc} = r_o \cdot x_o \cdot V/S, \quad (9.8)$$

где r_o – удельное объемное сопротивление осадка, m^{-2} .

С учетом этого выражения основное дифференциальное уравнение фильтрования имеет вид

$$w_{\phi} = \frac{dV}{S \cdot d\tau} = \frac{\Delta P}{\mu_0 \left(r_o \cdot x_o \cdot \frac{V}{S} + R_{\phi n} \right)}. \quad (9.9)$$

Приняв условие $R_{\phi n} = 0$, получим

$$R_o = \frac{\Delta P}{\mu_0 \cdot h_{oc} \cdot w_{\phi}}. \quad (9.10)$$

В начале фильтрования $V = 0$, когда на фильтрующей перегородке еще не образовался слой осадка, сопротивление фильтрующей перегородки будет

$$R_{\phi n} = \frac{\Delta P}{\mu_0 \cdot w_{\phi}}. \quad (9.11)$$

Уравнение фильтрования при постоянной разности давлений

$$\int_0^V \mu_0 \left(r_o \cdot x_o \cdot \frac{V}{S} + R_{\phi n} \right) dV = \int_0^{\tau} \Delta P \cdot S \cdot d\tau; \quad (9.12)$$

$$\mu_0 \cdot r_o \cdot x_o \cdot \frac{V^2}{2S} + \mu_0 \cdot R_{\phi n} \cdot V = \Delta P \cdot S \cdot \tau. \quad (9.13)$$

Разделив обе части уравнения на $\mu_0 r_o x_o / (2S)$, получим зависимость продолжительности фильтрования от объема фильтрата

$$V^2 + 2 \frac{R_{\text{фп}} \cdot S}{r_0 \cdot x_0} \cdot V = 2 \frac{\Delta P \cdot S^2}{\mu_0 \cdot r_0 \cdot x_0} \cdot \tau. \quad (9.14)$$

Это уравнение применимо как к сжимаемым, так и к несжимаемым осадкам, поскольку при $\Delta P = \text{const}$ величины r_0 и x_0 также постоянны.

При $\Delta P = \text{const}$ по мере увеличения объема фильтрата и продолжительности фильтрования скорость процесса уменьшается.

Уравнение фильтрования при постоянной скорости процесса

Для фильтрования при постоянной скорости производную dV/dt можно заменить отношением конечных величин V/τ .

После такой замены находят решение основного уравнения фильтрования относительно ΔP :

$$\Delta P = \mu_0 \cdot r_0 \cdot x_0 \cdot \frac{V^2}{S^2 \cdot \tau} + \mu_0 \cdot R_{\text{фп}} \cdot \frac{V}{S \cdot \tau}. \quad (9.15)$$

Умножив и разделив первое слагаемое правой части на τ , с учетом выражения $w_{\text{ф}} = \frac{V}{S \cdot \tau}$, получим

$$\Delta P = \mu_0 \cdot r_0 \cdot x_0 \cdot w_{\text{ф}}^2 \cdot \tau + \mu_0 \cdot R_{\text{фп}} \cdot w_{\text{ф}}. \quad (9.16)$$

При $w_{\text{ф}} = \text{const}$ разность давлений возрастает с увеличением продолжительности фильтрования. Это уравнение применимо к несжимаемым осадкам.

Уравнение фильтрования при постоянных разности давлений и скорости

Такой вид фильтрования осуществим, если чистая жидкость фильтруется сквозь слой осадка неизменной толщины при постоянной разности давлений. Приняв равенство $x_0 V/S = h_{\text{ос}}$ и замену dV/dt на постоянное значение V/τ при $\Delta P = \text{const}$ найдем

$$V = \frac{\Delta P \cdot S}{\mu_0 \cdot (r_0 \cdot h_{\text{ос}} + R_{\text{фп}})} \cdot \tau. \quad (9.17)$$

Для наибольшей производительности фильтров периодического действия целесообразно как можно чаще повторять циклы его работы, подавая на фильтр небольшие порции суспензии. Однако частое повторение циклов работы фильтра по основным операциям, включающим само фильтрование, промывку и продувку осадка, влечет за собой столь же частое повторение вспомогательных операций загрузки суспензии и удаления осадка. В каждом случае существует оптимальная продолжительность цикла работы фильтра, при которой фильтр обладает наибольшей производительностью.

Для простого случая, когда операции промывки и продувки отсутствуют, из уравнения фильтрования при $\Delta P = const$ и при условиях $R_{фп} = 0$, $q = V/S$ и $\tau = \tau_{осн}$ найдем

$$q = \sqrt{A \cdot \tau_{осн}}, \quad (9.18)$$

где $A = 2\Delta P / (\mu_0 r_0 x_0)$ – постоянная.

Выразим производительность фильтра условной средней скоростью фильтрования w_ϕ как результата деления объема фильтрата, собранного на площади поверхности фильтрования, на продолжительность цикла $\tau_{ц} = (\tau_{осн} + \tau_{всп})$:

$$w_\phi = \frac{\sqrt{A \cdot \tau_{осн}}}{\tau_{осн} + \tau_{всп}}. \quad (9.19)$$

Максимальное значение w_ϕ соответствует дифференциальному уравнению

$$\frac{dw_\phi}{d\tau_{осн}} = \frac{\sqrt{A} \cdot (\tau_{всп} - \tau_{осн})}{2\sqrt{\tau_{осн}} \cdot (\tau_{осн} + \tau_{всп})^2}, \quad (9.20)$$

и условию $dw_\phi/d\tau_{осн} = 0$.

Отсюда числитель $\tau_{всп} - \tau_{осн} = 0$, или $\tau_{осн} = \tau_{всп}$, т. е. наибольшая производительность фильтра достигается при одинаковой продолжительности основной и вспомогательной операций.

При значительном сопротивлении фильтрующей перегородки наибольшая производительность периодически действующего фильтра достигается при $\tau_{осн} > \tau_{всп}$:

$$\tau_{осн} = \tau_{всп} + 2\sqrt{\frac{\mu_0 \cdot R_{фп}^2 \cdot \tau_{всп}}{2\Delta P \cdot r_0 \cdot x_0}}. \quad (9.21)$$

Экономически оптимальная продолжительность цикла фильтрования достигается при соотношении $\tau_э = (4...6)\tau_{всп}$. Это соотношение справедливо при $\Delta P = const$ и $R_{фп} = 0$.

9.1.3. Центробежное фильтрование осадков сточных вод

Центробежное фильтрование осадков сточных вод достигается вращением суспензии в перфорированном роторе – барабане.

Фильтрование под действием центробежной силы проводят на фильтрующих центрифугах. Разделение суспензии в фильтрующих центрифугах складывается из стадии образования, уплотнения и механической сушки осадка с возможной промывкой осадка, т. е. скорость центробежного фильтрования изменяется во времени (рис. 9.1).

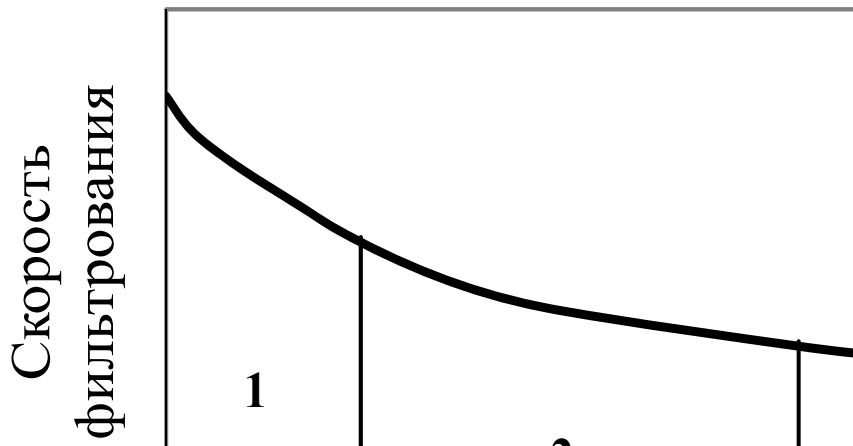


Рис. 9.1. Стадии центробежного фильтрования в центрифугах:
1 – образование осадка; 2 – уплотнение осадка; 3 – отжим осадка

Для 1-го периода применимы закономерности кинетики фильтрования. Для центробежного фильтрования уравнение фильтрования имеет вид

$$\frac{dV}{dt} = \rho_0 \omega^2 k_c \pi R^2 r_0 L / [\mu_0 \ln(R/r_{oc})], \quad (9.22)$$

где R – радиус ротора; r_0 , r_{oc} – внутренний радиус жидкости и осадка; k_c – коэффициент пропорциональности слоя; L – длина ротора.

Под действием центробежной силы в массе фильтруемой суспензии развивается давление, обеспечивающее центробежное фильтрование. В результате происходит отложение осадка на внутренние поверхности барабана ротора и удаление осветленной воды через фильтрующую перегородку и отверстия в барабане.

Центробежная сила изменяется с изменением радиуса. Центробежную силу, действующую на массу элементарного кольца суспензии объемом $dV = 2\pi r H dr = F dr$, можно выразить в виде (см. рис. 9.2):

$$dG_{ц} = dm \cdot w_0^2 / r = dm \cdot \omega^2 \cdot r, \quad (9.23)$$

где dm – масса элементарного кольца; r – радиус кольца; w_0 – окружная скорость вращения кольца; $\omega = \pi \cdot n / 30$ – угловая скорость вращения кольца; n – число оборотов в минуту.

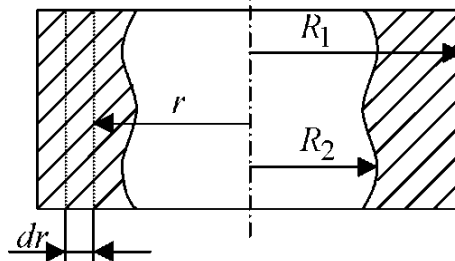


Рис. 9.2. К определению давления при фильтрации под действием центробежной силы

Масса элементарного кольца

$$dm = F \cdot dr \cdot \rho_c, \quad (9.24)$$

а давление на прилегающий к кольцу слой, развиваемое центробежной силой, приложенной к кольцу:

$$dP_{ц} = dG_{ц}/F = F \cdot dr \cdot \rho_c \cdot \omega^2 \cdot r / F = \rho_c \cdot \omega^2 \cdot r \cdot dr, \quad (9.25)$$

где ρ_c – плотность суспензии.

Давление на фильтрующую перегородку, развиваемое всей массой суспензии в барабане находим интегрированием последнего уравнения в пределах ($R_2 \dots R_1$):

$$\Delta P_{ц} = \rho_c \cdot \omega^2 \cdot (R_1^2 - R_2^2) / 2, \quad (9.26)$$

где R_1 и R_2 – внешний и внутренний радиусы слоя суспензии в центрифуге.

Применительно к центробежному фильтрованию, протекающему при $\Delta P = const$, основное уравнение для скорости центробежного фильтрования будет иметь вид

$$w_{\phi} = \frac{dV}{F \cdot dt} = \frac{\Delta P_{ц}}{\mu_0 (r \cdot h + R_{\phiп})}. \quad (9.27)$$

Для фильтрующего центрифугирования, когда осадок практически мгновенно образуется в результате центробежного осаждения можно найти продолжительность фильтрования

$$\tau = \frac{V \cdot (R_{\phiп} + h \cdot r)}{\Delta P_{ц} \cdot F}. \quad (9.28)$$

Продолжительность фильтрования, соответствующая случаю, когда количество образовавшегося осадка пропорционально количеству полученного фильтрата

$$\tau = \frac{x \cdot r}{2P_{ц}} \cdot \left(\frac{V}{F}\right)^2 + \frac{R_{\phiп}}{\Delta P_{ц}} \cdot \frac{V}{F}. \quad (9.29)$$

Для 2-го и 3-го периодов центрифугирования длительность процесса может быть вычислена приближенно:

$$\tau = \frac{a \cdot \lg(x_n - b)}{(x_k - b)}, \quad (9.30)$$

где x_n , x_k – начальная и конечная влажность осадка; a , b – опытные константы.

Производительность центрифуги

$$Q = k_p V_p / \tau_{ц}, \quad (9.31)$$

где k_p – коэффициент использования объема ротора, ($k_p = 0,4 \dots 0,6$); V_p – расчетный объем ротора; $\tau_{ц}$ – продолжительность пребывания суспензии в роторе.

Центрифуги могут быть периодическими или непрерывного действия, горизонтальными, вертикальными или наклонными; по способу выгрузки осадка из ротора: с ручной, ножевой, поршневой, шнековой или центробежной выгрузкой.

Центрифуги периодического действия применяют при расходах суспензии менее $5 \text{ м}^3/\text{ч}$ в широком диапазоне концентраций с частицами диаметром более 10 мкм .

Центрифуги непрерывного действия со шнековой выгрузкой осадка применяются для разделения концентрированных суспензий с размером частиц более 100 мкм . В системах очистки сточных вод используют горизонтальные *шнековые центрифуги* для выделения частиц гидравлической крупностью $0,2 \text{ мм}$ (противоточные) и $0,05 \text{ мм}$ (прямоточные).

Средняя производительность центрифуги периодического действия по очищенной воде за один цикл ее работы составит

$$Q = \frac{V_1}{\tau_{\text{ц}} + \tau_{\text{всп}}}, \quad (9.32)$$

где V_1 – объем очищенной воды, полученного за один цикл центрифугирования, м^3 ; $\tau_{\text{ц}}$ – продолжительность стадии центрифугирования, с; $\tau_{\text{всп}} = \tau_{\text{от}} + \tau_{\text{в}}$ – продолжительность вспомогательных операций, с; $\tau_{\text{от}}$ – продолжительность стадии отжима, с; $\tau_{\text{в}}$ – продолжительность стадии выгрузки осадка.

9.2. Механическая переработка твердых отходов

Утилизация твердых отходов приводит к необходимости либо их разделения на компоненты с последующей переработкой сепарированных материалов различными методами, либо придания им определенного вида.

Для тех промышленных отходов, утилизация которых не связана с необходимостью проведения фазовых превращений или воздействия химических реагентов, но которые не могут быть использованы непосредственно, применяются два вида механической обработки: *измельчение* или *компактирование (прессование)*. Это в равной степени относится к отходам как органического, так и неорганического происхождения.

После измельчения, за которым может следовать фракционирование, отходы превращаются в продукты, готовые для дальнейшего использования. Твердый материал можно разрушить и измельчить до частиц желаемого размера раздавливанием, раскалыванием, разламыванием, резанием, распиливанием, истиранием и различными комбинациями этих способов.

По размеру кусков исходного сырья и конечного продукта измельчение условно делят на несколько классов, исходя из которых выбирают измельчающее оборудование. Приблизительная характеристика принятой классификации измельчения приведена в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Классификация методов измельчения

Класс измельчения	Размер кусков до измельчения, мм	Размер кусков после измельчения, мм
Дробление:		
- крупное	1000	250
- среднее	250	20
- мелкое	20	1...5
Помол:		
- грубый	1.5	0,1...0,04
- средний	0,1...0,04	0,005...0,015
- тонкий	0,1...0,02	0,001...0,005
- коллоидный	< 0,1	< 0,001

Один из недостатков, возникающих при измельчении вязких, упругих и вязкоупругих материалов (резина, некоторые виды термопластов и др.), заключается в том, что при комнатной температуре энергозатраты на их переработку очень велики, хотя непосредственно на измельчение расходуется не более 1 % энергии, основная же ее часть преобразуется в теплоту. Поэтому в последние 15...20 лет все большее применение находит техника *криогенного измельчения*, которая позволяет охлаждать материал ниже температуры хрупкости. Как правило, в качестве охлаждающего агента используют жидкий азот, имеющий температуру -196°C , что ниже температуры хрупкости большинства полимерных материалов. При таком способе дробления резко возрастает степень измельчения, повышается производительность процесса, снижаются удельные энергозатраты, предотвращается окисление продукта.

Дробление. Интенсивность и эффективность химических диффузионных и биохимических процессов возрастает с уменьшением размеров кусков (зерен) перерабатываемых материалов. Метод дробления используется для получения из крупных кусков перерабатываемых материалов продуктов крупностью до 5 мм. В качестве основных технологических показателей дробления рассматривают степень и энергоемкость дробления.

Измельчение. Метод измельчения используют для получения из кусковых отходов зерновых и мелкодисперсных фракций крупностью менее 5 мм. При переработке твердых отходов используют агрегаты грубого и тонкого измельчения: стержневые, шаровые и ножевые мельницы, дезинтеграторы, дисковые и кольцевые мельницы, бегуны. В качестве несущей среды при сухом измельчении чаще всего применяют воздух, реже дымовые или инертные газы, а при мокром – воду. Измельчение отходов пластмасс и резиновых технических изделий проводят при низких температурах (криогенное измельчение).

Работа A , затраченная при дроблении или измельчении на разрушение исходного материала прямо пропорциональна вновь образованной поверхности F :

$$A = k_1 \cdot \Delta F, \quad (9.33)$$

где k_1 – коэффициент пропорциональности; ΔF – приращение поверхности.

Степень дробления i выражает отношение размеров кусков подлежащего дроблению d_n и кусков раздробленного материала d_k :

$$i = d_n / d_k. \quad (9.34)$$

Работа внутренних сил упругости при отсутствии потерь равна работе внешних сил, вызвавших упругую деформацию тела:

$$A = \sigma^2 V / (2E), \quad (9.35)$$

где σ – напряжение, возникающее при деформации; V – объем деформированного тела; E – модуль упругости (модуль Юнга).

Работа измельчения одного куска размером D равна

$$A = k_2 D^3, \quad (9.36)$$

где k_2 – коэффициент пропорциональности.

В обобщенном виде работа, затрачиваемая на деформацию разрушаемых кусков и образование новых поверхностей, равна

$$A = \gamma \Delta V + \sigma \Delta F, \quad (9.37)$$

где γ , σ – коэффициенты пропорциональности; ΔV – деформированный объем; ΔF – вновь образованная поверхность.

В чистом виде работа при дроблении пропорциональна среднегеометрическому между объемом V и вновь обнаженной (образованной) поверхностью S :

$$A = k_B \cdot (V \cdot S), \quad (9.38)$$

где k_B – коэффициент Бонда.

Классификация и сортировка (сепарация) отходов. В ряде случаев переработка измельченных отходов должна сопровождаться их разделением на фракции по крупности.

Для разделения кусковых и сыпучих материалов применяют различные способы:

- просеивание или грохочение;
- разделение под действием гравитационно-инерционных сил;
- разделение под действием гравитационно-центробежных сил.

Грохочение представляет собой процесс разделения на классы по крупности различных по размерам кусков (зерен) материала при его перемещении на ячеистых поверхностях (колосниковых решетках, решетках, проволочных сетках, щелевидных ситах).

Основным показателем грохочения является его эффективность E , определяемая отношением количества подрешетного продукта к его общему количеству в исходном материале (в %):

$$E = 10^4(\alpha - \nu)/[\alpha(100 - \nu)], \quad (9.39)$$

где α и ν – содержание нижнего класса в исходном материале и надрешетном продукте, %.

Для разделения твердых материалов в виде пульпы используются *классификаторы* грубой и тонкой классификации.

Полноту разделения при классификации характеризуют коэффициентом разделения:

$$K_E = \beta - \nu, \quad (9.40)$$

где β и ν – содержание данного класса в сливе и песках, %.

При *гравитационном и центробежном способах* разделение измельченных продуктов на классы или выделение целевого продукта осуществляется методом раздельного высаживания частиц из несущей среды под действием гравитационно-инерционных или гравитационно-центробежных сил. Разделение сыпучих материалов под действием гравитационно-инерционных сил производится в *газовых осадителях и гидравлических классификаторах*, а под действием гравитационно-центробежных сил – в *сепараторах* циклонного типа, с вращающимися лопастями и т. п.

В том случае, если отходы могут содержать металлические включения, их обычно пропускают через *магнитный сепаратор* (например, с движущейся лентой). В магнитном поле, создаваемом с помощью электромагнитов, происходит отделение магнитных металлов от органической части отходов.

Окускование отходов. Наряду с методами уменьшения размеров кусковых материалов и их разделения на классы крупности в рекуперационной технологии твердых отходов распространены методы, связанные с укрупнением мелкодисперсных частиц, использующие приемы гранулирования, таблетирования, брикетирования и высокотемпературной агломерации.

Гранулирование – процесс формирования агрегатов шарообразной или цилиндрической формы из порошков, паст, расплавов или растворов перерабатываемых материалов. Эти процессы основаны на различных приемах обработки материалов: *окатывание, прессование порошков* в дисперсных потоках, *гранулирование расплавов*. Способность гранулируемых материалов к уплотнению и формованию характеризуют значениями коэффициентов их гранулируемости:

$$K_1 = (\gamma/\gamma_0)P_{пл}; K_2 = \sigma/P_{пл}, \quad (9.41)$$

где γ и γ_0 – текущая и исходная плотность гранулируемого материала, т/м³; σ – предел прочности гранул при сжатии, Па; $P_{пл}$ – давление уплотнения, Па.

Величины K_1 и K_2 позволяют обоснованно рекомендовать метод гранулирования для данного материала: чем больше значения K_1 и K_2 , тем меньшими усилиями обеспечивается заданная степень уплотнения материала.

Брикетирование – подготовительные и самостоятельные операции в практике утилизации твердых отходов. Брикетирование дисперсных материалов проводят без связующего при давлениях прессования $P_{пл} > 80$ МПа и с добавками связующих при давлении $P_{пл} < 15...25$ МПа. На процесс брикетирования дисперсных материалов существенное влияние оказывают состав, влажность и крупность материала, температура, удельное давление и продолжительность прессования. Необходимое удельное давление прессования обычно находится в обратной зависимости от влажности материала.

Прессование при высоких давлениях – один из способов улучшения условий эксплуатации полигонов (свалок). Уплотненные отходы дают меньшее количество фильтрата и газовых выбросов, при этом снижается вероятность возникновения пожаров, эффективнее используется земельная площадь полигона.

9.3. Физико-химические основы обработки и утилизации отходов

9.3.1. Реагентная обработка осадков сточных вод

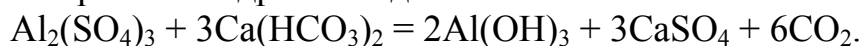
Большинство осадков, образующихся в процессе очистки промышленных и городских сточных вод, гальванические шламы и пр. представляют собой трудноразделяемые суспензии. Для их успешного обезвоживания необходима предварительная подготовка – *кондиционирование*. Цель кондиционирования – улучшение водоотдающих свойств осадков путем изменения их структуры и форм связи воды. От условий кондиционирования зависит производительность обезвоживающих ап-

паратов, чистота отделяемой воды и влажность обезвоженного осадка. Кондиционирование может осуществляться несколькими способами, различающимися по своему физико-химическому воздействию на структуру обрабатываемого осадка. Наибольшее распространение из них получили: химическая (реагентная) обработка; тепловая обработка; жидкофазное окисление; замораживание и оттаивание.

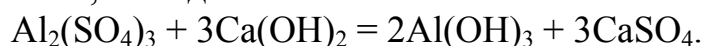
В практике обработки осадков промышленных сточных вод чаще всего применяются химические (реагентные) методы обработки. *Реагентная обработка* – это наиболее известный и распространенный способ кондиционирования, с помощью которого можно обезвоживать большинство осадков сточных вод. При реагентной обработке происходит коагуляция – процесс агрегации тонкодисперсных и коллоидных частиц, образование крупных хлопьев с разрывом сольватных оболочек и изменение форм связи воды, что приводит к изменению структуры осадка и улучшению его водоотдающих свойств. Для реагентной обработки используются минеральные и органические соединения – *коагулянты и флокулянты*.

В качестве минеральных коагулянтов применяют соли железа, алюминия и известь. Эти реагенты вводят в обрабатываемый осадок в виде 10 %-ных растворов. Наиболее эффективным является хлорное железо, которое применяют в сочетании с известью.

Химический механизм взаимодействия коагулянтов с осадком следующий. Введенный в водную среду сернокислый алюминий взаимодействует с содержащимися в воде бикарбонатами, образуя первоначально гелеобразный гидрат оксида алюминия:

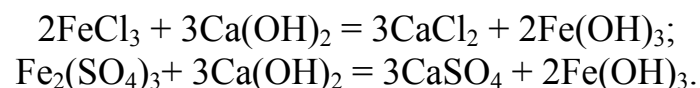


Если щелочность среды недостаточная, она увеличивается путем добавления извести, и тогда



Образующиеся хлопья гидрата захватывают суспендированные и находящиеся в водной среде в коллоидном состоянии вещества и при благоприятных гидродинамических условиях быстро оседают в уплотнителе и хорошо отдают воду на аппаратах для механического обезвоживания путем фильтрации или центрифугирования.

При применении солей железа образуются нерастворимые гидроксиды железа



Наибольший эффект коагулирования достигается при $\text{pH} = 4 \dots 8,5$. С точки зрения полноты реакции и экономии реагента большое значение имеет хорошее и быстрое его смешение с обрабатываемым осадком.

Сернокислородное оксидное железо менее эффективный, но зато более дешевый и легкодоступный реагент. Ориентировочно можно сказать, что при дозах сернокислородного железа, в 1,5...2 раза превышающих дозы хлорного железа, производительность обезвоживающих аппаратов и влажность обезвоженного осадка одинаковы.

Известь используют не только в сочетании с солями железа, но и как самостоятельный коагулянт, оказывающийся в ряде случаев весьма эффективным. При использовании в качестве коагулянта наблюдается тенденция к ее регенерации из золы после сжигания обезвоженных осадков. Недостатками минеральных реагентов являются дефицитность, высокая стоимость, коррозионность, а также трудности при их транспортировании, хранении, приготовлении и дозировании.

За рубежом для кондиционирования осадков промышленных сточных вод наряду с минеральными реагентами находят применение синтетические флокулянты.

Синтетические полиэлектролиты, или полимеры, вводятся в осадок непосредственно перед центрифугированием или фильтрованием. Эти полимеры уничтожают или уменьшают электрические отталкивающие усилия суспендированных твердых частиц, которые стремятся удержать их на расстоянии. За счет притяжения этих частиц образование хлопьев и сепарирование происходят значительно быстрее и эффективнее.

Синтетические органические флокулянты – линейные, водорастворимые макромолекулы со степенью полимеризации до $(50...200) \cdot 10^3$. По физико-химическим свойствам они подразделяются на следующие группы:

- неионные (полиакриламид, полиоксиэтилен и т. д.);
- ионогенные гомополимеры (анионные – полиметакриловая кислота и др., катионные – полиамины и др.);
- ионогенные сополимеры (анионные, катионные).

Поскольку в осадках сточных вод в основном находятся отрицательно заряженные коллоиды, то наибольший интерес представляют катионные флокулянты. Катионные синтетические органические флокулянты содержат связанный с полимером атом азота, заряженный в воде положительно, и свободно движущийся противоион кислотного остатка (Cl^- , CH_3SO_4^- , Br^- и т. д.).

Среди синтетических флокулянтов наибольшее распространение получил полиакриламид (ПАА) – растворимый в воде полимер, содержащий в своей цепочной молекуле ионогенные группы. При его диссоциации образуется высокомолекулярный поливалентный анион и много простых маловалентных катионов, поэтому такие вещества называют полиэлектролитами.

Действие ПАА объясняется адсорбцией его молекул на хлопьях гидроксида, образующегося при гидролизе коагулянтов. Из-за вытянутой формы молекулы ПАА адсорбция происходит в разных местах несколькими частицами гидроксида, в результате чего последние оказываются связанными вместе.

9.3.2. Физико-химические методы извлечения компонентов из отходов

Многие процессы утилизации твердых отходов основаны на использовании методов выщелачивания (экстрагирования), растворения и кристаллизации перерабатываемых материалов.

Выщелачивание (экстрагирование) основано на извлечении одного или нескольких компонентов из комплексного твердого материала путем его (их) избирательного растворения в жидкости – экстрагенте. Различают простое растворение и выщелачивание с химической реакцией.

Скорость выщелачивания изменяется в ходе процесса и зависит от концентрации реагентов, температуры, величины поверхности твердой фазы:

$$dG/d\tau = -j \cdot F, \quad (9.42)$$

где G – количество выщелачиваемого вещества в твердой фазе; j – количество выщелачиваемого вещества, переходящее в раствор в единицу времени τ с единицы поверхности твердой фазы (поток выщелачивания, удельная скорость выщелачивания); F – поверхность взаимодействия фаз.

Растворение заключается в гетерогенном взаимодействии между жидкостью и твердым веществом, сопровождаемого переходом твердого вещества в раствор. Возможность самопроизвольного растворения твердого вещества оценивается знаком величины ΔG (изменение энергии Гиббса):

$$\Delta G = \Delta H_p - T \cdot \Delta S, \quad (9.43)$$

где ΔH_p – изменение энтальпии; T – абсолютная температура; ΔS – изменение энтропии.

При $\Delta G < 0$ возможно растворение, $\Delta G = 0$ соответствует равновесию в системе, при $\Delta G > 0$ вероятен процесс кристаллизации. Растворимость твердых веществ в жидкостях обычно ограничена концентрацией насыщения C_s . Скорость растворения можно рассматривать как массообменный процесс:

$$dG/d\tau = K_m \cdot F \cdot (C_s - C_\tau), \quad (9.44)$$

где G – количество растворенного вещества, кг.; K_m – коэффициент массопередачи (константа скорости процесса); F – общая поверхность рас-

творенных частиц в момент времени τ , m^2 ; C_τ – концентрация раствора в момент времени τ , $кг/м^3$.

Кристаллизация – это процесс выделения твердой фазы в виде кристаллов из насыщенных растворов, расплавов или паров.

Для оценки поведения растворов при их кристаллизации и рационального выбора способа проведения этого процесса используют диаграммы состояния растворов, выражающие зависимость растворимости солей от температуры. Скорость процесса кристаллизации зависит от степени пересыщения раствора, температуры, интенсивности перемешивания, содержания примесей и др. Она изменяется во времени, проходя через максимум.

Создание необходимого для кристаллизации *пересыщения раствора* обеспечивают охлаждением горячих насыщенных растворов (*изогидрическая кристаллизация*) и удалением частиц растворителя путем выпаривания (*изотермическая кристаллизация*) или комбинацией этих методов (вакуум-кристаллизация, фракционированная кристаллизация, кристаллизация с испарением растворителя в токе воздуха или другого газа-носителя)

В практике кристаллизации из растворов иногда используют *кристаллизацию высаливанием* (введение в раствор веществ, понижающих растворимость соли), *вымораживанием* (охлаждением растворов до отрицательных температур с выделением кристаллов соли или их концентрирование удалением частиц растворителя в виде льда) или за счет *химической реакции*, обеспечивающей пересыщение раствора, а также *высокотемпературную (автоклавную) кристаллизацию*, обеспечивающую получение кристаллогидратов с минимальным содержанием влаги.

9.3.3. Обогащение при рекуперации твердых отходов

В практике рекуперации твердых отходов промышленности используют методы обогащения перерабатываемых материалов: гравитационные, магнитные, электрические, флотационные, и специальные.

Гравитационные методы – основаны на различии в скорости в жидкой (воздушной) среде частиц различного размера и плотности. Они объединяют *обогащение отсадкой* под действием переменных по направлению вертикальных струй воды (воздуха); *обогащение в тяжелых суспензиях*, плотность которых является промежуточной между плотностями разделяемых частиц; *обогащение в перемещающихся по наклонным поверхностям потоках*, а также *промывку* для разрушения и удаления глинистых, песчаных и других минеральных, а также органических примесей.

Магнитное обогащение используют для отделения парамагнитных (слабомагнитных) и ферромагнитных (сильномагнитных) компонентов (т. е. веществ с удельной магнитной восприимчивостью χ выше $10 \text{ м}^3/\text{кг}$) смесей твердых материалов от их диамагнитных (немагнитных) составляющих. Удельной магнитной восприимчивостью χ (в $\text{м}^3/\text{кг}$) называют объемную магнитную восприимчивость веществ, отнесенную к его плотности.

Слабомагнитные материалы, обогащенные в сильных магнитных полях (напряженностью $H \sim 800 \dots 1600 \text{ кА/м}$), сильномагнитные – в слабых полях ($H \sim 70 \dots 160 \text{ кА/м}$).

Электрические методы обогащения основаны на различии электрофизических свойств разделяемых материалов и включают сепарацию в электростатическом поле, поле коронного разряда, коронно-электростатическом поле и трибоадгезионную сепарацию. Электростатическая сепарация основана на различии электропроводности и способности к электризации трением (трибоэлектрический эффект) минеральных частиц разделяемой смеси. При небольшой разнице в электропроводности частиц используют электризацию их трением. Наэлектризованные частицы направляют в электрическое поле, где происходит их сепарация.

Сепарация в поле коронного разряда, создаваемого между коронирующим (заряженным до $20 \dots 50 \text{ тыс. В}$) и осадительным (заземленным) электродами, основана на ионизации пересекающих это поле минеральных частиц оседающими на них ионами и на различии интенсивности передачи приобретенного заряда поверхности осадительного электрода, что выражается в различных траекториях движения частиц.

Трибоадгезионная сепарация основана на различии в адгезии (*прилипанию*) к поверхности наэлектризованных трением частиц разделяемого материала.

9.4. Термические методы обработки отходов

9.4.1. Термические методы обезвреживания минерализованных стоков

Минерализованные отходы широко распространены в химических производствах, теплоэнергетике и других отраслях промышленности.

Наиболее распространенными методами, позволяющими обезвреживать минерализованные стоки являются термические. Здесь возможны следующие направления:

- значительное уменьшение объемов стоков при их предельном концентрировании и хранение этих растворов в искусственных или естественных хранилищах;

- выделение из стоков солей и других ценных веществ и применение опресненной воды для нужд промышленности и сельского хозяйства.

Процесс разделения воды и минеральных веществ может осуществляться в две стадии: *концентрирование исходного раствора и выделение из него сухого остатка*. Если осуществляется первая стадия, то концентрированный раствор направляется на дальнейшую переработку или, в крайнем случае, на захоронение. Можно подавать сточные воды, минуя стадию концентрирования, непосредственно на выделение из них сухих веществ, например, в распылительную сушилку или в камеру сжигания, например циклонный реактор.

Концентрирование растворов может осуществляться в испарительных, вымораживающих, кристаллогидратных установках непрерывного и периодического действия.

В *испарительных установках* концентрация раствора повышается вследствие удаления паров раствора при испарении жидкости. Эти установки наиболее распространены в технике концентрирования растворов. Они подразделяются на выпарные установки, в которых кипение осуществляется на поверхности нагрева или в вынесенной зоне, и установки адиабатного испарения, в которых испарение перегретой жидкости происходит в адиабатной камере. Испарительные установки можно условно подразделить на установки, в которых раствор контактирует с поверхностью нагрева, и установки, в которых раствор не контактирует с поверхностью нагрева. В установках первого типа образуются отложения солей с соответствующим снижением плотности теплового потока и производительности установок. Это обуславливает периодические остановки агрегатов для очистки поверхностей нагрева, что снижает технико-экономические показатели и усложняет их эксплуатацию. Степень концентрирования раствора в них существенно ограничена из-за резкого увеличения отложений с ростом концентрации раствора. Для улучшения условий работы приходится применять специальные меры по снижению отложений.

В установках второго типа тепло передается промежуточному гидрофобному жидкому, твердому или газовому теплоносителю, который затем при непосредственном контакте нагревает или испаряет раствор. Нагретый раствор подается в камеры адиабатного испарения. Степень концентрирования раствора в таких установках существенно повышается, так как опасность отложений на поверхностях нагрева практически исключается.

В установках, использующих *методы вымораживания*, концентрирование минерализованных стоков основано на том, что количество солей в кристаллах льда значительно меньше, чем в растворе, и образуется пресный лед. Вследствие этого, по мере образования льда, концентрация солей в растворе повышается. Концентрирование минерализованных вод можно также осуществить двумя способами: вымораживанием при испарении под вакуумом либо замораживанием с помощью специального холодильного агента.

В *кристаллогидратных установках* концентрирование сточных вод основано на способности некоторых веществ (фреоны, хлор и др.) при определенных условиях образовывать кристаллогидраты. При этом молекулы воды переходят в кристаллогидраты, а концентрация растворов повышается. При плавлении кристаллов вновь выделяется вода, которая является гидратообразующим агентом. Процесс гидратообразования может происходить при температуре ниже и выше окружающей среды. В первом случае, как правило, необходимо применение холодильных установок, а во втором случае кристаллогидратная установка может использовать низкопотенциальное тепло.

Холодильные и кристаллогидратные методы опреснения и концентрирования минерализованных стоков применяются еще сравнительно редко, но в силу своих положительных качеств могут найти в будущем широкое применение.

9.4.2. Термические методы кондиционирования осадков сточных вод

Термическому кондиционированию перед обезвоживанием подвергаются органические осадки городских и промышленных сточных вод, прошедших биологическую очистку. К методу термического кондиционирования относятся тепловая обработка, жидкофазное окисление, замораживание и оттаивание (последнее в основном для кондиционирования осадков водопроводных станций).

Тепловая обработка является одним из перспективных методов кондиционирования. Она применяется для кондиционирования осадков городских и промышленных сточных вод с зольностью 30...40 %. В технологических схемах, завершающихся стадией обезвоживания, ее преимущества, помимо подготовки осадков к обезвоживанию, состоят в обеспечении надежной стабилизации и полной стерилизации осадков.

Сущность метода тепловой обработки состоит в нагревании осадков до температуры 150...200°С и выдерживании их при этой температуре в закрытой емкости в течение 0,5...2 ч. В результате такой обработки происходит резкое изменение структуры осадка, около 40 % сухого вещества переходит в раствор, а оставшаяся часть приобретает во-

доотдающие свойства. Осадок после тепловой обработки быстро уплотняется до влажности 92...94 %, и его объем составляет 20...30 % исходного.

Жидкофазное окисление получило распространение за рубежом в последние 50 лет. Его сущность заключается в окислении органической части осадка кислородом воздуха при высоких температурах и давлении. Эффективность процесса оценивается глубиной окисления органической части осадка (снижением ХПК осадка). Эта величина зависит в основном от температуры обработки. Для окисления на 50 % необходима температура около 200°С, на 70 % и более – температура 250...800°С. Окисление осадка сопровождается выделением тепла. При влажности осадка около 96 % выделенного тепла достаточно для самоподдержания температурного режима и основная энергия затрачивается на подачу сжатого воздуха.

9.4.3. Сушка влажных материалов

Сушка представляет собой процесс удаления влаги из твердого или пастообразного материала путем испарения содержащейся в нем жидкости за счет подведенного к материалу тепла. Это термический процесс, требующий значительных затрат тепла.

Сушка широко применяется в химической, химико-фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности. Относительно широкое распространение сушка получила в области обработки осадка городских сточных вод (барабанные сушилки, сушка во встречных струях). Процессы термического удаления той части влаги, которую невозможно удалить механическим путем, могут также найти применение при обработке промышленных отходов, которые необходимо подготовить к транспортированию и дальнейшей переработке (например, гальванические шламы), а также при обработке некоторых отходов химической, пищевой и других отраслей промышленности. Сушка осуществляется конвективным, контактным, радиационным и комбинированными способами.

Метод сушки выбирают на основе технологических требований к высушиваемому продукту и с учетом технико-экономических показателей. Процесс сушки осуществляется за счет тепловой энергии, вырабатываемой в генераторе тепла. Генератором тепла могут служить паровые или газовые калориферы, топки, работающие на твердом, жидком или газообразном топливе, инфракрасные излучатели и генераторы электрического тока. Выбор генератора тепла обычно определяется схемой и методом сушки, физическими свойствами высушиваемого материала и требуемым режимом сушки. При возможности целесообразно

использовать тепло отходящих газов или отработанного пара, при этом одновременно утилизируются тепловые отходы.

Сушка – процесс тепломассообменный. Удаление влаги с поверхности тесно связано с продвижением ее изнутри к поверхности. Сушка отличается от выпаривания тем, что в первом случае удаление влаги происходит при любой температуре, во втором – если давление образующихся паров равно давлению окружающей среды (например, кипение воды происходит при давлении, равном барометрическому). Выпаривание происходит из всей массы жидкости, при сушке же влага удаляется с поверхности высушиваемого материала. Выпаривание – более интенсивный процесс, чем сушка, однако не все материалы можно подвергать выпариванию. Так, влага из твердых материалов удаляется только тепловой сушкой.

Конвективная сушка воздухом или газом является наиболее распространенной. В воздушной сушке, так же как и в газовой, тепло передается от теплоносителя непосредственно высушиваемому веществу. Для получения материала необходимого качества особое внимание должно уделяться технологическому режиму сушки, правильному выбору параметров теплоносителя и режиму процесса (выбор оптимальной температуры нагрева материала, его влажности и т. д.). Оптимальный режим сушки, влияющий на технологические свойства материала, зависит от связи влаги с материалом.

По мере удаления влаги с поверхности материала за счет разности концентрации влаги внутри материала и на его поверхности, происходит движение влаги к поверхности путем диффузии. В некоторых случаях имеет место так называемая термодиффузия, когда движение влаги внутри материала происходит за счет уменьшения разности температур на поверхности и внутри материала. При конвективной сушке оба процесса имеют противоположное направление, а при сушке токами высокой частоты – одинаковое.

При сушке некоторых материалов до низкой конечной влажности тепло расходуется не только на подогрев материала и испарение влаги из него, но и на преодоление связи влаги с материалом. В большинстве случаев при сушке удаляется водяной пар, однако, в химической промышленности иногда приходится удалять пары органических растворителей. Независимо от того, какая жидкость будет испаряться, закономерности процесса те же.

9.4.4. Термохимическая обработка твердых отходов

При утилизации и переработке твердых отходов используют различные методы термической обработки исходных твердых материалов и полученных продуктов: это различные приемы пиролиза, переплава, обжига и огневого обезвреживания (сжигания) многих видов твердых отходов на органической основе.

Пиролиз представляет собой процесс разложения органических соединений под действием высоких температур при отсутствии или недостатке кислорода. Характеризуется протеканием реакций взаимодействия и уплотнения остаточных фрагментов исходных молекул, в результате чего происходит расщепление органической массы, рекомбинация продуктов расщепления с получением термодинамически стабильных веществ: твердого остатка, смолы, газа. Применяя термин «пиролиз» к термическому преобразованию органического материала, подразумевают не только его распад, но и синтез новых продуктов. Эти стадии процесса взаимно связаны и протекают одновременно с тем лишь различием, что каждая из них преобладает в определенном интервале температуры или времени.

Общую схему пиролиза можно представить следующим образом:
твердые отходы + Q → твердый остаток + жидкие продукты + газы ± Q_i,
где *Q* – дополнительное тепло, *Q_i* – вторичное тепло.

Следует отличать пиролиз от близкого к нему процесса газификации.

Газификация является термохимическим высокотемпературным процессом взаимодействия органической массы или продуктов ее термической переработки с газифицирующими агентами, в результате чего органическая часть или продукты ее термической переработки обращаются в горючие газы. В качестве газифицирующих агентов применяют воздух, кислород, водяной пар, диоксид углерода, а также их смеси.

Процессы пиролиза отходов получили большее распространение, чем газификация. Пиролизу подвергаются твердые бытовые и близкие к ним по составу промышленные отходы, отходы пластмасс, резины (в том числе, автомобильные покрышки), другие органические отходы.

С санитарной точки зрения процесс пиролиза обладает лучшими показателями по сравнению со сжиганием. Количество отходящих газов, подвергаемых очистке, намного меньше, чем при сжигании отходов. Объем твердого остатка, получаемого по схеме высокотемпературного пиролиза, может быть значительно уменьшен. Твердый остаток можно использовать в промышленности (сажа, активированный уголь и др.). Таким образом, некоторые схемы пиролиза отходов могут быть безотходными.

Высокотемпературный пиролиз по сравнению с другими методами имеет ряд преимуществ:

- происходит более глубокое преобразование исходного продукта;
- скорость реакций возрастает экспоненциально с увеличением температуры, в то время как тепловые потери возрастают линейно;
- увеличивается время теплового воздействия на отходы;
- происходит более полный выход летучих продуктов;
- сокращается количество остатка после окончания процесса.

Различают *высокотемпературные* (агломерация, обжиг окатышей) и *низкотемпературные* (*без обжига*) методы окускования.

Агломерация состоит в том, что мелкие зерна шихты нагреваются до температуры, при которой происходит их размягчение и частичное плавление. При этом зерна слипаются, последующее быстрое охлаждение приводит к их кристаллизации и образованию пористого, но довольно прочного кускового продукта пригодного для металлургического передела.

Обжиг окатышей проводят при окусковании железорудных мелкодисперсных концентратов с размером частиц менее 100 мкм. Материалы такой крупности хорошо окомковываются, особенно при введении в шихту 0,5...2,0 % пластичной связующей добавки – *бентонита* (особого сорта высококачественной глины). С целью получения офлюсованных окатышей в шихту вводят также необходимое количество известняка.

Производство окатышей осуществляется следующим образом. Бентонит, известняк и другие добавки измельчают до крупности концентрата, тщательно перемешивают с последним, увлажняют до 8...9 % и направляют на окомкование. Сырые окатыши, размером 8...18 мм, для упрочнения подвергают обжигу при 1250...1300°C.

10. ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

10.1. Теоретические основы защиты окружающей среды от энергетических воздействий

При решении задач защиты выделяют источник, приемник энергии и защитное устройство (рис. 10.1), которое уменьшает до допустимых уровней поток энергии к приемнику.

Защитное устройство (ЗУ) обладает способностями: отражать, поглощать, быть прозрачным по отношению к потоку энергии.

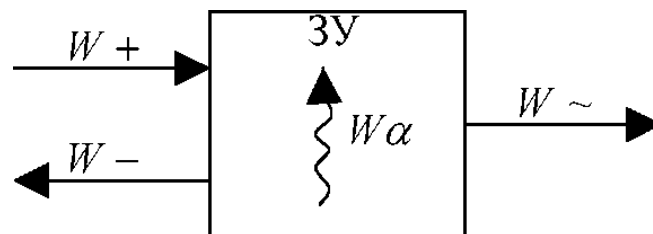


Рис. 10.1. Энергетический баланс защитного устройства

Из общего потока энергии $W+$, поступающего к ЗУ, часть W_{α} поглощается, часть $W-$ отражается и часть $W\sim$ проходит сквозь ЗУ.

Тогда ЗУ можно охарактеризовать следующими энергетическими коэффициентами: коэффициентом поглощения $\alpha = W_{\alpha}/W+$, коэффициентом отражения $\rho = W-/W+$, коэффициентом передачи $\tau = W\sim/W+$.

При этом выполняется равенство

$$\alpha + \rho + \tau = 1. \quad (10.1)$$

Сумма $\alpha + \tau = 1 - \rho = \nu$ (где $\nu = W_{\nu}/W+$) характеризует неотраженный поток энергии W_{ν} , прошедший в ЗУ. Если $\alpha = 1$, то ЗУ поглощает всю энергию, поступающую от источника; при $\rho = 1$, ЗУ обладает 100 %-ной отражающей способностью; а равенство $\tau = 1$ означает абсолютную прозрачность ЗУ, т. е. энергия проходит через устройство без потерь.

Принципы защиты:

1) принцип: $\rho \rightarrow 1$; защита осуществляется за счет отражательной способности ЗУ;

2) принцип: $\alpha \rightarrow 1$; защита осуществляется за счет поглощательной способности ЗУ;

3) принцип: $\tau \rightarrow 1$; защита с учетом свойств прозрачности ЗУ.

На практике принципы комбинируют, получая различные методы защиты. Наибольшее распространение получили методы защиты изоляцией и поглощением.

Методы изоляции используют тогда, когда источник и приемник энергии, являющийся одновременно объектом защиты, располагаются с разных сторон от ЗУ (см. рис. 10.2). В основе этих методов лежит уменьшение прозрачности среды между источником и приемником, т. е. выполнение условия $\tau \rightarrow 0$. При этом можно выделить два основных метода изоляции: метод, при котором уменьшение прозрачности среды достигается за счет поглощения энергии ЗУ, т. е. условие $\tau \rightarrow 0$ обеспечивается условием $\alpha \rightarrow 1$, и метод, при котором уменьшение прозрачности среды достигается за счет высокой отражательной способности ЗУ, т. е. условие $\tau \rightarrow 0$ обеспечивается условием $\rho \rightarrow 1$.

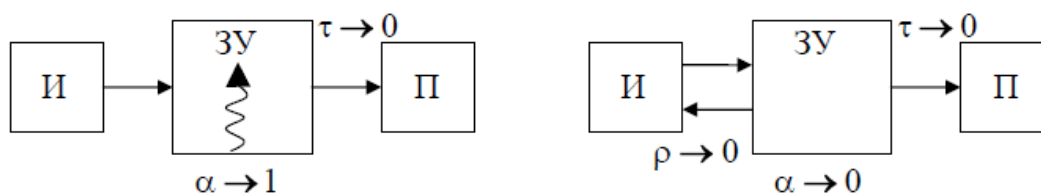


Рис. 10.2. Методы изоляции при расположении источника и приемника с разных сторон от ЗУ

В основе методов поглощения лежит принцип увеличения потока энергии, прошедшего в ЗУ (рис. 10.3), т. е. достижения условия $\nu \rightarrow 1$. Различают два вида поглощения энергии ЗУ: поглощение энергии самим ЗУ за счет ее отбора от источника в той или иной форме, в том числе в виде необратимых потерь, что характеризуется коэффициентом α , и поглощение энергии в связи с большой прозрачностью ЗУ, что характеризуется коэффициентом τ .

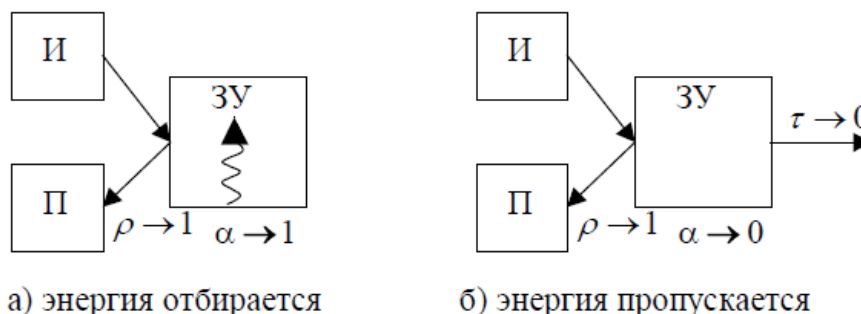


Рис. 10.3. Методы поглощения при расположении источника и приемника с одной стороны от ЗУ

Так как при $\nu \rightarrow 1$ коэффициент $\rho \rightarrow 0$, то методы поглощения используют для уменьшения отраженного потока энергии; при этом источник и приемник энергии обычно находятся с одной стороны от ЗУ.

При рассмотрении распространения колебаний наряду с коэффициентом α используют коэффициент потерь η , который характеризует количество энергии рассеянной ЗУ:

$$\eta = W_S/(\omega \cdot \varepsilon) = E_S/(2\pi \cdot \varepsilon), \quad (10.2)$$

где W_S и E_S – средние за период колебаний T мощность потерь и рассеянная за то же время энергия; $\omega = 2\pi/T$ – круговая частота; ε – энергия, запасенная системой.

Качественная оценка степени реализации целей защиты может осуществляться двумя способами:

1) определяют коэффициент защиты K_W в виде отношения:

$$K_W = \frac{\text{поток энергии при отсутствии ЗУ}}{\text{поток энергии при наличии ЗУ}};$$

2) определяют коэффициент защиты в виде отношения:

$$K_W = \frac{\text{поток энергии на входе в ЗУ}}{\text{поток энергии на выходе из ЗУ}}.$$

Эффективность защиты (дБ) оценивают по соотношению:

$$E = 10 \lg K_W. \quad (10.3)$$

10.2. Защита окружающей среды от механических и акустических колебаний

Вибрация и шум являются упругими колебаниями твердых тел, газов и жидкостей.

Вибрация представляет собой механические колебательные движения гармонического вида в механической системе. Причиной вибрации являются возникающие при работе машин и механизмов неуравновешенные силовые воздействия.

Основными параметрами вибрации являются: частота (Гц); амплитуда смещения (м или см); виброскорость (м/с); виброускорение (м/с²); период колебаний (с).

В практике виброакустики весь диапазон частот вибрации разбивается на октавные диапазоны. В каждом октавном диапазоне верхняя граничная частота в два раза выше нижней, а средняя частота диапазона равна квадратному корню из произведения верхней и нижней частот. Средние геометрические частоты октавных диапазонов нормированы и находятся в интервале от 1 до 2000 Гц (всего 12 среднечастотных диапазонов).

По способу передачи принято различать *локальную вибрацию*, передаваемую через руки, и *общую вибрацию*, передаваемую через опорные поверхности сидящего или стоящего человека.

Наиболее опасны для человека частоты колебаний 6...9 Гц, так как они совпадают с собственной частотой колебаний внутренних органов человека.

Различают гигиеническое и техническое нормирование производственных вибраций. При гигиеническом нормировании вибрации по ГОСТ 12.1.012-90 и СН 2.2.4/2.1.8.556-96 производится ограничение параметров производственной вибрации рабочих мест и поверхностей контакта виброопасных механизмов с руками работающего, исходя из физиологических требований; во втором случае осуществляется ограничение уровня вибраций с учетом технически достижимого уровня защиты от вибраций.

Нормируемые параметры локальной и общей вибраций – *средние квадратичные значения виброскорости и виброускорения*. Общая вибрация нормируется с учетом свойств источников ее возникновения и делится на *транспортную, транспортно-технологическую и технологическую вибрации*.

Вибрационные системы состоят из элементов массы, упругости и демпфирования. В такой системе действуют силы инерции, трения, упругости и вынуждающие.

Сила инерции равна произведению массы M на ее ускорение dv/dt :

$$F_M = M \cdot dv/dt, \quad (10.4)$$

где v – виброскорость.

Сила F_M направлена в сторону, противоположную ускорению.

Сила действия упругого элемента, т. е. восстанавливающая сила, будет направлена в противоположную сторону и равна

$$F_G = G \cdot x, \quad (10.5)$$

где G – коэффициент жесткости упругого элемента, Н/м; $x = (x_1 - x_0)$ – смещение конца упругого элемента, м.

При вибрации упругих систем происходит рассеяние энергии в окружающую среду, а также в материале упругих элементов и в местах соединений деталей конструкции. Эти потери вызываются силами трения (диссипативными силами), на преодоление которых необратимо рассеивается энергия источника вибрации.

Если рассеяние энергии происходит в элементе демпфирования, т. е. в среде с вязким сопротивлением, то диссипативная демпфирующая сила F_S прямо пропорциональна виброскорости v :

$$F_S = S \cdot v, \quad (10.6)$$

где S – импеданс (сопротивление) элемента демпфирования, Н·м/с.

Импеданс вибросистемы складывается из импедансов элемента демпфирования, массы и упругости. Импеданс вибросистемы имеет минимальное значение в резонансной области, где он определяется импедансом элемента демпфирования. Вне резонансной области импедансом S можно пренебречь. В диапазоне высоких частот движение определяется вибрирующей массой M , а в диапазоне низких частот – жесткостью системы G .

Коэффициент потерь энергии с учетом импеданса составит

$$\eta = \omega \cdot S/G. \quad (10.7)$$

Защита от вибрации в промышленности осуществляется воздействием на источник вибрации, путем снижения вибрации на пути ее распространения с использованием следующих методов:

1) *снижение вибрации* путем уменьшения или ликвидации возмущающих сил. Это достигается путем исключения возможных ударов и резких ускорений;

2) *изменение частоты собственных колебаний источника* (машины или установки) для исключения резонанса с частотой возмущающей силы;

3) *вибропоглощение (вибродемфирование)* путем превращения энергии колебаний системы в тепловую энергию (использование материалов с большим внутренним трением: дерево, резина, пластмассы);

4) *виброгашение* путем введения в колебательную систему дополнительных масс или увеличения жесткости системы путем установки агрегатов на фундамент;

5) метод *виброизоляции* путем ввода в систему дополнительной упругой связи (пружинных виброизоляторов) для ослабления передачи вибрации объекту защиты (смежному элементу конструкции или рабочему месту).

К основным характеристикам *виброзащитных систем* относятся собственная частота системы, механический импеданс и коэффициенты, определяющие процессы затухания вибраций и рассеяния энергии.

Свободная вибрация ($F_t = 0$) в отсутствии сил трения ($F_s = 0$) с течением времени не затухает.

При условии $F_M + F_G = 0$ определяется собственная частота колебаний вибросистемы:

$$\omega_0 = (G/M). \quad (10.8)$$

При наличии сил трения ($F_s \neq 0$) свободная вибрация ($F_t = 0$) затухает. Амплитуда виброскорости при этом с течением времени убывает.

Отношение потока энергии на входе в защитное устройство (ЗУ) и на выходе из него $W+/W-$ называют силовым коэффициентом защиты при виброизоляции:

$$k_F = W+/W-. \quad (10.9)$$

Степень защиты также характеризуется динамическим коэффициентом защиты k_X , равным отношению амплитуды смещения источника к амплитуде смещения приемника.

В общем случае энергетический коэффициент защиты можно выразить в виде

$$k_W = k_F k_X. \quad (10.10)$$

В общем случае эффективность виброизоляции

$$e = 10 \cdot \lg k_W = 10 \cdot \lg[\eta^2 + (\omega^2/\omega_0^2 - 1)^2] - 10 \cdot \lg(1 + \eta^2). \quad (10.11)$$

Если потери в защитном устройстве отсутствуют ($\eta = 0$), то эффективность

$$e = 20 \cdot \lg(\omega^2/\omega_0^2 - 1). \quad (10.12)$$

Шум – это беспорядочное сочетание звуков различной частоты и интенсивности (силы), возникающих при механических колебаниях в твердых, жидких и газообразных средах.

По природе возникновения шумы делятся на механические, аэродинамические, гидродинамические, электромагнитные.

Слуховые ощущения вызываются колебаниями упругой среды, распространяющимися в газообразной, жидкой или твердой среде и воздействующими на органы слуха человека.

Звуковые колебания в воздухе приводят к его сжатию и разрежению. В областях сжатия давление воздуха возрастает, а в областях разрежения понижается. Разность между давлением, существующим в среде P_{cp} в данный момент, и атмосферным давлением $P_{атм}$, называется звуковым давлением:

$$P_{зв} = P_{cp} - P_{атм}. \quad (10.13)$$

Звуковая волна является носителем энергии в направлении своего движения. Количество энергии, переносимой звуковой волной за одну секунду через пространство с площадью сечения 1 м^2 , перпендикулярному направлению движения, называется интенсивностью звука ($\text{Вт}/\text{м}^2$)

$$I = P_{зв}^2 / z_A, \quad (10.14)$$

где z_A – акустическое сопротивление среды, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Поверхность тела, совершающая колебания, является излучателем (источником) звуковой энергии, который создает акустическое поле.

Акустическим полем называют область упругой среды, которая является средством передачи акустических волн. Акустическое поле характеризуется звуковым давлением $P_{зв}$ и акустическим сопротивлением z_A . Энергетическими характеристиками акустического поля являются: интенсивность энергии I , мощность излучения W – количество энергии, проходящей за единицу времени через охватывающую источник звука поверхность, Вт.

Если звуковая волна встречает преграду с иным, чем акустическая среда, волновым сопротивлением, то часть звуковой энергии отражается от преграды, часть проникает в нее и поглощается преградой, превращаясь в тепло, а оставшаяся часть проникает сквозь преграду.

Свойства самой преграды и материала, покрывающего эту преграду, определяются следующими показателями:

1. Коэффициент звукопоглощения

$$\alpha = I_{\text{погл}}/I_{\text{пад}}, \quad (10.15)$$

где $I_{\text{погл}}$ – поглощенная материалом или преградой звуковая энергия; $I_{\text{пад}}$ – падающая на преграду звуковая энергия.

2. Коэффициент отражения

$$\beta = I_{\text{отр}}/I_{\text{пад}}, \quad (10.16)$$

где $I_{\text{отр}}$ – отраженная от преграды звуковая энергия.

3. Коэффициент звукоизоляции

$$\gamma = I_{\text{пад}}/I_{\text{отр}}. \quad (10.17)$$

4. Коэффициент прохождения (проницаемости или проникновения)

$$\tau = I_{\text{пр}}/I_{\text{пад}}, \quad (10.18)$$

где $I_{\text{пр}}$ – прошедшая сквозь преграду звуковая энергия.

5. Коэффициент рассеяния от поверхности преграды

$$\delta = (I_{\text{пад}} - I_{\text{погл}} - I_{\text{пр}})/I_{\text{пад}}. \quad (10.19)$$

Величины коэффициентов α , β , δ , τ зависят от частоты звуковой волны. Используя эти формулы, можно записать следующие соотношения:

$$\alpha = 1 - \beta; \quad \beta + \delta + \tau = 1. \quad (10.20)$$

Для оценки и сравнения звукового давления P (Па), интенсивности I (Вт/м²) и звуковой мощности W (Вт) различных источников приняты характеристики их уровней L_i , выраженные в безразмерных единицах (дБ) – децибелах:

$$L_P = 10 \lg (P/P_0)^2; \quad (10.21)$$

$$L_I = 10 \lg (I/I_0); \quad (10.22)$$

$$L_W = 10 \lg (W/W_0), \quad (10.23)$$

где $P_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ Па – стандартное звуковое давление, соответствующее порогу слышимости; $I_0 = 10^{-12}$ Вт/м² – интенсивность звука при пороге слышимости; $W_0 = 10^{-12}$ Вт – опорная звуковая мощность.

Увеличение интенсивности звука в 10 раз соответствует одному белу (Б): 1Б = 10дБ.

Методы борьбы с шумом подразделяют на методы по снижению шума в источнике его образования и методы по снижению шума на пути его распространения от источника.

Звукоизоляция – уменьшение уровня шума с помощью защитного устройства, которое устанавливается между источником и приемником и имеет большую отражающую и (или) поглощающую способность.

Основными характеристиками звукоизоляции при использовании плотных преград являются масса преграды и частота звука. Акустические свойства конструкции, не имеющей отверстий и щелей, определяются, в основном, коэффициентами α и β , коэффициент τ имеет значение в десятки раз меньше по сравнению с α и β .

Эффективность звукоизоляции оценивается в децибелах:

$$E = 10 \cdot \lg(1/\tau) = 10 \cdot \lg(W^+/W^-) = 10 \cdot \lg(I_{\text{пад}}/I_{\text{пр}}). \quad (10.24)$$

При наличии отдельных участков с более низкой звукоизоляцией, чем у основной конструкции, акустические свойства конструкции определяются коэффициентом прохождения τ .

При достаточно большой собственной звукоизоляции пластины общая звукоизоляция преграды со сквозным отверстием равна:

$$E = 10 \lg (S_0/S), \quad (10.25)$$

где S_0 , S – площадь отверстия и площадь пластины соответственно, м^2 .

Одним из эффективных средств снижения шума является применение в конструкциях звукопоглощающих материалов. Эффективность звукопоглощающих материалов по уменьшению шума определяется их коэффициентом звукопоглощения α . Для мягких пористых материалов значение коэффициента α находится в пределах 0,2...0,9. Для плотных твердых материалов (кирпич, дерево) α составляет сотые доли единицы.

Единицей звукопоглощения является *сэбин* (сб), а полное звукопоглощение материала:

$$A = \alpha \cdot S, \quad (10.26)$$

где S – площадь данного материала, м^2 .

Ослабление шума в помещении при увеличении звукопоглощения стен:

$$\Delta L = 10 \cdot \lg(A_2/A_1) = 10 \cdot \lg(\alpha_2/\alpha_1) = 10 \cdot \lg(I_{\text{погл.2}}/I_{\text{погл.1}}), \quad (10.27)$$

где A_1 и A_2 – полное звукопоглощение помещения до внесения звукопоглощающих материалов и после их внесения; α_1 и α_2 – коэффициенты звукопоглощения помещения до внесения звукопоглощающих материалов и после их внесения.

Уровни звукового давления в расчетных точках не должны превосходить уровней, допустимых по нормам во всех октавных полосах. Требуемое снижение уровней звукового давления (дБА) определяется по формуле:

$$\Delta L_{P, \text{тр}} = L_P - L_{P, \text{доп}}, \quad (10.28)$$

где L_P – измеренный уровень звукового давления в рабочей точке; $L_{P, \text{доп}}$ – допустимые уровни звукового давления согласно действующим нормативам.

10.3. Защита от ионизирующих излучений

В отличие от механических колебаний электромагнитные волны могут распространяться и в вакууме, т. е. в пространстве, не содержащем атомов, но они ведут себя подобно механическим волнам, в частности, имеют конечную скорость и переносят энергию. Наибольшая скорость электромагнитных волн характерна для вакуума (скорость света 300 тыс. км/с). Энергия электромагнитного поля (ЭМП) пропорциональна четвертой степени частоты его колебаний.

Длина электромагнитных волн от 10^7 км до 10^{-11} см. В зависимости от их длин и частот принято выделять ионизирующие излучения (гамма- и рентгеновские), излучения оптического диапазона (ультрафиолетовое, видимый свет, инфракрасное), радио- и низкочастотный диапазон.

Излучения с различной длиной волны сильно отличаются друг от друга по интенсивности и степени поглощения их веществом. Наиболее интенсивное ионизирующее излучение, особенно гамма-излучение, не поглощается веществами, непрозрачными для волн оптического диапазона.

Гамма-излучение имеет длину волны $10^{-13} \dots 10^{-10}$ м, что соответствует частоте $3 \cdot 10^{21} \dots 3 \cdot 10^{18}$ Гц. Высокая проникающая и ионизирующая способность гамма-квантов объясняется их большой энергией, которая изменяется от 12,4 до 0,012 МэВ.

Доза ионизирующего облучения, создаваемая антропогенными источниками, невелика по сравнению с естественным фоном ионизирующего облучения, что достигается применением средств коллективной защиты промышленных источников излучения. В тех случаях, когда на объектах экономики нормативные требования и правила радиационной безопасности не соблюдаются, уровни ионизирующего воздействия резко возрастают.

Самый простой способ защиты от гамма-излучения – это удаление персонала от источника излучения на достаточно большое расстояние, т.к. интенсивность ионизации обратно пропорциональна квадрату расстояния.

Нормирование ионизирующих излучений определяется характером воздействия ионизирующей радиации на организм человека.

Обеспечение радиационной безопасности определяются следующими принципами:

- 1) принципом нормирования – не превышение допустимых пределов индивидуальных доз облучения граждан от всех источников ионизирующего излучения;

2) принципом обоснования – запрещение всех видов деятельности по использованию источников ионизирующего излучения, при которых полученная для человека и общества польза не превышает риск возможного вреда;

3) принципом оптимизации – поддержание на возможно низком и достижимом уровне индивидуальных доз облучения и числа облученных лиц при использовании любого источника ионизирующего излучения.

Основные принципы радиационной безопасности реализуются путем уменьшения мощности источников излучения до минимальных величин (защита количеством); сокращение времени работы с источниками (защита временем); увеличение расстояния от источника до работающих (защита расстоянием); экранирование источников излучения материалами, поглощающими ионизирующее излучение (защита экранами).

10.4. Защита от электромагнитных полей и излучений

В производственных условиях на работающих оказывает воздействие широкий спектр электромагнитного излучения (ЭМИ). В зависимости от диапазона длин волн различают: электромагнитные излучения радиочастот ($10^{-4} \dots 10^7$ м), инфракрасное излучение ($7,5 \cdot 10^{-7} \dots < 10^{-4}$ м), видимую область ($4 \cdot 10^{-7} \dots 7,5 \cdot 10^{-7}$ м), ультрафиолетовое излучение ($10^{-9} \dots 4 \cdot 10^{-7}$ м), рентгеновское излучение и гамма-излучение ($< 10^{-9}$ м) и др.

Источниками электромагнитных излучений радиочастот (ЭМИ РЧ) являются устройства индукционного нагрева металлов и полупроводников, устройства диэлектрического нагрева, телевизионные и радиолокационные станции, антенны радиосвязи, приборы дефектоскопии.

Единицами ЭМИ являются: частота f (Гц), напряженность электрического поля E (В/м), напряженность магнитного поля H (А/м), плотность потока энергии ППЭ (Вт/м^2). В ЭМИ существуют три зоны, которые различаются по расстоянию от источника ЭМИ.

Зона индукции (ближняя зона) имеет радиус, равный

$$R = \lambda/2\pi, \quad (10.29)$$

где λ – длина волны ЭМИ.

В этой зоне на человека действуют независимо друг от друга напряженность электрического и магнитного полей.

Зона интерференции (промежуточная зона) имеет радиус

$$\lambda/2\pi < R < 2\pi\lambda. \quad (10.30)$$

В этой зоне одновременно воздействуют на человека напряженность электрического и магнитного поля, а также плотность потока энергии.

Зона собственно излучения (дальняя зона) характеризуется полностью сформировавшейся электромагнитной волной. В этой зоне на человека воздействует только энергетическая составляющая ЭМИ – плотность потока энергии (ППЭ).

Радиус дальней зоны составляет

$$R \geq 2\pi\lambda. \quad (10.31)$$

Оценка воздействия ЭМИ РЧ на человека осуществляется по значениям интенсивности ЭМИ и по энергетической экспозиции, которая определяется интенсивностью ЭМИ и временем его воздействия на человека.

В диапазоне частот 30 кГц...300 МГц интенсивность ЭМИ РЧ оценивается значениями напряженности электрического поля E (В/м) и напряженности магнитного поля H (А/м). В диапазоне частот 300 МГц...300 ГГц интенсивность ЭМИ РЧ оценивается значениями плотности потока энергии ППЭ (Вт/м², мкВт/см²).

Энергетическая экспозиция ЭЭ в диапазоне частот 30 кГц...300 МГц определяется как произведение квадрата напряженности электрического или магнитного поля на время воздействия на человека:

$$\mathcal{E}\mathcal{E}_E = E^2 T [(В/м)^2 \cdot ч]; \quad (10.32)$$

$$\mathcal{E}\mathcal{E}_H = H^2 T [(А/м)^2 \cdot ч]. \quad (10.33)$$

В диапазоне частот ЭМИ РЧ 300 МГц...300 ГГц энергетическая экспозиция определяется как произведение плотности потока энергии на время воздействия на человека

$$\mathcal{E}\mathcal{E}_{ППЭ} = ППЭ \cdot T [(Вт/м^2) \cdot ч], [(мкВт/см^2) \cdot ч]. \quad (10.34)$$

Предельно допустимые значения интенсивности ЭМИ РЧ в зависимости от времени воздействия и допустимое время воздействия в зависимости от интенсивности ЭМИ определяются по формулам:

$$E_{пду} = (\mathcal{E}\mathcal{E}_E / T)^{1/2}; \quad (10.35)$$

$$T_E = \mathcal{E}\mathcal{E}_E / E^2; \quad (10.36)$$

$$H_{пду} = (\mathcal{E}\mathcal{E}_H / T)^{1/2}; \quad (10.37)$$

$$T_H = \mathcal{E}\mathcal{E}_H / H^2; \quad (10.38)$$

$$ППЭ_{пду} = \mathcal{E}\mathcal{E}_{ППЭ} / T; \quad (10.39)$$

$$T_{ППЭ} = \mathcal{E}\mathcal{E}_{ППЭ} / ППЭ. \quad (10.40)$$

Нормирование воздействия ЭМИ РЧ осуществляется согласно нормам СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96 и ГОСТ 12.1.006-84 ССБТ.

Независимо от продолжительности воздействия интенсивность ЭМИ не должна превышать нормированных максимальных значений (например, 1000 мкВт/см² для диапазона частот 300 МГц...300 ГГц)

При одновременном облучении от нескольких источников ЭМИ, для которых установлены одни и те же предельно допустимые уровни (ПДУ), должны соблюдаться следующие условия:

$$\sum_{i=1}^n (E_i^2 \cdot T_i) \leq \text{ЭЭ}_{E_{\text{пду}}} ; \quad \left(\sum_{i=1}^n E_i^2 \right)^{1/2} \leq E . \quad (10.41)$$

$$\sum_{i=1}^n (H_i^2 \cdot T_i) \leq \text{ЭЭ}_{H_{\text{пду}}} ; \quad \left(\sum_{i=1}^n H_i^2 \right)^{1/2} \leq H . \quad (10.42)$$

$$\sum_{i=1}^n (\text{ППЭ}_i \cdot T_i) \leq \text{ЭЭ}_{\text{ППЭ}_{\text{пду}}} ; \quad \sum_{i=1}^n \text{ППЭ}_i \leq \text{ППЭ}_{\text{пду}} . \quad (10.43)$$

При одновременном облучении от нескольких источников ЭМИ, для которых установлены разные ПДУ, должны соблюдаться следующие условия:

$$\sum_{i=1}^n (E_i/E_{i_{\text{пду}}})^2 + \sum_{i=1}^n (H_i/H_{i_{\text{пду}}})^2 + \sum_{i=1}^n (\text{ППЭ}_i/\text{ППЭ}_{i_{\text{пду}}}) \leq 1 ; \quad (10.44)$$

$$\sum_{i=1}^n (\text{ЭЭ}_i/\text{ЭЭ}_{i_{\text{пду}}}) \leq 1 . \quad (10.45)$$

Защита работающих и населения от ЭМИ РЧ осуществляется путем проведения организационных и инженерно-технических, лечебно-профилактических мероприятий, а также использования средств индивидуальной защиты.

К организационным мероприятиям относятся: выбор рациональных режимов работы оборудования; ограничение места и времени нахождения персонала в зоне воздействия ЭМИ (защита расстоянием и временем).

Инженерно-технические мероприятия включают: рациональное размещение оборудования; использование средств, ограничивающих поступление электромагнитной энергии на рабочее место персонала (поглощение мощности, экранирование, использование минимально необходимой мощности генератора); обозначение и ограждение зон с повышенным уровнем ЭМИ РЧ.

Лечебно-профилактические мероприятия осуществляются в целях предупреждения, ранней диагностики и лечения нарушений в состоянии здоровья, связанного с воздействием ЭМИ РЧ, и включают предварительные, при поступлении на работу, и периодические медицинские осмотры.

К средствам индивидуальной защиты относятся радиозащитные комбинезоны, халаты, выполненные из металлизированной ткани, щитки, шлемы и защитные очки.

Основной способ защиты от ЭМИ в окружающей среде – защита расстоянием. При размещении радиотехнических объектов рядом с жилой (жилой) территорией планировочные решения должны учитывать мощности передатчиков, характеристики направленности излучения, рельеф местности, этажность застройки.

Для защиты населения от воздействия ЭМИ устанавливают санитарно – защитные зоны и зоны ограничения застройки согласно норм СН 245-71 и СанПиН 2.2.1/2.1.1.1031-01.

При проектировании жилых и административных зданий, расположенных в зонах действия ЭМИ, следует принимать во внимание экранирующую способность \mathcal{E} (дБ) строительных конструкций:

$$\mathcal{E} = 20 \lg (\text{ППЭ}_{\text{пад}}/\text{ППЭ}_{\text{внтр}}), \quad (10.46)$$

где $\text{ППЭ}_{\text{пад}}$ и $\text{ППЭ}_{\text{внтр}}$ – соответственно плотность потока энергии на внешней и внутренней поверхностях конструкции.

Контрольные вопросы

1. Какие существуют методы очистки пылегазовых выбросов? Какие механизмы лежат в их основе?
2. Какие методы используют для обезвреживания выбросов от газообразных примесей?
3. Какие методы используются для обезвреживания сточных вод?
4. Какие силы, в качестве движущих, используются в процессе осаждения?
5. Как влияют на скорость осаждения размер, удельный вес и форма диспергированного вещества?
6. Как влияют на скорость осаждения вязкость дисперсионной среды?
7. Каков механизм осаждения частиц под действием центробежной силы?
8. Какова сущность процесса осаждения частиц под действием электрических сил?
9. Какие факторы влияют на скорость осаждения частиц в электрическом поле?
10. Какой принцип заложен в основу работы газовых фильтров?
11. Какие существуют механизмы фильтрации газовых примесей?
12. Каков принцип мокрого пылеулавливания? Какие физические механизмы лежат в его основе?
13. Что изображает и какой вид имеет равновесная и рабочая линия процесса массообмена при абсорбции?
14. Что является движущей силой массообменного процесса?
15. В каких единицах может выражаться движущая сила массообменных процессов?
16. Абсорбция и ее значение в технике защиты окружающей среды?
17. Как влияет на процесс абсорбции температура и давление?
18. В каких природоохранных технологиях очистки газовых выбросов используется абсорбция?
19. Адсорбция и ее значение в технике защиты окружающей среды?
20. Каков механизм протекания адсорбции?
21. Как влияют в процессе адсорбции природа поглощаемого газа, температура, давление, наличие конкурирующих примесей, вид адсорбента?
22. Что такое статическая и динамическая активность адсорбента?
23. Какие применяются адсорбенты, какие требования предъявляются к адсорбентам?

24. Как протекает адсорбция на неподвижном адсорбенте и как изменяется поле концентраций по длине слоя адсорбента?
25. В каких природоохранных технологиях очистки газовых выбросов используется адсорбция?
26. Для очистки каких газовых примесей применяется конденсация и в чем суть этого процесса?
27. Какие существуют термохимические способы обезвреживания газовых выбросов?
28. Какие газовые выбросы могут быть обезврежены термохимическими способами?
29. В чем состоит сущность каталитической очистки газовых выбросов?
30. Какие факторы влияют на рассеивание примесей в атмосфере?
31. Каков характер распространения примесей в атмосфере и в приземном слое?
32. Какие существуют сточные воды по источникам их происхождения?
33. Какие способы применяются при механической очистке сточных вод?
34. Какие физико-химические методы используются для очистки сточных вод?
35. В чем состоит процесс коагуляции примесей и ее отличие от флокуляции?
36. Что такое процесс флотации и как ее используют при очистке сточных вод?
37. Каков механизм процесса флотации примесей из сточных вод?
38. Какие существуют способы флотационной очистки сточных вод?
39. Какие существуют способы мембранной очистки сточных вод?
40. Чем различаются процессы обратного осмоса и ультрафильтрации?
41. Какие факторы влияют на проницаемость мембран при очистке сточных вод?
42. В чем состоит сущность ионного обмена?
43. В чем состоит сущность процесса жидкостной экстракции?
44. Каким параметром характеризуется распределение извлекаемого вещества между фазами при экстракции?
45. Какие требования предъявляются к экстрагенту?
46. Какие существуют способы электрохимической очистки сточных вод и в чем состоит их различие?
47. Какие способы применяются при химической очистке сточных вод?

48. Какие способы применяются для десорбции и дегазации примесей из сточных вод?
49. Какие вещества подвергаются обезвреживанию при биологической очистке сточных вод?
50. Какие показатели используются при биологической очистке сточных вод?
51. Что такое активный ил и из чего он состоит?
52. В чем состоит отличие аэробных и анаэробных биохимических процессов?
53. Какие существуют способы термического и термохимического обезвреживания сточных вод?
54. Какие существуют методы и способы переработки, утилизации и ликвидации отходов?
55. Какие способы используются для механической переработки отходов?
56. Какие способы используются для обогащения отходов?
57. Какие методы используются для термохимической обработки отходов?
58. Какие существуют виды и источники энергетического загрязнения окружающей среды?
59. Какие принципы используются для защиты от энергетических воздействий?
60. В чем состоит отличие методов защиты изоляцией и поглощения?
61. Какие существуют методы защиты от энергетических воздействий?

Рекомендуемая литература

Основная

1. Бочкарев В.В. Теоретические основы технологических процессов охраны окружающей среды: учебное пособие. – Томск: ИПФ ТПУ, 2002. – 126 с.
2. Ветошкин А.Г. Теоретические основы защиты окружающей среды: учебное пособие. – Пенза: Изд-во ПГАСА, 2002. – 290 с.
3. Белоусов В.В. Теоретические основы процессов газоочистки. – М.: Металлургия, 1988. – 254 с.
4. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды: учебное пособие. – М.: Химия, 1989. – 511 с.

5. Очистка производственных сточных вод: учебное пособие / под ред. С.В. Яковлева. – М.: Стройиздат, 1985. – 335 с.

6. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. – М.: Стройиздат, 1990. – 352 с.

Дополнительная

1. Страус В. Промышленная очистка газов: пер. с англ. – М.: Химия, 1981. – 616 с.

2. Семенова Т.А. Лейтес И.Л. и др. Очистка технологических газов. – М.: Химия, 1969. – 392 с.

3. Гордон Г.М., Пейсахов И.Л. Пылеулавливание и очистка газов. – М.: Металлургия, 1968. – 356 с.

4. Очистка промышленных газов от пыли / В.Н. Ужов, А.Ю. Вальдберг, Б.И. Мягков. – М.: Химия, 1981. – 390 с.

5. Пирумов А.И. Обеспыливание воздуха. – М.: Машиностроение, 1981. – 324 с.

6. Данквертс П.В. Газожидкостные реакции: пер с англ. – М.: Химия, 1973. – 296 с.

7. Иоффе И.И., Письмен Л.М. Инженерная химия гетерогенного катализа. – М.: Химия, 1965. – 456 с.

8. Жуков А.И., Монгайт И.Д., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод. – М.: Стройиздат, 1977. – 208 с.

9. Защита биосферы от промышленных выбросов. Основы проектирования технологических процессов: учебное пособие / А.И. Родионов, Ю.П. Кузнецов, Г.С. Соловьев. – М.: КолосС, 2007. – 392 с.

10. Биологическая очистка производственных сточных вод: Процессы, аппараты и сооружения / С.В. Яковлев и др. – М.: Стройиздат, 1985. – 208 с.

Учебное издание

БОЧКАРЕВ Валерий Владимирович

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Учебное пособие

Издано в авторской редакции

Научный редактор
*кандидат химических наук,
доцент В.Т. Новиков*

Компьютерная верстка *В.В. Бочкарев*
Дизайн обложки *А.И. Сидоренко*

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**


Подписано к печати 10.12.2012. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 18,49. Уч.-изд. л. 16,73
Заказ 1454-12. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества

Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru