

Министерство образования Российской Федерации
ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

А.Г.Ветошкин

***ПРОЦЕССЫ ИНЖЕНЕРНОЙ ЗАЩИТЫ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
(теоретические основы)***

Учебное пособие

Пенза 2004

УДК 628.5

ББК 20.1

Ветошкин А.Г. Процессы инженерной защиты окружающей среды (теоретические основы). Учебное пособие. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2004. – с.: ил., библиогр. 24 назв.

Рассмотрены основные закономерности инженерной защиты окружающей среды, приведены классификация и характеристики основных видов загрязнений, даны классификации методов и процессов защиты атмосферы, гидросферы, литосферы от химических и физических видов загрязнений. Рассмотрены основы гидромеханических, массообменных и тепловых процессов защиты атмосферного воздуха от аэрозолей, вредных газов и паров, очистки сточных вод от примесей, защиты литосферы от отходов, изложены вопросы разбавления загрязненных выбросов и сбросов путем их рассеивания в атмосфере и разбавления в гидросфере, приведено описание основных химических, физико-химических и биохимических процессов очистки сточных вод и защиты литосферы от отходов, рассмотрены механические процессы переработки жидких и твердых отходов, изложены теоретические основы процессов защиты от энергетических воздействий.

Учебное пособие, подготовленное на кафедре «Экология и безопасность жизнедеятельности» Пензенского государственного университета, предназначено для подготовки специалистов по направлению 280200 «Защита окружающей среды» со степенью (квалификацией) «Бакалавр техники и технологии» и инженеров-экологов по специальности 280202 «Инженерная защита окружающей среды» при изучении дисциплины ГОС «Теоретические основы защиты окружающей среды». Оно может быть использовано в качестве дополнительной учебной литературы при изучении дисциплины «Экология» студентами других инженерных специальностей.

Рецензенты:

Кафедра «Инженерная экология» Пензенского технологического института, зав. кафедрой Таранцева К.Р., к.т.н., доцент, член-корреспондент Нью Йоркской Академии наук.

Кандидат технических наук, профессор, академик МАНЭБ В.В.Арбузов (Пензенский филиал Международного независимого эколого-политологического университета).

Издательство ПГУ
А.Г.Ветошкин

Содержание

Предисловие

Введение

Глава 1. Основные физико-химические свойства перерабатываемых веществ.

1.1. Агрегатные состояния веществ.

1.2. Свойства твердых тел.

1.3. Объединенный газовый закон.

1.4. Основные понятия и законы термодинамики.

1.5. Смачивание и капиллярные явления.

1.6. Коллоидные системы.

1.7. Поверхностные явления.

1.8. Растворенное состояние веществ.

1.9. Кинетика химических процессов.

1.10. Свойства переноса в многокомпонентных системах.

1.11. Кинетика гетерогенных процессов.

1.12. Составы многокомпонентных систем.

1.13. Структурно-геометрические характеристики пористых сред.

Глава 2. Характеристики загрязнений окружающей среды и основные методы ее защиты.

2.1. Показатели качества окружающей среды.

2.2. Источники загрязнения атмосферы.

2.3. Характеристики пылегазовых загрязнителей воздуха.

2.4. Основные свойства аэрозолей.

2.5. Вредные газы и пары.

2.6. Классификация вод и свойства водных дисперсных систем.

2.7. Классификация промышленных отходов.

2.8. Энергетическое загрязнение окружающей среды.

2.9. Основные процессы инженерной защиты окружающей среды от техногенных загрязнений.

2.10. Методы очистки пылевоздушных выбросов.

2.11. Способы очистки газовых выбросов.

2.12. Классификация способов очистки сточных вод.

2.13. Методы защиты литосферы.

2.14. Методы защиты от энергетических воздействий.

2.15. Принципы интенсификации процессов защиты окружающей среды.

Глава 3. Гидромеханические процессы очистки газовых выбросов и жидкостных сбросов.

- 3.1. Основные закономерности движения и осаждения аэрозолей.
- 3.2. Гравитационное осаждение аэрозолей.
- 3.3. Отстаивание сточных вод.
- 3.4. Инерционное осаждение частиц аэрозолей.
- 3.5. Центробежное осаждение частиц аэрозолей.
- 3.6. Центробежное осаждение примесей из сточных вод.
- 3.7. Фильтрация аэрозолей через пористые материалы.
- 3.8. Фильтрация сточных вод.
- 3.9. Гидромеханическое обезвреживание осадков сточных вод.
- 3.10. Фильтрация осадков сточных вод.
- 3.11. Центробежное фильтрование осадков сточных вод.
- 3.12. Процессы мокрой газоочистки.
- 3.13. Процессы рассеивания выбросов в атмосфере.
- 3.14. Диффузионные процессы рассеивания в атмосфере.
- 3.15. Распространение загрязнений в атмосфере.
- 3.16. Изменение концентрации примесей в атмосфере.
- 3.17. Разбавление примесей в гидросфере.
- 3.18. Разбавление сточных вод при спуске в водоемы.
- Глава 4. Процессы массообмена.
- 4.1. Абсорбция газовых примесей.
- 4.1.1. Растворы газов в жидкостях.
- 4.1.2. Равновесие в процессах абсорбции.
- 4.1.3. Материальный баланс абсорбции.
- 4.1.4. Массоперенос в процессе абсорбции.
- 4.1.5. Кинетические закономерности абсорбции.
- 4.1.6. Схемы абсорбционных процессов.
- 4.1.7. Десорбция и дегазация растворенных примесей.
- 4.2. Адсорбция газовых примесей.
- 4.2.1. Теория адсорбции.
- 4.2.2. Адсорбенты.
- 4.2.3. Механизм процесса адсорбции.
- 4.2.4. Равновесие при адсорбции.
- 4.2.5. Кинетика адсорбции.
- 4.2.6. Жидкостная адсорбция примесей.
- 4.2.7. Десорбция из адсорбентов поглощенных примесей.
- 4.3. Экстракция загрязнений из растворов и твердых тел.
- 4.4. Кристаллизация веществ из растворов.
- Глава 5. Химические процессы защиты окружающей среды.
- 5.1. Каталитические процессы очистки газовых выбросов.
- 5.1.1. Теория катализа.
- 5.1.2. Кинетика реакций гетерогенного катализа.

- 5.2. Химические процессы очистки сточных вод.
 - 5.2.1. Нейтрализация сточных вод.
 - 5.2.2. Окисление загрязнителей сточных вод.
 - 5.2.3. Очистка сточных вод восстановлением.
 - 5.2.4. Химическая очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов.
- 5.3. Дезодорация и химическая дегазация сточных вод.
- Глава 6. Физико-химические процессы защиты окружающей среды.
 - 6.1. Осаждение частиц аэрозолей в электрическом поле.
 - 6.2. Термофорез взвешенных частиц аэрозолей.
 - 6.3. Коагуляция в аэрозолях.
 - 6.4. Физико-химические процессы очистки сточных вод.
 - 6.4.1. Коагуляция и флокуляция загрязнений сточных вод.
 - 6.4.2. Процессы флотационной очистки сточных вод.
 - 6.4.3. Пенная сепарация поверхностно-активных веществ.
 - 6.4.4. Процесс ионного обмена в растворах.
 - 6.4.5. Обратный осмос и ультрафильтрация в растворах сточных вод.
 - 6.4.6. Электрохимические процессы очистки сточных вод.
 - 6.5. Физико-химические методы обработки жидких отходов.
- Глава 7. Биохимические процессы защиты окружающей среды.
 - 7.1. Основные показатели биохимических процессов очистки сточных вод
 - 7.2. Аэробный метод биохимической очистки.
 - 7.3. Механизм биохимического распада органических веществ.
 - 7.4. Кинетика биохимического окисления.
 - 7.5. Анаэробные методы биохимической очистки.
 - 7.6. Обработка осадков сточных вод.
- Глава 8. Тепловые процессы защиты окружающей среды
 - 8.1. Конденсация парообразных примесей.
 - 8.2. Высокотемпературное обезвреживание газов.
 - 8.3. Термические процессы обработки сточных вод.
 - 8.3.1. Концентрирование растворов сточных вод.
 - 8.3.2. Термоокислительное обезвреживание сточных вод.
 - 8.4. Термические процессы обработки отходов.
 - 8.4.1. Термическое обезвреживание минерализованных стоков.
 - 8.4.2. Термическое кондиционирование осадков сточных вод.
 - 8.4.3. Сушка влажных материалов.
 - 8.4.4. Термохимическая обработка твердых отходов.
- Глава 9. Механические процессы защиты литосферы.
 - 9.1. Механическая переработка твердых отходов.
 - 9.2. Обогащение при рекуперации твердых отходов

Глава 10. Процессы защиты окружающей среды
от энергетических воздействий.

10.1. Теоретические основы защиты от энергетических воздействий.

10.2. Защита от механических и акустических колебаний.

10.3. Защита от ионизирующих излучений.

10.4. Защита от электромагнитных полей и излучений.

Заключение

Литература.

Предисловие

Цель курса «Процессы инженерной защиты окружающей среды (теоретические основы)» состоит в получении необходимых знаний об основных методах и закономерностях физико-химических процессов защиты окружающей среды, основах технологий очистки пылегазовых выбросов, жидких сбросов, утилизации и переработки твердых отходов, о физических принципах защиты окружающей среды от энергетических воздействий.

Общими задачами курса «Процессы инженерной защиты окружающей среды (теоретические основы)» являются:

- получение базовых знаний о физико-химических процессах, лежащих в основе очистки отходящих газов, сточных вод и утилизации твердых отходов;
- приобретение практических навыков расчета параметров физико-химических процессов очистки промышленных выбросов в атмосфере и стоков в гидросфере.

Место курса «Процессы инженерной защиты окружающей среды (теоретические основы)» в профессиональной подготовке выпускника связано с созданием необходимой базы для понимания физико-химической сущности технологических процессов защиты окружающей среды.

Предметом изучения этого курса являются механические, физико-химические и физические процессы: осаждения и разделения гетерогенных систем, фильтрования, коагуляции, флокуляции, абсорбции, адсорбции, конденсации, флотации, жидкостной экстракции, ионного обмена, электрохимического окисления и восстановления, электрокоагуляции и электрофлотации, пиролиза, огневого обезвреживания и др.

Курс теоретических основ процессов инженерной защиты окружающей среды состоит из введения и десяти разделов:

Раздел 1. Основные физико-химические закономерности защиты окружающей среды.

Раздел 2. Характеристики загрязнений окружающей среды и основные методы защиты.

Раздел 3. Гидромеханические процессы очистки выбросов и сбросов.

Раздел 4. Процессы массообмена.

Раздел 5. Химические процессы защиты окружающей среды.

Раздел 6. Физико-химические процессы защиты окружающей среды.

Раздел 7. Биохимические процессы защиты окружающей среды.

Раздел 8. Тепловые процессы защиты окружающей среды.

Раздел 9. Механические процессы защиты литосферы.

Раздел 10. Процессы защиты окружающей среды от энергетических воздействий.

В результате изучения этих разделов выясняется место и роль данной дисциплины в системе высшего экологического образования, ее связь с другими дисциплинами, приводятся примеры взаимосвязи защиты окружающей среды и физико-химических дисциплин, классификации основных методов и способов, физико-химической сущности основных процессов защиты окружающей среды, основ технологии природопользования и защиты окружающей среды, характеристик, рациональных областей и примеров применения.

Знание данной дисциплины необходимо для более глубокого усвоения курсов дисциплин «Процессы и аппараты защиты окружающей среды», «Промышленная экология», дисциплин специализации, а также применения знаний дисциплин «Физика», «Химия», «Гидравлика и теплотехника», в основе которых лежат такие явления, как термохимические и фазовые превращения, процессы излучения, горения и ряд других физических и химических явлений.

В результате изучения курса студенты должны знать:

- основные физико-химические законы очистки аэрозолей, коллоидных систем, растворов и сточных вод;
- основные физико-химические процессы, лежащие в основе утилизации твердых промышленных отходов;
- принципы защиты окружающей среды от энергетических воздействий.

Уметь:

- объяснить с научной точки зрения явления, процессы, протекающие при очистке газовых выбросов в атмосфере, сточных вод в гидросфере и твердых отходов в литосфере;
- правильно выбрать метод и способ очистки атмосферы, гидросферы, литосферы при выбросе и сбросе в них промышленных отходов;
- проводить оценку основных параметров физико-химических процессов защиты окружающей среды;
- правильно выбрать метод защиты от энергетических воздействий.

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 по-

требностей 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 инженерная защита окружающей среды (инженерная экология).

Инженерная экология – наука о взаимодействии технических и природных комплексов (природно-технических геосистем) и комплексная научно-техническая дисциплина, изучающая области проектирования, создания и управления ресурсосберегающих технологий, экологически безопасных сооружений и промышленных производств, реализации инженерно-экологических решений по рациональному природопользованию и охраны окружающей среды.

Процессы инженерной защиты окружающей среды - комплексная научно-техническая дисциплина, изучающая теоретические основы создания ресурсосберегающих технологий, экологически безопасных промышленных производств, реализации инженерно-экологических решений по рациональному природопользованию и защите окружающей среды.

С точки зрения современной науки, геофизическая оболочка Земли представляет собой ноосферу - сферу взаимодействия природы и общества, или систему «окружающая природная среда - человек – техника». 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, а чаще отрицательное действие.

Деятельность человека все глубже проникает в биосферу - область активной жизни оболочки Земли, включающей нижнюю часть атмосферы, гидросферу и верхнюю часть литосферы, которые заселены живыми организмами. Толщина этой оболочки (40...50 км) ничтожно мала по сравнению с диаметром Земли, доступна для человеческой деятельности и чрезвычайно ранима. Воздействие человека на биосферу тесно связано со все возрастающими темпами научно-технического прогресса и необходимостью решения возникающих социально-экономических задач.

Геохимическое воздействие человека на природу определяется тремя обстоятельствами:

1) синтезом множества (более миллиона) веществ, отсутствующих в естественных условиях и обладающих качествами, не свойственными природным соединениям;

2) строительством широкой сети газо- и нефтепроводов, шоссейных и железных дорог, что наряду со специализацией производства привело к массовому транспортированию разнообразного сырья из районов добычи в районы переработки, а также к перераспределению и рассеиванию загрязнений. Рассеиванию загрязняющих веществ во многом способствовало и задымление атмосферы выбросами ТЭЦ, металлургических, химических, нефтеперегонных и других заводов, автомобильного и авиационного транспорта;

3) интенсификацией производства сельскохозяйственной продукции, потребовавшей массового применения удобрений, гербицидов и пестицидов, отрицательное побочное воздействие которых на окружающую среду выявилось лишь спустя длительное время.

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 продуманного 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. Известны, например, случаи взрывов легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ), попавших в канализационные коллекторы. Кроме того, сбрасываемые в канализацию тысячи тонн гальванических шламов, содержащих токсичные тяжелые металлы, делают осадок городских станций аэрации в ряде случаев непригодным для использования в качестве удобрения.

В настоящее время по статистическим данным в различных странах образуются токсичные ПО в следующих количествах:

Страна	млн. т/г	кг год/чел.
ФРГ	5-10	80-160
Финляндия	0,4	80-100
Франция	2-17	40-140
Нидерланды	1 2	70-100
Великобрита-	4-7	70-120

ния		
США	57	250-300

В современных условиях общественное воспроизводство требует вовлечения в хозяйственный оборот больших объемов сырья и энергии. В России, например, до 1990 г. по ориентировочным расчетам на каждый рубль произведенного национального дохода расходовалась примерно 1 т природного вещества (воды, минерального сырья, топлива, биомассы, атмосферного кислорода). При этом масса готовой продукции составляла 1-1,5 % массы вещества, поступающего на переработку. Господствующая много лет вера в неисчерпаемость природных ресурсов страны, ошибки в планировании, безответственность и бесконтрольность нанесли и продолжают наносить невосполнимый ущерб окружающей среде.

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, которая в большинстве случаев не может быть реализована в полной мере, но с развитием технического прогресса все больше приближается к идеальной. Более конкретно под безотходной технологической системой следует понимать такое производство, в результате деятельности которого не происходит выбросов в окружающую среду. Безотходное производство представляет совокупность организационно-технических мероприятий, технологических процессов, оборудования, материалов, обеспечивающих максимальное и комплексное использование сырья и позволяющих свести к минимуму отрицательное воздействие отходов на окружающую среду.

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.

В основе подавляющей массы 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 при дроблении, измельчении полезных ископаемых, в различных способах обработки металлов давлением, при сушке и в других аналогичных случаях.

Химические процессы изменяют физические свойства исходного сырья и его химический состав. С их помощью получают металлы, спирты, удобрения, сахара и т.п., которые в чистом виде в сырье не присутствуют. Химические процессы являются основой производства в металлургии, химической промышленности, промышленности строительных материалов, целлюлозно-бумажной промышленности и во множестве других отраслей народного хозяйства.

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 нестехиометрические 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. Физико-химические процессы широко применяются в обогащении полезных ископаемых, металлургии, технологиях основных химических производств, органическом синтезе, энергетике, но особенно в природоохранных технологиях (пыле- и газулавливании, 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.

Глава 1. Основные физико-химические свойства перерабатываемых веществ.

1.1. Агрегатные состояния вещества

В большинстве случаев каждое вещество в зависимости от внешних условий (температуры и давления) может находиться в газообразном, жидком и твердом видах, получивших название «агрегатные состояния». Однако для некоторых веществ не все три агрегатных состояния достижимы. Так, карбонат кальция (известняк) при обычных или близких к ним давлениях окружающей среды не удастся получить ни в жидком, ни в газообразном состоянии, так как он разлагается при нагревании раньше, чем наступает его плавление или испарение. Вместе с тем возможны условия, при которых вещество может находиться одновременно в двух или даже трех агрегатных состояниях. В частности, вода при $0,01^{\circ}\text{C}$ и давлении 4,58 мм ртутного столба находится в равновесном устойчивом состоянии в виде льда, жидкости и водяных паров.

Каждому химическому соединению или простому веществу соответствует одна форма газообразного состояния и одна - жидкого (не считая жидких кристаллов).

В твердом же состоянии одно и то же вещество может иметь две и более формы (модификации), отличающиеся внутренним строением и свойствами. Явление существования нескольких модификаций твердого состояния данного соединения или простого вещества называется *полиморфизмом*.

Сравнительная устойчивость конкретной фазы или модификации зависит от условий, в которых они находятся, в частности от температуры и давления. При их изменении вещество может перейти из одного агрегатного состояния или полиморфной формы в другие.

Переход вещества из жидкого состояния в газообразное называется *парообразованием*. В частном случае, когда парообразование происходит только на поверхности жидкости, процесс называется *испарением*. Обратный переход газа в жидкое состояние есть *сжижение*.

Переход из твердого состояния в газообразное определяется как *возгонка* или *сублимация*. Обратный переход из газообразного состояния в твердое именуется *десублимацией*.

Примерами сублимации являются сушка продуктов, охлаждение «сухим льдом» (твердым диоксидом углерода), который непосредственно переходит в газообразное состояние. Явление десублимации лежит в основе выпадения инея на почву, замерзания стекол в окнах помещений и других природных процессов.

Переход газообразного вещества в жидкое или твердое состояние (сжижение и десублимация) объединяются общим понятием *конденсация пара*. В связи с этим твердое и жидкое рассматриваются как *конденсированное состояние*.

Переход из твердого состояния в жидкое называется *плавлением*, а обратный процесс - *отвердеванием* (или *замерзанием*, если оно имеет место при невысокой температуре). Переход из одной модификации твердого состояния в другую называется *полиморфным превращением* или просто *переходом*.

Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое или полиморфное превращение сопровождаются выделением или поглощением теплоты (парообразования или испарения, сублимации, плавления, полиморфного превращения и т.д.).

По характеру теплового явления (поглощение или выделение тепла) можно судить, в каких температурных условиях то или иное агрегатное состояние и полиморфные формы вещества устойчивее. При более высоких температурах устойчивее те состояния и формы, переход в которые протекает с поглощением тепла, а при более низких - те, переход в которые обусловлен выделением тепла. В рассмотренных выше случаях плавление и испарение сопровождаются поглощением теплоты, поэтому жидкое состояние заметно устойчивее твердого при более высоких температурах, а газообразное состояние устойчивее жидкого при еще более высоких температурах.

1.2. Свойства твердых тел

Обычно вещество называют твердым, если оно сохраняет свои форму и объем. Однако это лишь внешние признаки твердого состояния. Наличие только их не дает возможности четко разграничить твердое и жидкое. По этим признакам, например, аморфные вещества являются твердыми, хотя по внутреннему строению относятся к жидкостям.

Под *твердыми телами* в физике подразумеваются только такие, у которых имеется кристаллическое строение.

Под *кристаллами* понимается элементарная естественно образованная часть тела, которая сохраняет все его физические свойства и размеры которой ограничены гладкими плоскими поверхностями, расположенными под определенными углами. Такие части тела называют *монокристаллами*. Обычно монокристаллы имеют очень маленькие размеры, хотя в отдельных случаях они весьма значительны, как, например, кристаллы горного хрусталя, достигающие величины человеческого роста (сросток крупных кристаллов называют друзой).

Частицы в кристаллах (атомы, молекулы, ионы) образуют *кристаллическую* (пространственную) *решетку*. В кристаллической решетке точки, соответствующие наиболее устойчивому (равновесному) положению частиц, составляют *узлы решетки*. Они имеют правильное расположение, периодически повторяющееся внутри кристалла. Данное расположение частиц в узлах решетки кристаллов называют *дальним порядком*.

Правильное расположение частиц в решетке кристаллов является причиной их *анизотропии*, т.е. неодинаковости свойств кристаллов в различных направлениях.

Многие кристаллы имеют явную анизотропию механических свойств. Например, слюда легко расщепляется на пластинки, каменная соль раскалывается на кубики и т.д. Плоскости, по которым кристаллическое вещество наиболее легко раскалывается, называются *плоскостями спайности*. Известна также анизотропия электрических свойств, теплопроводности и т.п.

Однако в реальных твердых телах всегда имеются отступления от идеально правильного расположения частиц в пространстве, что отклоняет их строение от монокристаллического и нарушает дальний порядок.

Большинство твердых веществ имеет не монокристаллическое, а *поликристаллическое* строение, т.е. состоит из множества очень мелких кристалликов, хаотично расположенных по отношению друг к другу. Поэтому поликристаллические твердые тела в целом являются изотропными, иначе говоря, обладают одинаковыми свойствами по всем направлениям, хотя каждый отдельный кристаллик обладает свойством анизотропии.

Идеальный дальний порядок во внутреннем строении кристаллов на практике тоже никогда не соблюдается. Эти отступления от идеального порядка во внутреннем строении кристаллов называют *дефектами* кристаллической решетки.

Дефекты кристаллической решетки и некоторые другие отклонения, появляющиеся в результате формирования кристалла или последующего механического воздействия на него, называют *дислокацией* кристаллов.

Дефекты кристаллических решеток и дислокации, их характер и концентрация сильно влияют на многие свойства твердых тел, существенно ухудшая, например, их прочность, пластичность, электропроводность и другие характеристики. Многие области современной техники, в особенности микроэлектронной, стали возможны только с развитием технологий получения сверхчистых веществ и разработкой способов выращивания кристаллов с минимальным количеством дефектов и примесей.

Однако многие свойства твердых материалов определяются не столько дефектами кристаллической структуры, сколько характером сил, действующих в ней между частицами.

По характеру сил, действующих между частицами, находящимися в узлах решетки кристалла, различают четыре типичных кристаллических структуры: ионную, атомную, молекулярную и металлическую.

Ионная структура характеризуется наличием *положительных и отрицательных ионов* в узлах решетки. Удерживают ионы в узлах решетки силы взаимного электрического притяжения и отталкивания.

Разноименно заряженные ионы в кристаллической решетке расположены ближе друг к другу, чем одноименно заряженные, поэтому силы притяжения между ними преобладают над силами отталкивания, что обуславливает значительную прочность кристаллов. По этой же причине кристаллы с ионной решеткой имеют сравнительно высокие температуры плавления и малую летучесть.

При плавлении или растворении веществ с ионной кристаллической решеткой ионы, перешедшие в расплав или раствор, становятся свободными носителями зарядов. Поэтому расплавы и растворы являются хорошими проводниками электрического тока.

К веществам с ионной кристаллической решеткой относятся соли неорганических кислот (соляной, серной, азотной, угольной и т.д.), значительная часть оксидов и сульфидов одно-, двухвалентных металлов и многие другие соединения.

Молекулярная кристаллическая структура характеризуется пространственной решеткой, в узлах которой находятся нейтральные *молекулы* вещества. Внутри самих молекул связи являются ковалентными, т.е. насыщенными. Поэтому взаимное притяжение молекул в кристаллической решетке осуществляется слабыми силами *межмолекулярного* взаимодействия (силами Ван-дер-Ваальса). *Ван-дер-Ваальс* первым исследовал их влияние и отразил его в уравнении состояния реальных газов (см. формулу 1.6). Межмолекулярные связи имеют различную природу и определяются, в частности, *ориентационным, индукционным и дисперсионным* эффектами, природу которых мы здесь не рассматриваем.

Поскольку силы межмолекулярного взаимодействия слабы, то твердые вещества с таким типом кристаллической решетки легко разрушаются при механическом воздействии, имеют низкую температуру плавления и значительную летучесть. Простейшие из них, например O_2 , N_2 , CH_4 и т.д., обладают температурами плавления и кипения значительно более низкими, чем комнатные, и в обычных условиях находятся в газообразном или жидком состоянии. Из более сложных веществ кристаллы с межмолекулярной связью характерны прежде всего для органических соединений, например бензола, нафталина.

Металлическая кристаллическая структура отличается наличием в узлах решетки *положительно заряженных ионов* металлов. У металлов все

валентные электроны, т.е. находящиеся на внешних электронных орбитах, очень слабо связаны с атомами. В кристаллах они относительно легко переходят от одного атома к другому. Это означает, что валентные электроны в кристаллической решетке металла обобществлены, коллективизированы сразу многими атомами и практически беспрепятственно могут двигаться между ними. Электронные металлические структуры вследствие их большей подвижности получили название *электронного газа*.

Металлическая связь в отличие от ковалентной, где также имеет место обобществление электронов, не является направленной или насыщенной, сближаясь в этом отношении с ионной связью. Большей частью она бывает весьма прочной, что сообщает большинству металлов существенную твердость, высокие температуры плавления и кипения, малую летучесть. Вместе с тем наличие электронного газа в металле объясняет их высокую электропроводность и теплопроводность.

Наряду с кристаллами, имеющими типичные формы связи, существуют кристаллы с различными переходными и смешанными их формами. Особенно это характерно для веществ, состоящих из трех и более элементов.

Некоторые жидкости обладают большой вязкостью (глицерин, мед и т.д.). Еще большую вязкость имеют смола, вар, жидкое стекло (силикаты натрия и калия). При охлаждении вязкость этих жидкостей настолько возрастает, что молекулы теряют свою подвижность, т.е. время их оседлой жизни становится очень большим. Данные вещества внешне ничем не отличаются от твердых веществ, сохраняют объем и форму. Однако в расположении их молекул присутствует только ближний порядок, но отсутствует дальний порядок. Следовательно, такие вещества по своему внутреннему строению являются жидкостью, но имеют очень большую вязкость.

Твердые вещества, не имеющие кристаллического строения, называются *аморфными*, или *стекловидными*, поскольку типичным их представителем является стекло.

В физике аморфные вещества считают переохлажденными жидкостями, в которых процесс кристаллизации не прошел вследствие их большой вязкости. Однако с течением времени даже в обычных условиях аморфные тела очень медленно могут самопроизвольно переходить в кристаллические, так как стеклообразное состояние по сравнению с кристаллическим является энергетически менее выгодным. Переход из стеклообразного состояния в кристаллическое сопровождается выделением теплоты. Интенсивность его невелика, так как процесс кристаллизации стекол весьма продолжителен.

Более углубленные исследования внутреннего строения стекол, впервые выполненные *А.А.Лебедевым* (1921 г.), показали, что в их структуре

могут находиться микрокристаллические образования, названные *кристаллитами*.

Кристаллиты не являются просто очень маленькими кристаллами. Во внутренней части они имеют сравнительно нормальную кристаллическую решетку, но по мере приближения к периферии их кристаллическое строение все более и более нарушается. Внешний слой кристаллитов обладает уже аморфной структурой.

При охлаждении аморфные вещества постепенно густеют, а при нагревании постепенно приобретают ползучесть. Обнаружить резкую границу между твердым и жидким состоянием, например, по температурам или теплотам плавления, у аморфных тел невозможно.

Следует отметить, что некоторые вещества, например сера, кварц, металлургические шлаки, встречаются и в кристаллическом, и в аморфном состояниях. Более того, при очень быстром охлаждении жидкости многие вещества, обычно имеющие кристаллическое строение, могут быть переведены в аморфное состояние. Таким способом получают даже аморфные металлы. И напротив, очень медленное охлаждение жидкости (расплава) приводит к получению вместо обычно образующейся аморфной формы некоторых веществ кристаллической структуры (металлургические шлаки). Способность одного и того же вещества в зависимости от условий нагрева/охлаждения находиться в аморфном или кристаллическом состоянии широко используется в современной технологии, так как ряд свойств их при этом может существенно отличаться. Так, закристаллизованное стекло замутнено, а шлаки и цементы с аморфным строением образуют более прочные структуры при их взаимодействии с водой в качестве компонентов вяжущих веществ.

1.3. Объединенный газовый закон

Характерной особенностью газообразного состояния является то, что практически отсутствуют силы взаимного притяжения между молекулами вещества, и они не способны удерживаться друг возле друга. Поэтому газы могут неограниченно расширяться, занимая весь предоставленный им объем. В технологических процессах объем и форма газообразного тела идентичны объему и форме технологического пространства, в котором он находится (сосуд, автоклав, цилиндр поршня, внутреннее пространство плавильной печи и т.д.). Незначительность сил молекулярного взаимодействия между частицами газа позволяет ввести понятие «идеальный газ».

Идеальный газ - это такой гипотетический газ, молекулы которого не взаимодействуют друг с другом и занимают нулевой объем. Соотношения между давлением, объемом и температурой газов устанавливают законы

идеальных газов: объединенный газовый закон, законы для изобарического, изохорического и изотермического процессов.

Реальные газы обычно хорошо подчиняются законам идеальных газов при давлениях, менее или несущественно превышающих атмосферное, и при температурах близких к температуре окружающей среды или более высоких. Поэтому законы идеальных газов находят широкое применение в природопользовании, в частности при расчетах количества, состава газов, выделяющихся при горении, и в других технологических процессах, сопровождаемых их образованием.

Объединенный газовый закон, или *уравнение состояния идеального газа*, устанавливает соотношение между тремя основными термодинамическими параметрами газа: давлением p , объемом v и абсолютной температурой T (при произвольном числе n молей вещества)

$$p \cdot v = n R T, \quad (1.1)$$

где R - коэффициент пропорциональности, или универсальная газовая постоянная.

Уравнение (1.1) известно как *уравнение Клапейрона – Менделеева*.

Отнеся уравнение (1.1) к одному молю ($n = 1$) и обозначив объем этого моля через V , получим:

$$p \cdot v = R T. \quad (1.2)$$

Известно, что мольный объем всех газов одинаков и равен 22,4 л (под молем вещества понимается число граммов, численно равное относительной молекулярной массе вещества). В технике используют также понятие килограмм-моля, объем которого равен 22,4 м³. Величина универсальной газовой постоянной, в зависимости от размерности выбранных единиц измерения давления и температуры, равна 8,31 Дж/(моль·К); 8,31 кДж/(кмоль·К); 1,987 кал/(моль·К); 0,082 л·атм/(моль·К) и т.д.

Частным случаем уравнения состояния идеального газа являются законы, описывающие его поведение в условиях, когда один из термодинамических параметров остается постоянным, т.е. имеет место *изопроцесс* (изос - равный, одинаковый). Различают изохорический ($V = \text{const}$), изобарический ($p = \text{const}$) и изотермический ($T = \text{const.}$) процессы.

Изохорический процесс подчиняется закону французского физика Шарля (1787 г.) - для данной массы газа при постоянном объеме давление газа прямо пропорционально его абсолютной температуре:

$$p_1/p_2 = T_1/T_2. \quad (1.3)$$

Изобарический процесс подчиняется закону французского физика Гей-Люссака (1802 г.) - для данной массы газа при постоянном давлении объем газа прямо пропорционален его абсолютной температуре:

$$V_1/V_2 = T_1/T_2. \quad (1.4)$$

Изотермический процесс в газе впервые был изучен английским ученым Р.Бойлем (1606 г.) и несколько позднее независимо от него французским ученым Э.Мариоттом. Открытый ими *закон Бойля - Мариотта* гласит: произведение давления данной массы газа на его объем постоянно, если температура газа не меняется:

$$p \cdot V = \text{const.} \quad (1.5)$$

Из реальных газов ближе всего по свойствам к идеальному газу водород, гелий, неон, т.е. газы с наиболее низкой критической температурой, составляющей $-240 \dots -268^\circ\text{C}$. Довольно хорошо законы идеальных газов описывают поведение в обычных условиях таких газов, как азот, кислород, аргон, оксид углерода, метан, критическая температура которых составляет $(-82 \dots -147)^\circ\text{C}$. Для газов этих групп даже при повышении давления до 5 МПа отклонения величины p от значений, получающихся по уравнению состояния идеального газа, не превышают 5%. Для легко конденсируемых газов (диоксид углерода, диоксид серы, хлор) с положительными критическими температурами $(31 \dots 158)^\circ\text{C}$ величины соответствующих отклонений достигают 2...3% уже при атмосферном давлении.

Критической температурой называют такую, выше которой ни при каком давлении не происходит конденсации газа в жидкость, т.е. не могут быть получены два агрегатных состояния - жидкое и парообразное. При критической температуре поверхностное натяжение жидкости становится равным нулю, т.е. исчезает поверхность раздела фаз жидкое – газ.

Отклонение поведения реальных газов от законов идеальных газов объясняется тем, что при высоких давлениях молекулы реального газа сближаются настолько, что между ними возникают заметные силы притяжения. Существенное влияние начинает оказывать и собственный объем молекул. Сказанное относится и к реальным газам при низких температурах.

Для описания поведения реальных газов было разработано и предложено несколько уравнений, более точно описывающих их состояние, чем законы идеальных газов. Одним из наиболее известных является *уравнение Ван-дер-Ваальса*. В его основе лежит уравнение состояния идеальных газов, в которое введены поправки на собственный объем молекул b и на их взаимное притяжение (a/V) .

Для одного моля вещества это уравнение записывают следующим образом:

$$(p + a/V^2)(V - b) = R \cdot T. \quad (1.6)$$

Величины a , b принимают постоянными. Значения их для различных газов приводятся в справочниках.

1.4. Основные понятия и законы термодинамики

Термодинамика - один из важнейших разделов физики и физической химии, предметом изучения которого являются:

а) основные соотношения, позволяющие рассчитать количество выделенного или поглощенного тепла в физических и химических превращениях и совершаемую при этом работу;

б) выявление возможного самопроизвольного течения процессов в определенном направлении, их равновесие.

К этому следует добавить, что термодинамика исследует также переходы энергии из одной формы в другую. Термодинамика построена на двух основных законах, называемых первым и вторым началами, и на постулате Планка, который часто рассматривают как третий закон термодинамики.

Общая характеристика термодинамического метода сводится к следующему.

Термодинамика базируется на небольшом числе крупных логических обобщений научной и практической деятельности людей. Ни один из ныне известных фактов не противоречит этим обобщениям. На их основе, используя богатый физико-математический аппарат, выводят ряд отдельных законов и физико-химических соотношений, пригодных для решения более частных и многочисленных физико-химических задач. Таким образом, термодинамика покоится на методе дедуктивного мышления (от общего - к частному).

Термодинамика не использует молекулярно-кинетических представлений, ее не интересует механизм процесса; она действует по принципу «черного ящика», когда исследуются только начальное и конечное состояния системы. В этом смысле термодинамика в высшей степени абстрактна.

Термодинамика в классической форме дает ответ лишь о направлении протекания процессов, условиях равновесия системы, ничего не сообщая о скорости процесса, времени достижения равновесия.

Термодинамика приложима только к системе с достаточно большим числом атомов или молекул, для которой действительны статистические законы. Однако ее нельзя применять к Вселенной, ибо термодинамика создана на основании обобщения опытных данных для закрытых систем и только для них безоговорочно справедлива.

Возникновение термодинамики как самостоятельной дисциплины относится к середине прошлого века, хотя некоторые ее закономерности (закон Гесса, принцип Карно) были установлены значительно раньше. Развитие различных прикладных направлений термодинамики постепенно привело, к их превращению в самостоятельные разделы, из которых можно

выделить общую, техническую и химическую термодинамику. В курсе технолого-экологических основ природопользования в большей степени, чем остальное, востребуется обычно знание химической термодинамики.

Предметом химической термодинамики служит термодинамическое рассмотрение явлений, относящихся к области химии.

Представление о сути термодинамического метода позволяет экологу любого профиля осознать его богатые возможности и более обоснованно оценивать разработанные с его применением и предлагаемые к применению технолого-экологические решения.

Одно из основных понятий термодинамики связано с определением «системы». *Система* - тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и мысленно обособляемых от окружающей среды. Границы системы можно выбирать произвольно, в том числе физические поверхности раздела. Границы очерчивают так, чтобы исследуемая термодинамическая задача решалась правильно и наиболее легко.

По степени однородности свойств системы делят на гомогенные и гетерогенные. В последнем случае они включают несколько фаз.

По степени взаимодействия с окружающей средой различают системы изолированные и неизолированные, закрытые и открытые.

Изолированные системы - это системы, имеющие постоянный объем, через границы которых не происходит обмена веществом или энергией с окружающей средой. В противном случае мы имеем дело с неизолированной системой.

Закрытые *системы* не обмениваются веществом с другими системами. Их взаимодействие с ними ограничивается только передачей теплоты и работы.

Предметом термодинамического изучения являются только закрытые системы.

Состояние системы определяется ее *свойствами (термодинамическими параметрами)*. Свойства системы зависят только от ее начального и конечного состояния и не зависят от пути перехода из одного состояния в другое. Различают интенсивные и экстенсивные свойства.

Экстенсивные свойства пропорциональны количеству вещества. К их числу относятся масса и объем системы. Если к веществу массой 1 кг или объемом 1 л добавить еще такую же массу и объем, то масса и объем объединенной системы составят 2 кг и 2 л. Другими словами, экстенсивные свойства системы являются *аддитивными*, т.е. суммирующимися.

Интенсивные свойства не зависят от количества вещества, не аддитивны. К ним относятся температура, давление, плотность. Исходя из понятия аддитивности, можно представить, что, какое бы неограниченно большое число источников тепла с температурой, например, 100°C ни бы-

ло составлено рядом и ни соединено тем или иным способом, температура системы не будет отличаться от 100°C.

Наиболее важными и часто используемыми свойствами системы являются давление, объем, температура и состав.

Переход системы из одного состояния в другое называют *процессом*. Если при его проведении изменяется состав, то такой процесс именуют *химической реакцией*.

К весьма важным в термодинамике относятся понятия теплоты и работы. Они не являются функциями состояния и проявляются только при проведении процесса, служат *формами передачи энергии* (общей меры всех видов движения) от системы к окружающей среде и обратно. Не будучи функцией состояния, работа и теплота зависят от пути проведения процесса. В соответствии с современными термодинамическими представлениями работа есть упорядоченная форма передачи энергии, а теплота является неупорядоченной формой ее передачи.

Одним из наиболее фундаментальных термодинамических понятий является *внутренняя энергия* U . Она относится к параметрам состояния и в физическом смысле характеризует общий запас энергии системы, включая энергию: поступательного и вращательного движения молекул; внутримолекулярного колебательного движения атомов и атомных групп, составляющих молекулы; вращения электронов в атоме; ядер атомов и т.д., но без учета кинетической энергии тела в целом и его потенциальной энергии положения. Термодинамика еще не умеет определять абсолютную величину внутренней энергии системы, но может измерять изменение внутренней энергии ΔU в том или ином процессе. Этого достаточно для успешного применения понятия внутренней энергии. Изменение внутренней энергии является термодинамическим параметром системы. Величина ΔU принимается положительной, если в рассматриваемом процессе она возрастает.

Первый закон термодинамики устанавливает связь между количеством получаемой или выделяемой теплоты, количеством произведенной или полученной работы и изменением внутренней энергии системы при проведении термодинамического процесса.

Во всех случаях в закрытой термодинамической системе отношение поглощенного тепла Q к совершенной работе A есть величина постоянная ($Q/A = \text{const}$). Это отношение не зависит от свойств системы и пути ее перехода из одного состояния в другое, т.е. является термодинамическим параметром, и составляет 427 кгм/ккал. При измерении Q и A в одинаковых единицах $Q/A = 1$, в том числе и в круговом процессе.

Таким образом, во всяком круговом процессе работа, совершенная системой, точно равна поглощенной ею теплоте. Следовательно, если в круговом процессе тепло не поглощается, то не производится и работа. Из

сказанного вытекает одна из наиболее ярких формулировок первого закона термодинамики: *вечный двигатель первого рода невозможен*.

Имеются и другие, равноценные, формулировки первого закона. Одна из них - формулировка закона сохранения энергии: если в каком-либо процессе энергия одного вида исчезает, то вместо нее в строго эквивалентном количестве появляется энергия другого вида.

Математическое выражение первого закона термодинамики может быть дано в различных формах. Наиболее общая:

$$\Delta U = Q - A. \quad (1.7)$$

Иными словами, в любом процессе приращение внутренней энергии какой-либо системы равно сообщаемой системе теплоте за минусом работы, совершаемой системой.

Для процессов, связанных с бесконечно малыми изменениями, уравнение (1.7) принимает вид

$$dU = \delta Q - \delta A, \quad (1.8)$$

где dU - полный дифференциал внутренней энергии системы; δQ и δA - бесконечно малые количества теплоты и работы.

Уравнение (1.8) является базовым. Из него выводится множество формул, связывающих различные переходы одного вида энергии в другой, определяющих зависимости тепловых эффектов реакции и теплоемкостей от температуры, от пути перемещения системы из одного состояния в другое или позволяющих вычислить работу в том или ином термодинамическом процессе (изохорном, изобарном, изотермном, адиабатном).

Второй закон термодинамики показывает, в каком направлении в заданных условиях (температура, давление, концентрация и т.д.) может протекать самопроизвольно, т.е. без затраты работы извне, тот или иной процесс. Во-вторых, закон определяет предел возможного самопроизвольного течения процессов, т.е. его равновесное в данных условиях состояние.

Для различных термодинамических процессов существуют свои критерии, характеризующие направление и предел их протекания.

В общем случае самопроизвольное развитие взаимодействия между различными частями системы возможно только в направлении выравнивания интенсивных свойств (температуры, давления, электрического потенциала и др.) всех ее частей. Достижение этого состояния является пределом самопроизвольного течения процесса, условием равновесия.

Для изолированных систем критерием, определяющим самопроизвольное течение процесса, служит термодинамический параметр, получивший название *энтропии* S . В этих системах при протекании необратимых процессов энтропия возрастает и достигает максимальных значений при равновесии процесса:

$$S_2 - S_1 > 0. \quad (1.9)$$

В курсах термодинамики показывается, что энтропия является мерой беспорядка в изолированной системе, мерой ее термодинамической вероятности, возрастающей в самопроизвольном процессе.

В неизолированных системах о направлении процесса судят по изменению *термодинамических потенциалов*, также являющихся функциями состояния.

Так, для процессов, протекающих при постоянных температуре и давлении, направление и предел самопроизвольного протекания процесса определяются с помощью *изобарно-изотермического потенциала* (сокращенно - *изобарного потенциала*) или, как принято в современной физической химии, *энергии Гиббса G*:

$$\Delta G \leq 0. \quad (1.10)$$

Другими словами, в системе с постоянными температурой и давлением самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождаемые уменьшением *G*, а условием равновесия служит достижение некоторого минимального для данных условий значения этой функции. Реакции, которые сопровождались бы увеличением *G*, как самопроизвольные в принципе невозможны.

Для термодинамических процессов, протекающих при постоянной температуре и объеме, роль аналогичную энергии Гиббса выполняет *энергия Гельмгольца*, или *изохорно-изотермический потенциал* (*изохорный потенциал*).

Второй закон термодинамики указывает направление возможного процесса, но ничего не сообщает о его скорости. Между тем термодинамически неустойчивые (*метастабильные*) системы могут существовать неограниченно долгое время.

Основной смысл третьего закона сводится к утверждению, что при абсолютном нуле температуры энтропия правильно образованного кристалла любого соединения в чистом состоянии равна нулю. При любом другом состоянии вещества его энтропия больше нуля.

1.5. Смачивание и капиллярные явления

Жидкости - это вещества, которые сохраняют свой объем, но не имеют постоянной формы, принимая форму сосуда, в котором находятся.

Сохранение объема жидкости показывает, что между ее молекулами действуют силы притяжения, а расстояние между молекулами меньше радиуса молекулярного взаимодействия. Иными словами, в объеме, размеры которого меньше радиуса действия сил молекулярного взаимодействия, наблюдается упорядоченное, расположение молекул жидкости. Однако в объеме с размерами больше радиуса взаимодействия сил молекулярного

притяжения доминируют силы броуновского движения молекул, что приводит к их хаотическому перемещению. Таким образом, все пространство, занятое жидкостью, состоит как бы из множества зародышей кристаллов, которые, однако, неустойчивы, распадаются в одном месте, но снова возникают в другом. В этом смысле говорят, что в жидкости существует *ближний порядок*. По своим свойствам жидкости занимают промежуточное положение между газами и твердыми телами.

Из явлений, связанных со свойствами жидкости, наиболее часто в технологических процессах имеют дело со смачиванием и капиллярными явлениями.

При контакте различных веществ с жидкостями наблюдаются различной степени силовые и физико-химические взаимодействия. Например, при опускании и вынимании стеклянной палочки в ртуть и в воду оказывается, что молекулы ртути притягиваются друг к другу сильнее, чем к молекулам стекла, а молекулы воды притягиваются друг к другу слабее, чем к молекулам стекла. Если молекулы жидкости притягиваются друг к другу слабее, чем к молекулам твердого вещества, то жидкость называют *смачивающей* это вещество. Если молекулы жидкости притягиваются друг к другу сильнее, чем к молекулам твердого вещества, то жидкость называют *не смачивающей* это вещество.

В целом при контакте жидкости с поверхностью твердого тела можно выделить два предельных случая: поверхность твердого тела горизонтальна, и поверхность твердого тела вертикальна.

Рассмотрим вариант с горизонтальной поверхностью.

При нанесении капли на твердую горизонтальную поверхность в атмосфере воздуха возникает периметр соприкосновения капли с поверхностью (периметр смачивания), в каждой точке которого сходятся силы поверхностного натяжения на границе твердое тело - газ, твердое тело - жидкость и жидкость - газ. Силы поверхностного натяжения действуют вдоль поверхности. Произвольная точка периметра смачивания станет точкой приложения трех указанных сил (рис. 1.1). При этом сила поверхностного натяжения $\sigma_{тг}$, действующая на границе раздела твердое тело - газ, может быть больше, равна или меньше силы поверхностного натяжения (более строго - межфазного натяжения) $\sigma_{тж}$ на границе твердое - жидкое. В случае, когда $\sigma_{тж}$ меньше, чем $\sigma_{тг}$, система, продвигаясь к состоянию с минимумом свободной энергии, будет стремиться заменить поверхность с большим энергетическим потенциалом $\sigma_{тг}$ на поверхность раздела фаз с меньшим энергетическим потенциалом $\sigma_{тж}$, т.е. капля начнет растекаться по твердой поверхности, смачивать ее (рис.1.1,а). Противоположная картина сложится, если $\sigma_{тг}$ меньше $\sigma_{тж}$ (рис. 1.1,б).

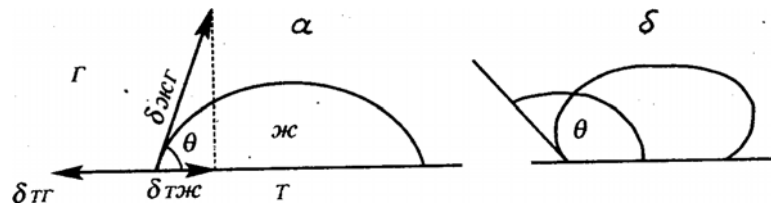


Рис. 1.1. Краевые углы для смачивающей (а) и несмачивающей (б) жидкостей

При достижении равновесия получим соотношение, называемое уравнением Юнга:

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cos \theta, \quad (1.11)$$

где θ - угол смачивания, образуемый каплей на поверхности твердого тела (измеряется со стороны жидкости).

Из рис. 1.1 следует, что при $\theta < 90^\circ$ жидкость смачивает, а при $\theta > 90^\circ$ не смачивает поверхность твердого тела (подложку). При полном смачивании $\cos \theta = 1$, и жидкость растекается по поверхности твердого тела. Получить на поверхности тела каплю при полном смачивании нельзя. Полное несмачивание, т.е. краевой угол равный 180° , практически не встречается, так как между жидкостью и твердым телом всегда действуют силы притяжения. Однако теоретически капля жидкости на горизонтальной поверхности твердого тела в этом случае должна иметь форму шара.

Значения краевого угла, образуемого водой на поверхности различных твердых тел, в воздушной атмосфере равны: кварц и кальцит – 0° , маляхит – 17° , пирит – $(26...33)^\circ$, графит – $(55...60)^\circ$, тальк – 69° , сера – 78° , парафин – 106° .

При вертикальном расположении твердой поверхности краевой угол θ также сохраняется (рис. 1.2). В варианте смачивания жидкость у краев сосуда, в который она налита, приподнимется, а при несмачивании - опустится. В узких трубках искривится вся свободная поверхность жидкости. При круглом сечении трубки эта поверхность представляет собой часть поверхности сферы, которая называется *мениском*. У смачивающей жидкости образуется вогнутый мениск, а у несмачивающей - выпуклый.

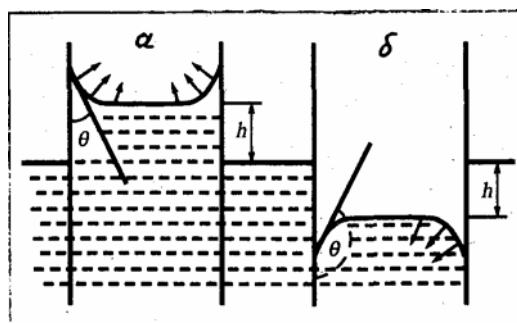


Рис. 1.2. Форма поверхности смачивающей (а) и несмачивающей (б) жидкостей и капиллярные явления в трубках

Так как площадь изогнутой поверхности мениска больше, чем площадь внутреннего сечения трубки, то жидкость, стремясь к минимуму энергии, под действием молекулярных сил будет пытаться создать плоскую поверхность. Возникает дополнительное давление P . При смачивании (вогнутый мениск) оно направлено от жидкости, а при несмачивании (выпуклый мениск) - внутрь жидкости. Величина этого давления определена французским ученым *П.Лапласом* и потому его часто называют *лапласовским*.

При погружении узкой трубки в смачивающую жидкость лапласовское давление поднимает последнюю над ее уровнем в широком сосуде с плоским мениском. При несмачивающей жидкости имеет место противоположная картина (см. рис. 1.2). Явления, обусловленные втягиванием или выталкиванием жидкости в капиллярах (трубки, диаметр которых соизмерим с диаметром волоса), называются *капиллярными явлениями*.

Равновесная высота h подъема (опускания) жидкости в капилляре с радиусом r определяется по формуле

$$h = 2\sigma \cos\theta / (\rho \cdot g \cdot r), \quad (1.12)$$

где σ - поверхностное натяжение жидкости; ρ - плотность жидкости; g - ускорение свободного падения.

Можно показать, что силы лапласовского давления не только поднимают и опускают жидкость в тонких капиллярах, но и стремятся притянуть (смачивающая жидкость) или оттолкнуть (несмачивающая жидкость) твердые поверхности, в контакте с которыми находятся (частицы круглой формы, параллельные пластины и т.д.).

Явления смачивания и капиллярные явления играют большую роль в природе. По капиллярам растений поднимается влага из почвы, достигая всех его частей вплоть до вершины. По капиллярам почвы влага поднимается на ее поверхность, где испаряется, а земля иссушается.

В технике смачивание и капиллярные явления в ряде случаев также играют определяющую роль, например при сушке капиллярно-пористых тел (древесина, бетон, другие строительные материалы), при окомковании мелких руд и концентратов (капиллярные силы обеспечивают получение окатышей), при обогащении полезных ископаемых, где ряд методов основан на различиях в смачиваемости компонентов руд, в процессах пропитки жидкостями различных твердых фаз, в частности огнеупоров - расплавами металлов и шлаков и т.д.

1.6. Коллоидные системы

Коллоидные системы представляют частный случай дисперсий, в которых поверхностные свойства вещества, отличающиеся от свойств в объеме, играют значительную роль. Сильное развитие поверхности (количественное изменение) приводит в данном случае к появлению новых качеств, новых свойств, присущих только коллоидам. Эти свойства позволяют рассматривать коллоидные системы как особое состояние вещества (качественное изменение), характеризующееся, в частности, сильным развитием адсорбционных процессов.

Дисперсные системы - это такие системы, в которых одно вещество распределено в среде другого в виде очень мелких частиц. Они состоят из двух или большего числа фаз, т.е. являются гетерогенными. Распределяемое вещество называют *дисперсной фазой*, а вещество, в котором распределяется дисперсная фаза, - *дисперсионной средой*. Частицы дисперсной фазы составляют самостоятельную фазу, обладающую некоторой поверхностью, отделяющей ее от дисперсионной среды. Разделение коллоидной системы на дисперсную фазу и дисперсионную среду достаточно условно. Обычно придерживаются правила, что дисперсионной среды должно быть больше, чем дисперсной фазы.

Размер частиц коллоидной фазы лежит в пределах $10^{-7} \dots 10^{-5}$ см. Верхний их предел ограничен тем, что за ним идут уже обычные молекулярные растворы, размеры отдельных молекул которых имеют порядок 10^{-8} см. Нижний предел обусловлен тем, что при больших чем 10^{-5} см размерах коллоидные системы теряют одно из основных своих качеств - способность к тепловому (броуновскому) движению частиц дисперсной фазы в газообразной и жидкой дисперсионных средах. В связи со столь малыми размерами дисперсной фазы коллоидные системы часто называют *ультрамикрогетерогенными системами*, а также *коллоидными растворами*.

Близки к коллоидным по свойствам и более грубые системы (размеры частиц $10^{-4} \dots 10^{-3}$ см), называемые *микрогетерогенными*.

В указанном диапазоне размеров коллоидные частицы *полидисперсны*, т.е. существенно различаются. *Монодисперсные*, можно получить только искусственно, пользуясь специальными приемами.

В целом по размерам частиц коллоидные и микрогетерогенные системы занимают промежуточное положение между молекулярно-дисперсными системами (растворами) и системами с более крупными (*грубодисперсными*) частицами.

Коллоидные системы весьма многообразны, отличаются по составу дисперсной фазы и дисперсионной среды, размерам, свойствам, что затрудняет их единую классификацию. Наиболее признанной является клас-

сификация коллоидных систем в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды, разработанная *В.О. Оствальдом*. Она исходит из того, что каждая из фаз коллоидной системы может существовать в любом из трех агрегатных состояний (твердом, жидком или газообразном), т.е. теоретически возможны девять комбинаций дисперсной фазы и дисперсионной среды. Практически реализуются только восемь из них, так как газы в обычных условиях растворимы друг в друге неограниченно и образуют гомогенную систему. В науке и технике каждая из возможных комбинаций дисперсной фазы и дисперсионной среды получила свое название (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Система	Название системы
Жидкость	Газ	Ж-Г	Туманы
Твердое тело	То же	Т-Г	Дым, пыли
Газ	Жидкость	Г-Ж	Пены, газовые эмульсии
Жидкость	То же	Ж-Ж	Эмульсии
Твердое тело	То же	Т-Ж	Коллоидные растворы, суспензии
Газ	Твердое тело	Г-Т	Твердые пены, пористые тела
Жидкость	То же	Ж-Т	Твердые эмульсии
Твердое тело	То же	Т-Т	Твердые золи, сплавы

В коллоидной химии все системы, отвечающие коллоидной степени дисперсности, называют золями. Золи с газовой дисперсионной средой известны как аэрозоли (системы Ж-Г и Т-Г), а с жидкой - как лиозоли или гидрозоли, если дисперсионная среда представлена водой. Дисперсность аэрозолей большей частью ниже коллоидной, поэтому их правильнее было бы именовать аэродисперсными системами. По крупности аэрозоли с твердой дисперсной фазой разделяют на думы с частицами $10^{-7} \dots 10^{-3}$ см и на пыли, размер частиц которых обычно больше 10^{-3} см. Туманы, т.е. аэрозоли с жидкой дисперсной фазой, как правило, содержат довольно крупные капельки размером $10^{-5} \dots 10^{-3}$ см. Аэрозоли могут иметь самую разнообразную форму: игольчатую, пластинчатую, звездообразную и, конечно, ка-

пельную. Их плотность из-за рыхлости значительно меньше плотности крупных частиц веществ, из которых они состоят. В частности, плотность дымовых частиц даже тяжелых металлов (золота, серебра, ртути) равна $0,07...0,64 \text{ г/см}^3$ против плотности крупных частиц, составляющей в этом случае $10,5...19,5 \text{ г/см}^3$. К аэрозолям по своим свойствам примыкают порошки, которые можно рассматривать как аэрозоли со скоагулировавшей твердой дисперсной фазой, образовавшей осадок (аэрогель). К порошкам, например, относятся широко применяемые в технике и пищевой промышленности сажа ($0,03...0,6 \text{ мкм}$), титановые белила ($0,2...0,7 \text{ мкм}$), пигмент оксида железа ($0,3...1,5 \text{ мкм}$), крахмал ($6...150 \text{ мкм}$), мука пшеничная высшего сорта ($50...200 \text{ мкм}$). Большая часть порошков имеет частицы с размерами, превышающими коллоидные. Твердые эмульсии встречаются редко. Примером их служит так называемый черный фосфор, получаемый диспергированием металлической ртути в расплавленном фосфоре. Важным свойством коллоидных систем являются характер и интенсивность взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой. Многие основные свойства коллоидных систем в немалой степени определяются этим обстоятельством. Особенно сильно взаимодействие может быть выражено в системах с жидкой дисперсионной средой.

Коллоидные системы вследствие их большой удельной поверхности термодинамически неравновесны и в принципе агрегативно неустойчивы. Именно поэтому проблема их устойчивости является центральной в коллоидной химии. Тем не менее, хотя часть коллоидных систем с трудом можно получить и существуют они лишь секунды, некоторые из них (золи йодистого серебра и сернистого мышьяка) могут сохраняться годами. Существуют два рода процессов, приводящих к разрушению коллоидных систем и способных протекать самопроизвольно: седиментация и коагуляция.

Седиментация заключается в том, что частицы дисперсной фазы, отличаясь по плотности от дисперсионной среды, выделяются из нее за счет оседания или всплывания в ней.

Коагуляция (свертывание) состоит в укрупнении (агрегации) частиц дисперсной фазы в результате их слипания или слияния. С процессами седиментации и коагуляции тесно связаны понятия кинетической и агрегативной устойчивости коллоидных систем.

Кинетическая устойчивость обусловлена тем, что в коллоидной системе седиментации противостоит тепловое (броуновское) движение частиц дисперсной фазы. Благодаря этому частицы сохраняются во взвешенном состоянии даже при значительном различии плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Агрегативная устойчивость заключается в способности коллоидной системы сохранять свою дисперсность. Агрегативная устойчивость (в отношении коагуляции) обусловлена наличием у частиц дисперсной фазы электрических зарядов одного знака и сольватной (гидратной) оболочки. Причина приобретения частицами заряда состоит в преимущественной адсорбции частицами дисперсной фазы ионов дисперсионной среды. Очевидно, что наличие одноименных зарядов на частицах дисперсной фазы препятствует их слипанию. Агрегативную устойчивость коллоидных систем может повысить также структурно-механический фактор стабилизации.

Скорость коагуляции зависит от ряда физических факторов: старения системы, концентрации дисперсной фазы, температуры, механического воздействия, света и т.д. Однако наиболее важное теоретическое и практическое значение имеет фактор коагу

Основными силами, удерживающими частицы в коагуляционной структуре, являются *силы Ван-дер-Ваальса*.

Флокуляцию можно рассматривать как связнодисперсное состояние неполностью астабилизированных растворов высокомолекулярных веществ. В этом случае мельчайшие капельки эмульсий типа «масло в воде» не обладают достаточной агрегативной устойчивостью и в то же время неспособны к *коалесценции* (слиянию). Но они могут соединяться друг с другом, образуя флокулы (рыхлые осадки).

Коллоидные системы чрезвычайно разнообразны. Они весьма распространены в природе и широко используются во многих производствах. Ряд видов промышленной продукции относится к коллоидным или несколько более грубодисперсным системам.

Коллоидные частицы, отличаясь максимально развитой поверхностью и вместе с тем максимальным энергетическим пересыщением, являются наиболее активными катализаторами (коллоидные платина, палладий, иридий, осмий, порошки железа). Коллоидные катализаторы по активности во много раз превышают гетерогенные катализаторы и активны уже при комнатной температуре.

Вспомогательные операции ряда производств, в том числе связанных с защитой окружающей среды от промышленных выбросов, также во многих случаях основаны на коллоидных процессах. Сюда относится выделение воды из нефти на нефтеперерабатывающих заводах, разрушение эмульсий, образующихся в химических производствах при промывке того или иного жидкого продукта водой. Типичными примерами коллоидных процессов служат водо- и газоочистка. Водоочистка сводится к коагуляции взвешенных в воде мельчайших частиц электролитами или к извлечению из воды адсорбцией ненужных примесей. Газоочистка в электрофильтрах

основана на дестабилизации и оседании мельчайших заряженных жидких или твердых частиц на электроде с противоположным зарядом.

1.7. Поверхностные явления

В основе смачиваемости, капиллярности, гетерогенного катализа лежат те или иные свойства поверхности, отличные от объемных свойств тела. Отличие обусловлено тем, что молекулы внутри фазы испытывают в среднем одинаковое притяжение со всех сторон, молекулы же поверхностного слоя подвергаются неравному притяжению со стороны внутренних слоев вещества и со стороны окружающей среды. Так, на границе раздела «жидкость – воздух» молекулы жидкости, находящиеся в поверхностном слое, испытывают большее притяжение со стороны соседних молекул внутренних слоев жидкости, чем со стороны молекул газа. Это обуславливает избыток свободной (нескомпенсированной) энергии в поверхностном слое жидкости. Очевидно, что подобное наблюдается и на поверхности твердой фазы. В этих и аналогичных случаях наличие избытка энергии в поверхностном слое определяет в конечном счете основные особенности последнего.

Если поверхность сравнительно невелика, то ее влияние проявляется слабо. Однако по мере увеличения поверхности, например, при измельчении вещества, влияние поверхностных свойств проявляется все сильнее (в степени пропорциональной квадрату уменьшения линейных размеров частиц). Поверхность некоторых веществ (адсорбентов, катализаторов) может достигать нескольких сотен квадратных метров на один грамм их массы.

Из поверхностных явлений наибольшее практическое значение имеют поверхностное натяжение и адсорбция.

Для увеличения поверхности конденсированных веществ требуется разорвать связи, существующие между их частицами, т.е. произвести определенную работу. Величина этой работы, отнесенная к единице площади, получила название *поверхностного натяжения*. Единицей его измерения является Дж/м². Избыток поверхностной энергии (поверхностное натяжение) приводит к тому, что возникают силы, стремящиеся сократить поверхность, чтобы минимизировать ее энергетический уровень. Они направлены по касательной к поверхности и имеют размерность Н/м, вытекающую из размерности работы 1 Дж/м² по образованию свободной поверхности с учетом того, что 1 Дж = 1 Н·м.

Поверхностное натяжение различных веществ неодинаково. Для жидкостей, в частности для ряда водных растворов солей, углеводов, спиртов, оно при 20°C составляет 15...30 мДж/м², для воды 72 мДж/м², для

расплавов и шлаков изменяется от нескольких сотен до тысячи и более мДж/м².

Определено, что с повышением температуры поверхностное натяжение жидкости линейно уменьшается. Д.И.Менделеев (1860 г.) установил существование такой температуры, при которой поверхностное натяжение становится равным нулю, т.е. исчезает различие между жидкостью и паром. Выше этой температуры вещество уже не может находиться в жидком состоянии (*критическая температура*).

Поверхностное натяжение растворов может сильно отличаться от поверхностных свойств чистых жидкостей. В растворе самопроизвольно протекает процесс перехода в поверхностный слой и увеличение концентрации того компонента, от прибавления которого поверхностное натяжение жидкости уменьшается, т.е. снижается избыточная поверхностная энергия. Обычно таким компонентом является тот, который в чистом состоянии обладает меньшим поверхностным натяжением. Вещества, сильно снижающие поверхностное натяжение жидкости, называют *поверхностно-активными веществами* (ПАВ).

На границе раздела двух несмешивающихся жидкостей также имеется избыточная энергия, которая называется *межфазным натяжением*. В простейшем случае, когда одна жидкость полностью растекается по поверхности другой, соблюдается правило Антонова:

$$\sigma_{1,2} = \sigma_1 - \sigma_2, \quad (1.13)$$

где $\sigma_{1,2}$ - межфазное натяжение на границе фаз 1-2; σ_1 и σ_2 - поверхностное натяжение этих фаз.

Отклонения от правила Антонова, связанные с неполной взаимной смачиваемостью жидкости, составляют обычно 3...5%.

При отрыве одной фазы от другой, например жидкости от твердого тела, выполняется работа W , называемая *адгезией*. Показано, что на границе фаз 1-2:

$$W_{\text{адг}} = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2}. \quad (1.14)$$

Отрыв одного слоя вещества от другого слоя этого же вещества требует работы, называемой *когезией*. Работа когезии

$$W_{\text{ког}} = 2\sigma. \quad (1.15)$$

Поверхностные свойства веществ играют важную роль в таких явлениях, как смачиваемость поверхности, капиллярные явления и гетерогенный катализ. Процессы адсорбции широко используют для поглощения вредных примесей, рекуперации, в коллоидной химии и в ряде других случаев.

Для поглощения примесей применяют активированный уголь. Его чрезвычайно развитая поверхность лишь в несколько раз меньше максимально возможной, которую можно получить при условии, что все атомы

углерода будут расположены в один, так называемый *мономолекулярный слой*. В частности, активированный уголь прекрасно поглощает органические вещества из окружающей среды при весьма малых их концентрациях. Это свойство активированного угля используют в противогазах, созданных *Н.Д.Зелинским* (1912 г.). На поглощении примесей основаны и многие процессы очистки и сушки различных газов в промышленности, способы осветления и обесцвечивания растворов в производстве сахара, глюкозы, нефтепродуктов, фармацевтических препаратов.

При рекуперации явления адсорбции используют для извлечения ценных веществ из отходов. Так, воздух, содержащий пары бензола, ацетона и других летучих растворителей, пропускают через слой активированного угля или силикагеля, адсорбирующих их. Путем последующего нагревания адсорбента или продувки его водяным паром растворители можно выделить в чистом виде.

Большую роль играет адсорбция в красильной промышленности. Так, при крашении шерсти вначале происходит адсорбция красителя, за которой следует химическая реакция в адсорбционном слое.

В значительной степени поверхностными явлениями, в частности величиной поверхностного натяжения, определяются процессы перехода примесей из одной фазы в другую (системы металл - шлак в металлургии) и кристаллизации (литейное производство).

Академик *П.А.Ребиндер* создал новую научную дисциплину (физико-химическую механику грунтов), связанную с эффектом адсорбционного понижения прочности ряда веществ (горных пород, строительных материалов и др.) с помощью небольших добавок ПАВ. Это дает возможность в ряде случаев интенсифицировать процесс механической обработки.

1.8. Растворенное состояние веществ

Как в природе, так и в технике постоянно приходится иметь дело с веществами-растворами, содержащими примеси, а не с чистыми веществами.

Раствор - это однородная смесь, состоящая из двух или более веществ и продуктов их взаимодействия, состав которой в определенных пределах может непрерывно изменяться. Частицы, составляющие растворную смесь, весьма малы и имеют молекулярные, атомные или ионные размеры.

Составляющие растворов (компоненты) условно делят на *растворитель* и *растворенное вещество*. Они равноценны. Растворителем принято считать тот компонент, которого в растворе больше.

В общем случае термин «раствор» может относиться к любому агрегатному состоянию системы. Это газовые смеси, жидкие и твердые растворы.

Растворимость - это способность вещества переходить в раствор (водный или другого растворителя). В растворении могут участвовать твердые, жидкие и газообразные вещества. Растворение - самопроизвольный процесс. Рассмотрим его на примере водных растворов.

По растворимости в воде все вещества делятся на: *хорошо растворимые, малорастворимые и практически нерастворимые*. К последним относятся, например, стекло, серебро, золото, другие металлы (твердые вещества), нефть и продукты ее переработки, растительное масло (жидкости), инертные и другие однокомпонентные газы, метан и т.п. Малорастворимы многие горные породы (известняки, гипсы, руды), жидкости (ацетон), газы (сернистый водород). Хорошо растворимыми являются, в частности, сахар, медный купорос, гидроксид натрия (твердые вещества), спирт, аммиак и др. Даже в последнем случае может наступить равновесие между массой вещества, переходящего в раствор и выпадающего из него, т.е. достигается насыщение раствора. *Насыщенный раствор* - это раствор, находящийся в динамическом равновесии с избытком растворяемого вещества. В некоторых случаях (жидкости типа вода - спирт и др.) вещества обладают *полной взаимной растворимостью* по отношению друг к другу, и насыщение раствора не наступает.

Различают также *ненасыщенные и пересыщенные растворы*. Очевидно, что в ненасыщенном растворе содержится меньше вещества, а в пересыщенном - больше, чем в насыщенном. Пересыщенные растворы весьма неустойчивы и образуются в специальных условиях, например при медленном и осторожном охлаждении растворов в отсутствие частиц примесей, которые послужили бы *центрами кристаллизации, зародышами*. Простое сотрясение сосуда или введение в раствор кристаллика соды (зародыша) вызывает выпадение в осадок избытка растворенного вещества. Пересыщенные растворы образуют, например, сахароза, кристаллогидраты солей ($Na_2SO_4 \times 10H_2O$, $Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$ и др.).

Количественно растворимость выражается концентрацией насыщенного раствора, т.е. максимальным числом граммов вещества, которое при данной температуре можно растворить в 100 г растворителя. Растворимость твердых веществ с увеличением температуры обычно возрастает. Однако растворимость некоторых из них при повышении температуры практически не изменяется (хлориды натрия или алюминия) или даже уменьшается (гидроксид кальция, сульфат лития и др.).

При понижении температуры развиваются обратные процессы, т.е. растворенное вещество, как правило, выпадает из раствора. Этот процесс

называется *кристаллизацией*. Если в растворе, помимо растворенного вещества, содержатся и другие (примеси), то по отношению к ним раствор будет оставаться ненасыщенным, и они не выпадут в осадок. На этом основан метод очистки веществ, называемый *перекристаллизацией*.

Растворение веществ в воде может быть чисто *физическим процессом* или содержать элементы *химического взаимодействия*.

Чисто физические процессы имеют место в тех случаях, когда компоненты раствора в исходном состоянии (в виде самостоятельных фаз) мало разнятся между собой по свойствам, молекулы их достаточно близки по размерам и структуре. В подобных растворах молекулы каждого компонента существуют в условиях, мало отличающихся от тех, в которых они находятся в чистом компоненте. Образование подобных растворов не сопровождается ни тепловыми эффектами, ни изменением объема. Такие растворы называют *идеальными*. Их роль в теории растворов во многом аналогична месту идеальных газов в учении о газах.

Зависимости свойств идеального раствора от его состава и концентрации наиболее просты. В частности, давление p_i насыщенного пара растворенного вещества над идеальным раствором подчиняется закону *Рауля* (1887 г.):

$$p_i = P_i^0 \cdot N_i, \quad (1.16)$$

где P_i^0 - давление насыщенного пара над чистым i -м компонентом; N_i - мольная доля i -го вещества в растворе.

Установлено также, что понижение температуры $\Delta T_{кр}$ кристаллизации таких растворов пропорционально концентрации C растворенного вещества:

$$\Delta T = kC. \quad (1.17)$$

Соответственно повышение температуры $T_{кип}$ кипения идеальных растворов пропорционально концентрации C раствора:

$$\Delta T_{кип} = E \cdot C. \quad (1.18)$$

В соответствии с теорией электролитической диссоциации, основные положения которой разработал шведский ученый *С.Аррениус* (1887 г.), вещества при растворении в воде или плавлении частично или полностью распадаются (диссоциируют) на ионы. При значительной степени диссоциации растворов (расплавов) они являются хорошими проводниками электрического тока (*электролитами*).

Чистая вода часто рассматривается как вещество, практически не диссоциирующее на ионы. Однако в действительности и она, хотя и в малой степени, диссоциирует на ионы H^+ и OH^- , которые находятся в равновесии с диссоциирующими молекулами:



При этом молярные (нормальные) концентрации ионов H^+ и OH^- в воде равны друг другу.

В более общем случае равновесие между исходными и конечными продуктами химического взаимодействия характеризуется константой равновесия. Применительно к диссоциации раствора константа равновесия называется *константой диссоциации* K_D , которая выражается через активность a :

$$K_D = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} / a_{H_2O}. \quad (1.20)$$

Константа диссоциации (равновесия) при заданной температуре есть величина постоянная.

Для разбавленных растворов или для чистой воды активность можно заменить концентрациями:

$$K_D = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} / C_{H_2O}. \quad (1.21)$$

Так как степень диссоциации воды (концентрация ионов H^+ , OH^- очень мала, то активность (концентрация) недиссоциированных молекул в ней остается практически постоянной. Следовательно, можно записать:

$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = K_B, \quad (1.22)$$

где постоянная $K_B = K_D \cdot C_{H_2O} = K_D$, так как C_{H_2O} чистой воды = 1.

Постоянная K_B называется *ионным произведением воды*. Вычислено, что при 22°C оно равно 10, т.е. концентрации ионов H^+ и OH^- в воде составляют 10^{-7} грамм-ионов на 1 л (г-ион/л).

Добавляя к чистой воде различные вещества, дающие при растворении ионы H^+ или OH^- , можно нарушать равенство их концентраций, соблюдаемое в чистой воде. Так, введение кислот увеличивает концентрацию водородных ионов, которая становится большей, чем 10 г-ион/л. При добавлении щелочей увеличивается концентрация гидроксильных ионов. Поскольку при этом ионное произведение воды остается постоянным, то любое повышение концентрации водородных ионов вызывает соответствующее уменьшение концентрации гидроксильных ионов, и наоборот. Зная концентрацию водородных ионов в растворе, можно определить концентрацию гидроксильного иона или решить обратную задачу. Например, если в водном растворе концентрация $[H^+]$ равна 10 г-ион/л, то $[OH^-] = K_B/[H^+] = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11}$ г-ион/л. Однако в любом водном растворе ни концентрация ионов водорода, ни концентрация гидроксильных групп не может быть равна нулю, поскольку K_B отлична от нуля.

Таким образом, кислотность и щелочность водного раствора можно выразить концентрацией либо ионов H^+ , либо ионов OH^- . Они в этом отношении равноценны. Условились использовать концентрацию водородных ионов. Тогда для нейтрального раствора $[H^+] = 10^{-7}$, для кислого $[H^+] > 10^{-7}$ и для щелочного $[H^+] < 10^{-7}$ г-ион/л (квадратные скобки означают концентрацию).

Однако применять в расчетах концентрации водородных ионов с отрицательными показателями степени неудобно, поэтому датский химик *Соренсен* (1909 г.) ввел понятие водородного показателя pH (по-датски *potenz* - математическая степень; H - химический символ водорода).

Водородный показатель - это десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком. Тогда в нейтральной среде $pH = 7$, в кислой среде $pH < 7$, в щелочной - больше 7: чем меньше pH , тем больше концентрация ионов H^+ , т.е. выше кислотность среды. И наоборот, чем больше pH , тем меньше концентрация ионов H^+ , т.е. выше щелочность среды.

Понятие pH среды широко применяют в различных отраслях науки и технологии (в аналитической химии, почвоведении, экологии, гидрометаллургии, очистке сточных вод, медицине и т.п.). В качестве практической значимости использования pH приведем его величины для некоторых растворов и соответствующую ему реакцию среды: желудочный сок - 1,7 (сильнокислая реакция), торфяная вода - 4 (слабокислая), дождевая вода - 6 (слабокислая), водопроводная вода - 7,5 (слабощелочная), кровь - 7,4 (слабощелочная), слюна - 6,9 (слабокислая), слеза - 7 (нейтральная). В сельском хозяйстве в зависимости от pH почвенного раствора почвы разделяют на группы: сильнокислые (pH 3...4), кислые (4...5), слабокислые (5...6), нейтральные (6...7), слабощелочные (7...8), сильнощелочные (8...9).

Законам идеальных растворов подчиняются также бесконечно разбавленные растворы. *Бесконечно разбавленные растворы* - это такие растворы, в которых концентрация растворенного вещества меньше любой наперед заданной малой величины.

Случаи идеальных или бесконечно разбавленных растворов являются частными. Значительно чаще встречаются растворы, образуемые компонентами, не обладающими сходными свойствами. В этом случае растворение веществ сопровождается тепловыми эффектами (выделением или поглощением теплоты), являющимися следствием взаимодействия растворенного вещества с растворителем. В некоторых случаях это взаимодействие может привести к образованию достаточно прочных соединений. Их называют *сольватами* или *гидратами* (в водных растворах).

Образование сольватов сближает растворы с химическими соединениями. Однако в отличие от последних, растворы не подчиняются закону постоянства состава, они, как и смеси, могут быть легко разделены на составные части. Таким образом, растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями постоянного состава и механическими смесями. Лишь в некоторых случаях (выделение гидратов из растворов при кристаллизации) состав образующихся соединений (*кристаллогидратов*) может быть достаточно постоянным. Воду кристаллогидратов

называют *кристаллизационной*. Кристаллогидратами являются многие природные соединения, в частности соли и оксиды: медный купорос ($CuSO_4 \times 5H_2O$), железный купорос ($FeSO_4 \times 7H_2O$), гидрогетит ($HFeO_2 \times nH_2O$) и др.

Образование растворов в системах со сколько-нибудь интенсивным взаимодействием, помимо тепловых явлений, сопровождается также изменением объема.

Кроме того, в системах с отклонением свойств от идеальных (разбавленных) растворов зависимости, передаваемые уравнениями (1.16-1.18), строго не выполняются. В частности, могут наблюдаться отклонения кривых «давление пара - состав» от линейной зависимости (1.16) в сторону больших (*положительные отклонения*) или меньших (*отрицательные отклонения*) значений давления пара.

Образование растворов с положительными отклонениями сопровождается, как правило, *поглощением теплоты* и обычно *увеличением объема*. Противоположные указанным, зависимости наблюдают в случае отрицательных отклонений давления пара (*выделение теплоты* и, большей частью, *уменьшение объема*).

Уравнения (1.16-1.18) можно использовать для описания свойств реальных растворов, заменив в них концентрации веществ их термодинамическими активностями.

Закон распределения, сформулированный *В. Нернстом*, рассматривает распределение *i*-го вещества в системе, состоящей из двух несмешивающихся жидкостей. Он устанавливает, что при постоянной температуре в идеальных или в разбавленных растворах отношение концентраций *C* *i*-го компонента в одной и другой фазах является величиной постоянной:

$$C_1/C_2 = L, \quad (1.23)$$

где *L* - *константа (коэффициент) распределения*.

Коэффициент распределения не зависит от количеств растворенного вещества и обеих жидкостей. Он определяется только природой растворителя и растворенного вещества и температурой.

В неидеальных и неразбавленных растворах закон распределения выражается через активность *a* и коэффициент активности γ *i*-го вещества в обеих жидкостях:

$$L = a_1/a_2 = \gamma_1 \cdot N_1/(\gamma_2 \cdot N_2). \quad (1.24)$$

Представление о коэффициенте распределения широко используется в различных отраслях промышленности, например в металлургии при исследовании распределения элементов между расплавленными металлами и шлаками, в химической промышленности (многочисленные экстракционные процессы), при производстве полупроводниковой электроники, жаропрочных материалов, при экстракционной очистке сточных вод и т.д.

1.9. Кинетика химических процессов

Кинетика химических реакций - это учение о скорости их протекания и зависимости от различных факторов (концентрации реагирующих веществ, температуры, наличия катализаторов и т.д.).

Под *скоростью химической реакции* понимают изменение концентраций реагирующих веществ в единицу времени.

По степени однородности среды, в которой осуществляются химические процессы, различают реакции в гомогенных и в гетерогенных системах.

Гомогенная система - это система, термодинамические свойства которой во всех точках одинаковы.

Гетерогенная система состоит из ряда гомогенных систем, которые в этом случае называются *фазами*. Фазы отделены друг от друга реальными, произвольными физическими *поверхностями раздела фаз*, на границах которых некоторые свойства изменяются скачкообразно.

Гетерогенными называются реакции, протекающие на поверхности раздела фаз или в объеме одной фазы гетерогенной системы. И в том и в другом случае для осуществления реакции необходим непрерывный подвод реагирующих веществ к поверхности раздела фаз, осуществляемый диффузией.

В реакциях может участвовать только одна газообразная фаза, так как между различными газами нет поверхности раздела. Число жидких и твердых фаз в гетерогенных реакциях не ограничено.

Границы раздела газообразных (Г), жидких (Ж) и твердых (Т) фаз могут быть следующими: Г-Ж, Г-Т, Ж-Ж, Ж-Т, Т-Т.

Простыми называют реакции, в которых взаимодействие исходных частиц осуществляется в одну стадию при их непосредственном столкновении друг с другом. При этом реакция, не ограниченная во времени, заканчивается полным израсходованием по крайней мере одного из исходных веществ. Таким образом, к простым реакциям относят необратимые реакции типа $A+B = C+D$, идущие в одном направлении до конца (при удалении газообразных продуктов реакции, при выпадении конечных продуктов в виде осадков, при образовании малодиссоциированных соединений, например реакции типа $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$).

Установлено, что скорость взаимодействия в простых реакциях при постоянной температуре *прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени равной стехиометрическому коэффициенту данных веществ в уравнении реакции*.

В соответствии с определением скорость V реакции веществ A и B



при их концентрациях C составит:

$$V = k C_A^2 \cdot C_B. \quad (1.26)$$

Коэффициент пропорциональности k при постоянной температуре является величиной постоянной и называется *константой скорости реакции*. Она численно равна скорости реакции при концентрации каждого из исходных веществ равной единице.

Сумма показателей степеней при концентрациях в уравнении (1.26) называется *порядком реакции*. В простых реакциях он совпадает с понятием их молекулярности.

Молекулярность реакции определяется числом молекул, одновременно взаимодействующих между собой в элементарных актах химических превращений. Различают одно-, двух- и трехмолекулярные реакции. Реакции более высокого порядка практически невозможны. Молекулярность и сумма стехиометрических коэффициентов в уравнении простой реакции есть понятия идентичные.

Правило, выраженное уравнением (1.26), впервые было сформулировано *Гульдбергом и Вааге* (1867 г.) и называется *кинетическим уравнением реакции*. Его также называют *законом действующих масс*, как и закон, выражающий константу равновесия реакции, поскольку они тесно связаны между собой.

Закон действующих масс в записи уравнения (1.26) является строгим только для *простых газовых реакций* (в пределах применения законов идеальных газов) и для реакций в *бесконечно разбавленных растворах*.

В тех случаях, когда сумма стехиометрических коэффициентов в уравнении химической гомогенной реакции более трех, что формально свидетельствует о молекулярности и порядке реакции также более трех, но что практически маловероятно, химический процесс не относится к типу простой реакции. Он осуществляется более сложным путем - через две или большее число стадий последовательно или параллельно протекающих реакций, в каждой из которых взаимодействие осуществляется при столкновении двух или, редко, трех молекул. Поскольку такие столкновения во много раз более вероятны, то подобное течение реакции совершается с гораздо большей скоростью. Таким образом, любую сложную реакцию можно рассматривать как определенную совокупность простых реакций. К каждой из последних реакций применимо уравнение (1.26), но общая скорость сложной химической реакции ему обычно не подчиняется, в него необходимо вносить коррективы.

В общем случае скорость сложных химических реакций веществ A и B равна:

$$V = k a_A^n \cdot a_B^m, \quad (1.27)$$

где a - термодинамическая активность веществ; n, m - порядок реакции по реагирующему веществу.

Термодинамическая активность - это такие численные значения, подстановка которых в закон действующих масс взамен концентраций реагирующих веществ позволяет использовать его для расчетов скоростей и констант равновесия химических реакций, когда поведение веществ в них отличается от поведения идеальных газов и бесконечно разбавленных растворов.

Термодинамическая активность произвольного вещества A равна:

$$a_A = \gamma_A \cdot C_A, \quad (1.28)$$

где γ_A - коэффициент активности, C_A - концентрация вещества A .

Коэффициент активности учитывает степень отклонения поведения реального вещества от идеального.

Понятия активности и коэффициента активности применительно к различным агрегатным состояниям вещества имеют некоторые особенности.

Так, активность газов называется *фугитивностью* f , а их коэффициент активности - коэффициентом фугитивности. В случае идеальных газов активность каждого из них совпадает с их давлениями в смеси (с парциальными давлениями). Коэффициенты активности идеальных газов равны единице.

В идеальных растворах активности веществ совпадают с их мольной концентрацией (долей), а коэффициенты их активности равны единице. В реальных жидких системах это достаточно строго выполняется для случая бесконечно разбавленных растворов.

В *чистых конденсированных системах* (твердая или жидкая фаза со 100%-ной концентрацией одного компонента) активность вещества также равна единице.

Порядок реакции по реагирующему веществу в общем случае может не совпадать с его стехиометрическим коэффициентом в уравнении реакции. В реальных химических процессах порядок реакции равен сумме показателей степеней уравнения, выражающего зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Известны реакции *нулевого, первого, второго и третьего порядков* (реакции более высокого порядка не встречаются). Однако чаще их порядок выражается дробным числом. Как правило, порядок реакции по веществу ниже, чем стехиометрический коэффициент этого вещества, и всегда определяется экспериментально.

В первом приближении зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом *Вант-Гоффа*. В соответствии с ним при повышении температуры на каждые 10°C скорость большинства химических

реакций увеличивается в 2...4 раза. Правило Вант-Гоффа применяют лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции.

Температура воздействует на скорость реакции через изменение ее константы скорости. Строгая зависимость последней от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$k = k_{\infty} \cdot e^{-E/(R \cdot T)}, \quad (1.29)$$

где k_{∞} - предэкспоненциальный множитель; E - энергия активации реакции; R - универсальная газовая постоянная.

Обратимые реакции являются одним из типов сложных реакций, в которых скорости прямого и обратного процессов близки. Скорость обратной реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакции. Очевидно, что со временем - по мере уменьшения концентраций исходных веществ A и B скорость их взаимодействия будет снижаться. Одновременно возрастут концентрации продуктов C и D реакции, и скорость их взаимодействия начнет увеличиваться. Наступит момент, когда скорости прямой и обратной, реакций сравняются, т.е. будет достигнуто их равновесие. Для общего случая сложных реакций типа $n \cdot A + m \cdot B = p \cdot C + q \cdot D$ получим:

$$V_1 = k_1 a_A^n a_B^m = V_2 = k_2 a_C^p a_D^q. \quad (1.30)$$

Тогда

$$V/V = k/k = a_C^p a_D^q / (a_A^n a_B^m) = k, \quad (1.31)$$

где k - константа равновесия данной реакции, которая сама равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций, m , n , p , q - порядок реакции по веществу.

Поскольку константа равновесия есть отношение констант скоростей прямой и обратной реакций, величин постоянных при данной температуре, то и она при этой температуре - тоже величина постоянная. Следовательно, изменение активности и связанных с ней концентраций одного или нескольких веществ, участвующих в реакции, меняет равновесные концентрации других взаимодействующих веществ. Переход реакционной системы от одних к другим равновесным концентрациям называется *смещением* (или *сдвигом*) *химического равновесия*. Если при этом увеличивается концентрация конечных веществ, то говорят о смещении равновесия вправо. При возрастании концентраций исходных веществ равновесие смещается влево.

Смещение равновесия и изменение скорости реакции с температурой подчиняется принципу *Ле Шателье*. В соответствии с ним, если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое-либо воздействие извне (изменяется концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие.

Знание констант химического равновесия позволяет вычислить равновесный, т.е. *максимальный*, выход конечных технологических продуктов в зависимости от внешних условий (концентраций реагирующих веществ, давления и температуры).

Возможности смещения равновесия в желаемом направлении, основанные на принципе *Ле Шателье*, широко используются в технологии. Они были, в частности, реализованы при разработке процесса синтеза аммиака.

1.10. Свойства переноса в многокомпонентных системах

Процессы переноса теплоты, импульса и массы, обусловленные самопроизвольными перемещениями молекул, радикалов, атомов, ионов, имеющими в газах и жидкостях характер броуновского, а в твердых телах - колебательного движения, протекают в направлении выравнивания температур, давлений и концентраций.

Согласно воззрениям молекулярно-кинетической теории интенсивность процессов переноса в газах и жидкостях однозначно определяется длиной свободного пробега частиц и, следовательно, их физико-химическими характеристиками и параметрами состояния. В зависимости от последних длина свободного пробега может изменяться в широких пределах, а в нормальных условиях она составляет порядка нескольких десятых долей микрометра. Так, средний свободный пробег молекул азота и кислорода в воздухе при обычных атмосферных условиях приблизительно равен $(5...8)10^{-8}$ м.

Процесс *распространения теплоты* в покоящейся среде описывается уравнением *Фурье*:

$$q/(\tau f) = - \lambda dT/dn, \quad (1.32)$$

где λ - коэффициент пропорциональности между плотностью теплового потока $q/(\tau f)$ и градиентом температур dT/dn в направлении, нормальном к поверхности, через которую проходит тепловой поток.

Коэффициент λ в уравнении (1.32) носит название *коэффициента теплопроводности* и численно равен величине теплового потока, проходящего через слой вещества единичной толщины и площади при единичной разности температур на его границах. Величина коэффициента теплопроводности газов и газовых смесей уменьшается с ростом их молекулярной массы и повышается с увеличением температуры. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры приближенно выражается соотношением:

$$\lambda_T = \lambda_0[(273 + k)/(T + k)](T/273)^{3/2} \text{ Вт/(мК)}, \quad (1.33)$$

где k - эмпирическая константа, равная для азота 107, для кислорода 138, воздуха 122, водяного пара 673, водорода 138, диоксида углерода 255, оксида углерода 102, метана 200, этана 300, пропана 320, бутана 340.

Коэффициенты теплопроводности смесей нереагирующих газов, близких к идеальному состоянию, можно подсчитать с допустимой для практических целей погрешностью по правилу аддитивности. Для двухфазных систем конденсационных и диспергационных аэрозолей точные данные могут быть получены только опытным путем. Ориентировочно теплопроводности таких систем можно подсчитать как средневзвешенные величины по теплопроводностям твердой, жидкой и паровой фаз. Единицей измерения коэффициента теплопроводности в СИ является $1 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$.

Плотность *конвективного теплового потока* при контакте движущейся жидкой или газообразной среды с непроницаемой поверхностью вычисляют по уравнению *Ньютона-Рихмана*:

$$q/(\tau \cdot f) = \alpha \cdot \Delta t, \quad (1.34)$$

где α - коэффициент теплоотдачи, $\text{Вт/(м}^2\cdot\text{°C)}$; Δt - разность температур между поверхностью и потоком, °C .

Значения *коэффициентов теплоотдачи* для конкретных случаев конвективного теплообмена определяются опытным путем и обобщаются в форме критериальных зависимостей.

При движении какого-либо тела в жидкости или в газе возникают силы, противодействующие этому, движению. Их называют *силами сопротивления среды*. Они вызваны тем, что движущееся тело увлекает за собой частицы жидкости и перемещает ее слои относительно друг друга. При этом возникают тормозящие силы, которые называются *силами внутреннего трения*, или *силами вязкости (вязкостью)*.

Ньютон показал, что для тонких слоев жидкости, находящихся на расстоянии Δx друг от друга и движущихся со скоростью v_1 и v_2 , сила внутреннего трения S прямо пропорциональна градиенту скорости и площади поверхностного слоя Δf , т.е.

$$S = \eta (\Delta v / \Delta x) \Delta f, \quad (1.35)$$

где η - коэффициент пропорциональности, получивший название *коэффициента динамической вязкости среды*.

Единица динамической вязкости равна $1 \text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$, или $\text{Па}\cdot\text{с}$, т.е. вязкости такой жидкости, в которой 1 м^2 слоя испытывает силу 1 Н при градиенте скорости $1 \text{ м}\cdot\text{с/м}^2$. Размерность этой единицы $\text{м}^{-1}\cdot\text{кг}\cdot\text{с}^{-1}$. Прежняя единица измерения динамической вязкости (пуаз в системе СГС) равна $0,1 \text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$.

Между перемещающимися частицами и слоями реальных газов или жидкостей всегда возникает сила трения. Величина *касательного напряжения*, обусловленная трением частиц друг о друга или об ограничивающие поверхности, по *закону Ньютона* пропорциональна градиенту скорости в направлении нормали к плоскости, ориентированной по течению:

$$S/f = -\eta \cdot dw/dn, \quad (1.36)$$

где S/f - сила, отнесенная к единице площади, Н/м² (или Па); w - скорость потока, м/с.

Введено также понятие *коэффициента кинематической вязкости*

$$\nu = \eta/\rho, \quad (1.37)$$

где ρ - плотность жидкости.

Единица коэффициента кинематической вязкости в системе СИ - м²/с, с такой же размерностью. Прежняя единица измерения кинематической вязкости (стокс в системе СГС) имеет размерность см²/с.

Вязкость среды зависит от температуры T :

$$\eta = A \cdot \exp(E_{\text{п}}/R \cdot T), \quad (1.38)$$

где A - коэффициент пропорциональности, по физическому смыслу равный вязкости среды при бесконечно высокой температуре; $E_{\text{п}}$ - энергия активации процесса перемещения, в значительной степени зависящая от структуры жидкости.

Значение коэффициента динамической вязкости газов, как и значение коэффициента теплопроводности, уменьшается с увеличением молекулярной массы газов и газовых смесей и возрастает с температурой системы. Приближенно зависимость коэффициента динамической вязкости газов от температуры можно выразить соотношением, аналогичным (1.33):

$$\eta_T = \eta_0[(273 + k)/(T + k)](T/273)^{3/2} \text{ Пас.} \quad (1.39)$$

Наиболее точные значения коэффициентов вязкости газовых смесей и двухфазных систем могут быть получены эмпирически. Из расчетных зависимостей для смеси идеальных газов в инженерной практике нашла широкое употребление формула *Гернинга и Ципперера*:

$$\eta = \Sigma \eta_i r_i (\eta_i T_{\text{кр} i})^{1/2} / \Sigma r_i (\eta_i T_{\text{кр} i})^{1/2}, \quad (1.40)$$

где r_i - объемная доля i -го компонента; $T_{\text{кр} i}$ - критическая температура i -го компонента.

Расчетные зависимости для двухфазных систем менее точны и могут использоваться наряду с аддитивными соотношениями, например, формулой *Манна*:

$$1/\nu_i = \Sigma_{i=1}^N (r_i/\nu_i), \quad (1.41)$$

для грубой оценки величины вязкости в потоках.

Вязкость жидкости с повышением температуры снижается. У газов при их нагревании она возрастает, что указывает на различную природу внутреннего трения в газах и жидкостях. Главной причиной вязкости жидкости являются силы взаимного притяжения молекул. Так как при нагревании она расширяется, то силы взаимного притяжения молекул в ней

уменьшаются, поэтому вязкость снижается. Например, для воды при 0°C и 90°C η составляет соответственно $17,75 \cdot 10^{-4}$ и $3,20 \cdot 10^{-4}$ Н·с/м². Вязкость газов обусловлена переходом хаотически движущихся молекул из слоя в слой, которые при повышении температуры увеличиваются, и вязкость газов возрастает.

Вязкость жидкости в значительной степени определяет характер ее течения и истечения по трубам, из отверстий и в других случаях. При этом наибольшая скорость перемещения жидкости имеет место в центре потока, а наименьшая (нулевая) - у стенок трубы.

Различают два вида движения жидкой среды: установившееся (ламинарное) и неустойчивое (турбулентное).

При *ламинарном (слоистом) движении* скорость течения жидкости в каждой точке пространства не изменяется со временем. В случае течения по цилиндрической трубе вся жидкость как бы разбивается на цилиндрические слои, скорость которых вдоль трубы закономерно убывает по направлению от центра трубы к ее стенкам. Для ламинарного потока средняя скорость $w_{\text{ср}}$ движения жидкости равна половине максимальной $w_{\text{макс}}$ скорости (в центре трубы), т.е. $w_{\text{ср}} = 0,5 w_{\text{макс}}$.

При *турбулентном движении* перемещение жидкости носит вихреобразный характер, а скорость ее течения в произвольной точке постоянно изменяется. Кривая распределения скоростей движения в турбулентном ядре потока имеет более пологий ход. Для турбулентного потока выполняется равенство $w_{\text{ср}} = 0,726 w_{\text{макс}}$.

Ламинарные и турбулентные потоки могут превращаться один в другой. Английский ученый *Рейнольдс* (1883 г.) показал, что характер движения определяется величиной некоторого безразмерного комплекса, названного критерием Рейнольдса Re . Он может быть выражен через различные величины. В частности, при обтекании твердого тела потоком жидкости

$$Re = w d / \nu, \quad (1.42)$$

где w - скорость обтекания; d - диаметр тела; ν - коэффициент кинематической вязкости.

Для случая течения в трубах круглого сечения поток является ламинарным при Re меньше 2100, при Re больше 2320 течение становится турбулентным. Таким образом, турбулентность потока возрастает с увеличением его скорости, размера обтекаемого тела и со снижением вязкости жидкости (газа).

Вязкостные характеристики жидкой и газообразной среды в значительной степени определяют многие явления в технологических процессах. Величина вязкости среды существенно влияет на движение нефти и нефтепродуктов, природного газа и других материалов при перемещении

их по трубопроводам. Они учитываются во всех остальных случаях, когда имеет место перемещение тела в той или иной жидкой или газовой среде.

Диффузия - процесс самопроизвольного перемещения вещества в пространстве, ведущий к равномерному заполнению всего имеющегося объема молекулами данного вещества и выравниванию его концентраций. Диффузия может осуществляться только тогда, когда в различных точках пространства концентрация вещества неодинакова. Движущей силой диффузии является градиент концентраций, т.е. их изменение в соседних участках фазы.

На рис. 1.6 представлена одна из схем диффузии (газа, жидкости к поверхности твердой фазы), часто встречающаяся в технологических процессах. К поверхности твердого тела прилегает слой δ жидкого или газообразного реагента, в котором выравнивание концентраций во всех случаях происходит только за счет процесса *молекулярной диффузии*. В остальном объеме раствора их выравнивание может быть осуществлено *конвективной диффузией (макродиффузией)*, например перемешиванием.

Чем интенсивнее перемешивание, тем меньше толщина δ диффузионного слоя. Однако даже в турбулентном потоке у поверхности твердого тела остаются два тонких слоя: ламинарный и диффузионный. Через последний осуществляется лишь молекулярная диффузия. Уменьшение толщины диффузионного слоя достигается не только увеличением скорости турбулентного потока, но и линейных размеров обтекаемого твердого тела. Последнее в соответствии с выражением (1.12) способствует более интенсивной турбулизации потока. Толщина диффузионного слоя составляет обычно (0,02...0,05) мм и менее.

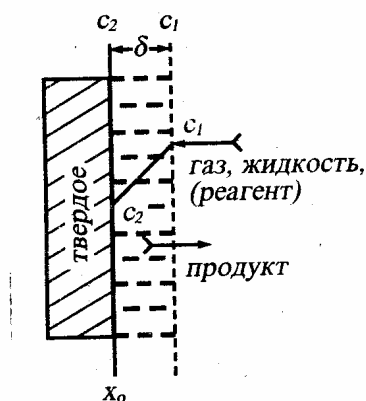


Рис. 1.6. Диффузия реагента к поверхности раздела фаз:
 δ - диффузионный слой; x_0 - поверхность раздела; c_1, c_2 - концентрация реагента на границе диффузионного слоя

Количество вещества dm , проходящего при диффузии через площадь S за время dt , пропорционально произведению площади, времени и градиента dc/dx концентрации C вещества по расстоянию x :

$$dm = - D S (dc/dx) dt. \quad (1.43)$$

Уравнение (1.43) известно как *первый закон Фика* (1855 г.).

D - *коэффициент диффузии*, представляющий количество вещества, проходящего в единицу времени через единицу площади при градиенте концентрации, равном единице.

Обычная размерность для коэффициента диффузии - $\text{см}^2/\text{с}$. Его величины составляют: для газов $(0,1 \dots 1,0) \text{ см}^2/\text{с}$, для жидкости $(10^{-4} \dots 10^{-5}) \text{ см}^2/\text{с}$, для твердых тел $1 \text{ см}^2/\text{год} \dots 1 \text{ см}^2/\text{век}$.

Коэффициент диффузии в меньшей степени, чем константа скорости химической реакции, зависит от температуры. Он увеличивается в $1,1 \dots 1,5$ раза при повышении температуры на 10°C .

Энергия активации диффузии не превышает 30 кДж/моль , т.е. также значительно меньше, чем энергия активации гомогенных химических реакций.

Процесс распространения молекул одного из компонентов в неподвижной газовой смеси также описывают *уравнением Фика* в другом виде, аналогичным уравнениям переноса теплоты и импульса:

$$m/(\tau f) = - D (dc/dn), \quad (1.44)$$

где D - коэффициент пропорциональности между плотностью потока массы $m/(\tau f)$, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ и градиентом концентрации dc/dn в направлении, нормальном к поверхностям постоянной концентрации, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{м})$, называемый коэффициентом диффузии. В СИ он измеряется в $\text{м}^2/\text{с}$.

Зависимость коэффициента диффузии от температуры и давления приближенно можно выразить соотношением:

$$D = D_0 (T/T_0)^{1,5} (p_0/p) \text{ м}^2/\text{с}. \quad (1.45)$$

Коэффициенты диффузии определяют опытным путем. Эмпирические сведения для отдельных газов приведены в приложении. При отсутствии опытных данных для двухкомпонентных газовых смесей с веществами A и B часто используют полуэмпирическую *формулу Джиллиленда*:

$$D_r = 4,35 \cdot 10^8 \cdot T^{1,5} [(1/M_A) + (1/M_B)]^{1/2} / \{p[(10^6 \nu_A)^{1/3} + (10^6 \nu_B)^{1/3}]^2\} \text{ м}^2/\text{с}, \quad (1.46)$$

где p - абсолютное давление в системе, МПа; ν_A и ν_B - молярные объемы газов A и B , $\text{м}^3/\text{моль}$; M_A и M_B - молекулярные массы газов A и B .

Вычислять коэффициенты диффузии для двухкомпонентных газовых смесей можно также по более точной формуле *Чен Нинг Хсинго и Омара*:

$$D_r = 0,151 \cdot 10^{-5} (T/100)^{1,81} [(1/M_A) + (1/M_B)]^{1/2} / \{p[(10^4 \nu_A)^{0,4} + (10^4 \nu_B)^{0,4}]^2 \times \\ \times (10^{-4} T_{A, \text{кр}} \cdot T_{B, \text{кр}})^{0,14}\} \text{ м}^2/\text{с}. \quad (1.47)$$

Коэффициент диффузии молекул газа A , растворенных в жидкости B , можно подсчитать ориентировочно по выражению:

$$D_{\text{ж}} = 10^6 [(1/M_A) + (1/M_B)]^{1/2} [1 + 0,2 \eta_{\text{ж}}^{1/2} (t-20)/\rho_{\text{ж}}] / \{c \eta_{\text{ж}}^{1/2} [(10^6 \nu_A)^{1/3} + (10^6 \nu_B)^{1/3}]^2\}, \quad (1.48)$$

где $\eta_{\text{ж}}$ - коэффициент динамической вязкости чистой жидкости B при 20°C, мПа·с; t - температура раствора, °C; c - коэффициент, зависящий от ассоциированности молекул раствора, который можно принимать: для неассоциированных жидкостей (бензол, эфиры) 1; для ацетона 1,15; для спиртов 2; для воды 4,7.

Коэффициенты диффузии веществ в разбавленных растворах приближенно можно подсчитать по формуле:

$$D_{\text{ж}} = 7,4 \cdot 10^{-12} (c_1 M)^{0,5} T / [\eta_{\text{ж}} (10^6 \nu)^{0,6}], \quad (1.49)$$

где M - молярная масса растворителя; ν - молекулярный объем растворенного газа, м³/моль; T - температура раствора, К; c_1 - коэффициент, который можно принимать: для неассоциированных жидкостей 1; для спиртов 1,5; для воды 2,6.

Коэффициент диффузии газа в жидкости D_t (при температуре t) связан с коэффициентом диффузии D_{20} (при температуре 20°C) следующей приближенной зависимостью:

$$D_t = D_{20} [1 + b(t - 20)], \quad (1.50)$$

в которой температурный коэффициент может быть определен по эмпирической формуле

$$b = 0,2 \eta^{1/2} \rho^{1/3}, \quad (1.51)$$

где η - динамический коэффициент вязкости жидкости при 20°C, мПа; ρ - плотность жидкости, кг/м³.

В движущейся многокомпонентной газовой среде плотность конвективного потока массы определяется по соотношению, аналогичному уравнению Ньютона-Рихмана:

$$m/(\tau f) = \beta \Delta C, \text{ кг/(м}^2\text{·с)}, \quad (1.52)$$

где β - коэффициент массоотдачи, м/с; ΔC - разность концентраций диффундирующего вещества в потоке, кг/м³.

Значения коэффициентов массоотдачи для конкретных процессов массообмена определяются опытным путем и обобщаются в форме критериальных зависимостей.

В неподвижных аэродисперсных системах может происходить диффузионное распространение взвешенных частиц размером менее 1 мкм. Такие частицы совершают хаотичные перемещения наподобие броуновского движения молекул, но с меньшей интенсивностью. Диффузия частиц является следствием их столкновений с молекулами, однако происходит значительно медленнее, чем диффузия молекул в газе. Коэффициенты диффузии частиц могут быть сравнимы по порядку с коэффициентами диффузии молекул в жидких растворах и изменяются ориентировочно в пределах $3 \cdot 10^{-11} \dots 3 \cdot 10^{-7}$ м²/с для частиц размерами соответствен-

но от 10^{-6} до 10^{-8} м. Коэффициент диффузии частиц D приближенно можно подсчитать по формуле:

$$D = RT C_K / (3 \pi \eta_g d_{cp} N), \quad (1.53)$$

где d_{cp} - средний диаметр частиц, м; N - число Авогадро; C_K - число Каннингхема.

Число Каннингхема вводится в формулу (1.53) для учета проскальзывания частиц относительно молекул. Для частиц, взвешенных в воздухе при атмосферном давлении, его можно определить по упрощенному соотношению:

$$C_K = 1 + (6,2 \cdot 10^{-7} \cdot T / d_{cp}). \quad (1.54)$$

В потоках аэрозолей движение взвешенных частиц разных размеров имеет различный характер. Если режим движения потока ламинарный, а размеры частиц соизмеримы с длиной свободного пробега молекул (ориентировочно 10^{-7} м и менее), то на их движении существенно сказываются диффузионные процессы.

Характер движения частиц, размеры которых превосходят длину свободного пробега молекул, в основном определяются силами, формирующими поток аэрозоля (инерционными, гравитационными, электрическими и т.д.) и сопротивлением среды.

Диапазоны размеров, в которых реализуются различные режимы движения частиц, устанавливают по критерию (числу) Кнудсена (Kn):

$$Kn = 2 l_{mf} / d_{ch}, \quad (1.55)$$

где l_{mf} - средняя длина пробега молекул газа при заданных параметрах состояния, d_{ch} - диаметр частицы, причем обе величины выражают в одинаковых единицах измерения.

Если $Kn > 0,1$ при размерах взвешенных частиц менее 10^{-6} м, аэрозоль может рассматриваться как дискретная среда, взвешенные частицы которой перемещаются в пространстве между молекулами газа-носителя. При этом различают 3 модели перемещения частиц: движение со скольжением ($0,1 < Kn < 0,3$), переходное ($0,3 < Kn < 10$) и броуновское или свободномолекулярное ($Kn > 10$).

При размерах частиц более 10^{-6} м поправкой Каннингхема пренебрегают, среду рассматривают как сплошную, а режим движения частиц называют гидродинамическим или стоковским. В качестве характеристики движения одиночной частицы в сплошном газовом потоке принимают для нее критерий Рейнольдса Re_{ch} , который подсчитывают по соотношению:

$$Re_{ch} = d_{ch} \cdot \varphi_g (w_{ch} - w_g) / \eta_g, \quad (1.56)$$

где φ_g - объемная доля газа в потоке; w_{ch} , w_g - скорости частицы и газа-носителя.

Обычно число Re_{ch} для твердых взвешенных частиц в пылегазовых выбросах имеет величину порядка $10^4 \dots 10^2$.

При проектировании пылегазоочистных устройств размеры частиц загряз-

нителей характеризуют также *числом (параметром) Стокса*, который подсчитывают как отношение диаметра частицы или расстояния между частицами к характерному размеру l канала, в котором перемещается аэрозоль:

$$Stk = d_p/l. \quad (1.57)$$

Скорость частицы в потоке может меняться вследствие изменения величины и направления действующих на нее сил. Характеристикой интенсивности изменения скорости частиц в таких случаях служит *время релаксации* τ :

$$\tau = d_{ч.ср}^2 \cdot \rho_{ч} \cdot C_k / (18 \eta_r), \quad (1.58)$$

где *коэффициент Каннингхема* C_k учитывают, если средний диаметр частиц аэрозоля $d_{ч.ср}$ меньше 1 мкм.

Изменение направления и скорости потока аэрозоля при обтекании препятствий часто используется для отделения взвешенных частиц от газаносителя. Молекулы газа, огибая препятствие, образуют линии тока, расходящиеся перед препятствием и смыкающиеся за ним. Параметры обтекания определяются в основном гидродинамическим режимом потока и геометрическими характеристиками препятствия. Характер перемещения взвешенных частиц в значительной степени зависит и от их размеров.

Мелкие частицы (ориентировочно $Kn > 1$) огибают препятствие по линии тока вместе с молекулами. Если они проходят от препятствия на расстоянии не более длины свободного пробега, то под ударами молекул могут сойти с линии тока и достичь поверхности препятствия. Для характеристики переноса взвешенных частиц на препятствие используют безразмерные числа Рейнольдса относительно препятствия ($Re_{пр}$) и *Шмидта* (Sc):

$$Re_{пр} = w \cdot \rho_r \cdot d_{пр} / \eta_r, \quad (1.59)$$

$$Sc = \eta_r / (\rho_r \cdot D), \quad (1.60)$$

где $d_{пр}$ - диаметр препятствия, м; D - коэффициент диффузии частиц, m^2/c .

Числа $Re_{пр}$ обычно изменяются в пределах $10^{-1} \dots 10^4$, числа Sc - в пределах $10^2 \dots 10^6$.

Частицы с числом $Kn < 0,5$ практически не ощущают столкновений с молекулами. Их движение в потоке зависит от соотношения сил инерции и сопротивления воздуха (без учета влияния гравитационных, электрических и других силовых полей), характеризуемого *инерционным параметром* частицы $M_{ч}$:

$$M_{ч} = C_k \cdot \rho_{ч} \cdot d_{ч}^2 \cdot w / (9 \eta_r \cdot d_{пр}). \quad (1.61)$$

Величину $M_{ч} \cdot d_{пр}$ можно интерпретировать как тормозной путь частицы диаметром $d_{ч}$ и плотностью $\rho_{ч}$, имевшей начальную скорость w , в неподвижной газовой среде с вязкостью η_r при отсутствии каких-либо воздействий на частицу, кроме силы сопротивления газа. Параметр $M_{ч}$ может рассматриваться и как *число Стокса*, характеризующее процесс огибания частицей препятствия.

Частицы с инерционным параметром $M_{ч} > 0,08$ (ориентировочная ве-

личина) не могут обходить препятствие вместе с молекулами газа и продолжают движение в прежнем направлении. Сходя с линии тока, они сталкиваются с препятствием и захватываются им.

При небольших числах $Re_{пр}$ (ориентировочно $Re_{пр} < 1$) течение потока около препятствия определяется вязкостью. Возмущения, создаваемые препятствием, передаются на расстояния, соизмеримые с его радиусом, и линии тока плавно огибают препятствие. Такое течение называют *вязким*.

При больших числах $Re_{пр}$ (ориентировочно $Re_{пр} > 500$) режим обтекания препятствия становится потенциальным (невязким). Это означает, что вязкий подслой остается только в области, непосредственно прилегающей к поверхности препятствия, и возмущения от препятствия не передаются в более отдаленные области потока. Поэтому линии тока расходятся, круто изгибаясь в непосредственной близости к препятствию.

Влияние сил инерции на осаждение частиц в потенциальном потоке значительно выше, чем в вязком.

Частицы любых размеров могут быть захвачены препятствием, даже огибая его по линии тока, если поверхности частицы и препятствия соприкоснутся. Это явление может произойти тогда, когда линия тока удалена от поверхности препятствия не более чем на радиус частицы. Улавливание частиц вследствие их касания препятствия характеризуется параметром перекрывания (касания, зацепления):

$$D_{кас} = d_ч/d_{пр}. \quad (1.62)$$

1.11. Кинетика гетерогенных процессов

Как показывают исследования, любой гетерогенный процесс в общем случае состоит из нескольких стадий:

- диффузия реагента к поверхности раздела фаз (в зону реакции);
- адсорбция реагента на реакционной поверхности;
- собственно химический акт взаимодействия исходных веществ;
- десорбция продуктов реакции с границы раздела фаз;
- диффузия продуктов взаимодействия из зоны реакции.

Расшифровка всех элементарных стадий гетерогенного и (в отдельных случаях, например в цепных реакциях) гомогенного процессов, закономерностей, которым эти стадии подчиняются, дает возможность судить о *механизме* химических реакций.

Общая скорость гетерогенного процесса определяется обычно скоростью наиболее медленной (*лимитирующей*) стадии. Если наиболее медленной является диффузионная стадия, то говорят о диффузионном характере процесса, о том, что он лимитируется диффузией, протекает в *диффузионной области*. Если наиболее медленными являются адсорбционно-

десорбционно-химические стадии, то говорят о кинетическом характере процесса, о его протекании в *кинетической области*. При примерном равенстве скоростей диффузионного и химического взаимодействия процесс находится в *переходной области*.

К гетерогенным реакциям в кинетической области могут быть применены уравнения гомогенных реакций с тем отличием, что действующей концентрацией является не объемная, а поверхностная. Поведение гетерогенных реакций в диффузионной области подчиняется основным закономерностям диффузионных процессов.

Диффузионную и кинетическую области реакций можно отличить по ряду признаков. Вот некоторые из них:

а) величины энергии активации, которые в диффузионной области не превышают 30 кДж/моль, в кинетической составляют не менее 40 кДж/моль;

б) перемешивание, турбулизация и т.п. влияют на скорость реакции в диффузионной области и не сказываются на ней при кинетическом характере процесса;

в) температура гораздо существеннее влияет на скорость реакции в кинетической области (изменение в 2...4 раза на каждые 10°C);

г) всегда первый порядок реакции в диффузионной области и произвольный (от 0 до 2) - в кинетической.

В какой области (кинетической, диффузионной, переходной) протекает процесс, определяется как его природой, так и условиями осуществления (температурой, интенсивностью перемешивания и др.). Изменяя их, можно перевести процесс из одной области в другую. Высокотемпературные процессы, например, с участием расплавов, идут обычно в диффузионной области, низкотемпературные могут иметь сильные кинетические затруднения. Повышение температуры приводит, в конечном счете, к переводу процесса из кинетического режима в диффузионный вследствие большего влияния этого фактора на собственно химический акт взаимодействия в сравнении с диффузией.

Знание режима, в котором протекает реакция, имеет важное практическое значение. Это позволяет грамотно определить параметры, наиболее эффективно влияющие на скорость гетерогенного процесса в целом (ускоряющего или замедляющего его).

В кинетической области весьма продуктивно изменение температуры и малоэффективны мероприятия, связанные с интенсификацией перемешивания, со скоростью подвода реагентов и т.п. В диффузионной области влияние рассмотренных факторов противоположно.

1.12. Составы многокомпонентных систем

Наиболее важной характеристикой раствора является его состав. Он отражает и качественную (из каких компонентов раствор состоит), и количественную (в каких концентрациях компонент содержится в растворе) стороны раствора. Имеется несколько способов выражения концентраций раствора.

Концентрацией раствора называется отношение количеств (масс, объемов) растворенного вещества и раствора или растворителя.

Известны следующие способы выражения их концентраций: процентная, доляная, молярная, моляльная, нормальная, титр.

Процентный способ выражения концентраций указывает, какой процент растворенного вещества находится в растворе. При этом различают массовую и объемную процентные концентрации.

Более распространена *массовая процентная концентрация*, которая обычно специально не оговаривается. Так, 5%-ный водный раствор поваренной соли означает, что он содержит 5 г. хлористого натрия в 100 г. раствора, а вода в нем составляет 95 г. Эту же массовую концентрацию можно выразить в *долях массы*, приняв общее количество раствора за единицу. В рассматриваемом примере доля поваренной соли составляет 0,05.

Массовая доля C_i i -го компонента в растворе, содержащем k компонентов, определяется по формуле:

$$C_i = g_i / (g_1 + g_2 + \dots + g_k), \quad (1.63)$$

где $g_{1,2,\dots,k}$ - количество компонента, выраженное в граммах, килограммах и других единицах массы.

Массовая процентная концентрация используется при определении химического состава жидких и твердых веществ, при составлении материальных балансов технологических процессов, при технологических расчетах в ряде основных отраслей промышленности (горнодобывающей, металлургической, химической).

Объемные соотношения компонентов раствора выражают в *объемных процентах* или в *объемных долях*. Этот способ выражения концентраций применяют в отдельных случаях к жидким растворам или газовым смесям. Так, градусы крепости водно-спиртовых смесей выражают объемный процент спирта в растворе, состав воздуха по основным компонентам (азот, кислород и др.) также выражают в объемных процентах.

Объемная доля φ i -го компонента определяется по формуле:

$$\varphi = V_i / (V_1 + V_2 + \dots + V_k), \quad (1.64)$$

где $V_{1,2,\dots,k}$ - объемы компонентов.

Для перехода от массовых к объемным концентрациям и наоборот необходимо использовать соотношение:

$$g_i = \rho_i V_i, \quad (1.65)$$

где ρ_i - плотность i -го компонента.

В экологии и в некоторых других науках концентрации выражают как количество массы растворенного вещества в единице объема (г/л, г/м³ и т.д.) или в единице массы раствора либо растворителя (мг/кг, г/т и т.п.). В таких единицах выражают, в частности, предельно допустимые концентрации, выбросы и сбросы веществ, загрязняющих атмосферу, воду, почву, а также концентрации элементов при их незначительном содержании в рудах (например, 5 г/т золота в золотоносной породе).

В микроэлектронике и производстве сверхчистых материалов концентрации примесей выражают числом их атомов, приходящихся на 1 млн (*ppm*) или 1 млрд (*ppb*) атомов основного вещества. Иногда в *ppm* выражают количество объемных частей загрязнителя на миллион объемных частей газовых выбросов, т.е. объемную долю, взятую от миллиона.

Массовые и объемные концентрации просты для усвоения, однако неудобны в химических и физико-химических расчетах, где необходимо учитывать мольные и эквивалентные количества реагирующих веществ. В этом случае предпочтительнее выражение концентраций в мольных долях или в мольных процентах.

Мольная доля i -го компонента равна отношению числа его молей n к сумме молей ($n_1 + n_2 + \dots + n_k$) всех k компонентов раствора. Она определяется по формуле:

$$N_i = n_i / (n_1 + n_2 + \dots + n_k); \quad (1.66)$$

$$n_i = g_i / M_i, \quad (1.67)$$

где M_i - молекулярная масса i -го вещества.

Мольная масса для идеальных газов может быть выражена также через их давление p_i и общее давление смеси P :

$$N_i = p_i / (p_1 + p_2 + \dots + p_k) = p_i / P. \quad (1.68)$$

Мольный процент равен $100 N_i$. При переходе от мольных долей и мольных процентов к массовым и объемным долям и соответствующим процентам необходимо использовать формулы (1.65) и (1.67). Для газовых смесей, в пределах применимости к ним законов идеальных газов, объемные и мольные характеристики состава совпадают, поскольку 1 моль «любого» идеального газа занимает одинаковый объем (22,4 л).

Для водных растворов в общей и аналитической химии, физической химии и в ряде других случаев используют выражение состава через мольное или эквивалентное количество растворенного вещества, отнесенное к единице объема или массы раствора или растворителя (молярная, моляльная, нормальная концентрации, титр).

Молярная концентрация (молярность) выражается числом молей растворенного вещества в 1 л раствора.

Раствор, в 1 л которого присутствует 1 моль растворенного вещества, называется *молярным*. Молярность раствора обычно обозначают буквой M . Если в 1 л раствора содержится 0,1 M вещества, то раствор называют децимолярным, при 0,01 M - сантимольным и т.д. Молярный раствор поваренной соли при ее молекулярной массе 58,5 г имеет массовую концентрацию 58,5 г/л хлористого натрия.

Молярная концентрация зависит от температуры, так как объем раствора изменяется вследствие термического расширения. Поэтому часто используют моляльные концентрации, величина которых от температуры не зависит.

Моляльность - концентрация, выраженная числом молей растворенного вещества в 1000 г растворителя.

Между молярной долей и моляльностью m_i i -го компонента существует соотношение:

$$N_i = m_i / (m_i + 1000/M), \quad (1.69)$$

где M - молекулярная масса растворителя.

Нормальная концентрация, или нормальность раствора, выражается числом химических эквивалентов \mathcal{E} вещества, содержащихся в 1 л раствора. В свою очередь, \mathcal{E} есть отношение молярной массы вещества к его валентности n .

Раствор, в 1 л которого содержится один эквивалент растворенного вещества, называется *нормальным*.

Если в 1 л имеется 0,1 экв. вещества, то раствор - децинормальный, при 0,01 - санинормальный и т.д. Нормальность обозначают буквой n (иногда N). Нормальный раствор серной кислоты ($M = 98$, $n = 2$) содержит 49 г/л H_2SO_4 , а децинормальный - 4,9 г/л.

Нормальные концентрации очень удобны, так как растворы одинаковой нормальности реагируют в равных объемах. При разных нормальностях растворы реагируют в объемах обратно пропорциональных их нормальностям.

Для веществ с валентностью равной единице молярные и нормальные концентрации совпадают.

Титр раствора - это количество граммов вещества, содержащееся в 1 мл раствора. Обычно титр обозначают буквой T . Тогда

$$T = n \cdot \mathcal{E} / 1000. \quad (1.70)$$

Например, титр децинормального раствора серной кислоты равняется $0,1 \times 49 / 1000 = 0,0049$ г/мл. Титрованные растворы широко применяют в аналитической химии.

Нормальность и титр раствора, как и молярность, зависят от температуры.

Однозначно определить состав многокомпонентной системы можно только

в том случае, если она равновесна, т.е. находится в таком состоянии, когда в любой ее части параметры состояния постоянны и одинаковы. Содержание компонентов и другие характеристики реальной смеси могут быть оценены лишь с некоторой степенью приближения. Чтобы обеспечить возможность применения математического аппарата к расчетам реальных систем, их значительно упрощают, подменяя идеальными моделями.

Гомогенную газовую смесь представляют в виде смеси идеальных газов, считая возможным применять к ней и к каждому ее компоненту законы идеальных газов. Существует несколько общепринятых способов выражения состава такой смеси. Для расчетов процессов, связанных с изменением давления в системе, состав смеси обычно задают в единицах давления.

Согласно *закону Дальтона* давление газовой смеси P можно подсчитать, складывая парциальные давления ее компонентов:

$$P = \sum_{i=1}^N p_i. \quad (1.71)$$

Парциальным давлением i -того компонента называют давление, которое он производил бы при температуре смеси и в том же количестве, если бы один занимал весь объем смеси. Задание состава идеальной газовой смеси набором парциальных давлений ее компонентов равносильно заданию количества (числа молей) каждого компонента в долях от общего количества (числа молей) смеси.

По *закону Амага*, аналогичному с *законом Дальтона*, предполагается аддитивность парциальных объемов:

$$V = \sum_{i=1}^N V_i. \quad (1.72)$$

Парциальный объем i -того компонента газовой смеси - это объем, который он занимал бы, находясь в том же количестве при температуре и давлении смеси. Исходя из этого, состав смеси может задаваться парциальными объемами компонентов в единицах измерения объема.

Необходимо помнить, что понятия парциальных давлений и объемов являются математическими абстракциями. Каждый компонент газовой смеси, находящейся в состоянии равновесия, равномерно распределен по всему предоставленному для смеси объему, а его давление равно давлению смеси.

Часто составы смесей задают относительными величинами, используя для этого объемные, молярные и массовые доли или проценты.

Объемная доля i -того компонента r_i выражается отношением его парциального объема к объему смеси, молярная доля n_i - количеством вещества (молей) i -того компонента, отнесенным к количеству вещества (молей) смеси, массовая доля g_i - отношением массы i -того компонента к массе смеси:

$$r_i = V_i/V; \quad n_i = N_i/N; \quad g_i = m_i/m. \quad (1.73)$$

Численные значения объемных и молярных долей компонентов идеальной газовой смеси одинаковы, так как в равных объемах идеальных газов при равенстве температур и давлений содержится одинаковое количество вещества (молей). Массовые доли связаны с объемными и молярными долями соотношением:

$$g_i = r_i \mu_i / \mu = n_i \mu_i / \mu, \quad (1.74)$$

где μ - средняя (кажущаяся) молярная масса смеси, которую подсчитывают по правилу аддитивности:

$$\mu = \sum_{i=1}^N \mu_i r_i = 1 / \sum (g_i / \mu_i). \quad (1.75)$$

Очевидно, что

$$\sum_{i=1}^N r_i = \sum_{i=1}^N n_i = \sum_{i=1}^N g_i = 1. \quad (1.76)$$

Наряду с долями содержание компонентов смеси выражают в объемных, молярных и массовых процентах.

В практике пылегазоочистки принято состав газа-носителя (воздуха, дымовых газов) задавать объемными или массовыми процентами, а содержание вредных ингредиентов - массовыми концентрациями на единицу объема выбросов. Обычная величина концентраций загрязнителей до очистки имеет порядок $10^2 \dots 10^3$ кг/м³, после очистки - 10^{-4} кг/м³. Предельно допустимые концентрации химических соединений средней токсичности в атмосферном воздухе нормируются в пределах $10^{-6} \dots 10^{-9}$ кг/м³, а особо опасных веществ (например, канцерогенов) - 10^{-11} кг/м³.

Гетерогенные выбросы невозможно даже приближенно рассматривать как равновесные системы. Поэтому свойства газовой среды (дисперсионной фазы) и взвешенных частиц (дисперсной фазы) рассматривают отдельно. Для описания характеристик газовой фазы в основном применяется рассмотренное выше приближение смеси идеальных газов, а для дисперсной части - нормальное распределение случайных величин.

Состав взвешенных частиц характеризуют концентрацией и дисперсностью. Концентрацию дисперсной фазы чаще всего представляют как массу частиц в единице объема дисперсионной фазы.

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 ре-

зультатов разрабатываемого способа обезвреживания, необходимо иметь информацию о химическом составе загрязнителей и свойствах ингредиентов в области параметров, соответствующей условиям их обработки.

Состояние истинных растворов (жидких и газообразных) зависит от двух термодинамических параметров и концентрации. Свойства истинных газообразных растворов (гомогенных газовых смесей) и способы выражения их состава рассмотрены в предыдущих разделах.

Концентрации жидких растворов обычно представляют по одному из двух способов, различающихся тем, что количество отдельных ингредиентов и всей смеси выражают в одних и тех же или разных единицах измерения. По первому способу наиболее употребительны концентрации, выраженные в массовых, объемных или молярных долях (или процентах). Они представляют собой массу, объем или количество молей растворенного вещества, отнесенных соответственно к массе, объему или количеству молей всего раствора или растворителя (для получения процентов результат необходимо умножить на 100). По второму способу наиболее часто пользуются следующими вариантами выражения концентрации: моляльностью, т.е. числом молей растворенного вещества в 1 кг растворителя; молярностью (мольностью), т.е. числом молей растворенного вещества в 1 л раствора; нормальностью, т.е. числом грамм - эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора; титрами, т.е. числом граммов (килограммов) растворенного вещества в 1 мл (л) раствора.

В расчетах параметров процессов, протекающих с переменной температурой, удобно выражать концентрации моляльностью, мольными или массовыми долями (процентами), поскольку их значения не зависят от температуры. Выражение концентраций ингредиентов их нормальностью облегчает расчеты процессов в системах с химическими превращениями.

Используемые в дальнейшем изложении и расчетах обозначения концентраций вещества A в веществе B , выраженных различными способами, приведены в таблице 1.2, а в таблице 1.3 представлены формулы для пересчета концентраций вещества A в жидкой фазе. Формулы справедливы и для газовой фазы с заменой обозначения "х" на "у". В формулах таблицы 1.3 M_A , M_B , M_{mx} обозначают молярные массы веществ A , B и их смеси, кг/моль, при этом молярная масса смеси определяется по правилу аддитивности (например, по жидкой фазе $M_{mx} = M_A \cdot x_n + M_B(1 - x_n)$; ρ - плотность смеси, кг/м³.

Таблица 1.2.

Способы выражения концентраций

Способ выражения концентрации вещества A	Условное обозначение	
	в газовой фазе	в жидкой фазе
Молярная доля: кмоль A /кмоль $(A+B)$	y_n	x_n
Массовая доля: кг A /кг $(A+B)$	y_g	x_g

Относительная мольная доля: кмоль A /кмоль B	Y_n	X_n
Относительная массовая доля: кг A /кг B	Y_g	X_g
Мольная концентрация: кмоль A /м ³ ($A+B$)	C_{nV}	C_{nX}
Массовая концентрация: кг A /м ³ ($A+B$)	C_{gV}	C_{gX}

Таблица 1.3

Взаимный перевод выражений концентраций

Концентрации искомые	Концентрации заданные					
	x_n	x_g	X_n	X_g	C_{nx}	C_{gx}
x_n	1	$\frac{x_g M_{mx}}{M_A}$	$\frac{X_n}{1+X_n}$	$\frac{M_B X_g}{M_B X_g + M_A}$	$\frac{C_{nx} M_{mx}}{\rho}$	$\frac{C_{gx} M_{mx}}{\rho M_A}$
x_g	$\frac{M_A x_n}{M_{mx}}$	1	$\frac{M_A X_n}{M_A X_n + M_B}$	$\frac{X_g}{1+X_g}$	$\frac{M_A C_{nx}}{\rho}$	$\frac{C_{gx}}{\rho}$
X_n	$\frac{x_n}{1-x_n}$	$\frac{x_g M_B}{M_A(1-x_g)}$	1	$\frac{M_B X_g}{M_A}$	$\frac{M_B C_{nx}}{\rho - M_A C_{nx}}$	$\frac{M_B C_{gx}}{M_A(\rho - C_{gx})}$
X_g	$\frac{M_A x_n}{M_B(1-x_n)}$	$\frac{x_g}{1-x_g}$	$\frac{M_A X_n}{M_B}$	1	$\frac{M_A C_{nx}}{\rho - M_A C_{nx}}$	$\frac{M_B C_{gx}}{\rho - C_{gx}}$
C_{nx}	$\frac{\rho x_n}{M_{mx}}$	$\frac{\rho x_g}{M_A}$	$\frac{\rho X_n}{M_A X_n + M_B}$	$\frac{\rho X_g}{M_A(1+X_g)}$	1	$\frac{C_{gx}}{M_A}$
C_{gx}	$\frac{\rho M_A x_n}{M_{mx}}$	ρx_g	$\frac{M_A \rho X_n}{M_A X_n + M_B}$	$\frac{\rho X_g}{1+X_g}$	$M_A C_{nx}$	1

Разбавленные растворы достаточно точно подчиняются законам межфазного равновесия Рауля и Генри. По *закону Рауля* в равновесном состоянии двухфазной системы парциальное давление пара i -того компонента жидкой смеси над раствором пропорционально его мольной доле x_i в растворе:

$$p_i = x_i p_{i, \text{нас}}, \quad (1.77)$$

где $p_{i, \text{нас}}$ - давление насыщенного пара i -того компонента в чистом виде при температуре смеси.

Согласно *закону Генри*, мольная доля i -того компонента пара в растворе при равновесном состоянии двухфазной системы пропорциональна его парциальному давлению в этой системе:

$$x_i = \psi p_i, \quad (1.78)$$

где ψ - коэффициент Генри.

Коэффициент Генри зависит от физико-химических свойств растворимого газа, растворителя, температуры системы и устанавливается опытным путем.

1.13. Структурно-геометрические характеристики пористых сред

Пористые или зернистые слои образуют осадки при фильтровании, гранулы сорбентов и катализаторов, насадки в массообменных аппаратах.

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 объем, занимаемый телом через V , то $\varepsilon = 1 - V$.

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

$$a = F_{\text{сл}}/V_{\text{сл}}, \quad (1.79)$$

где $F_{\text{сл}}$ – общая площадь поверхности зерен слоя, м^2 ; $V_{\text{сл}}$ – объем зерен слоя, м^3 .

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:

$$\Delta P_c = \lambda H a \rho w_0^2 / (8 \varepsilon^3), \quad (1.80)$$

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_c – 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

$$\lambda = 133/Re + 2,34. \quad (1.81)$$

Критерий Рейнольдса определяют по формуле

$$Re = 4 w_0 \rho_c / (a \mu_c), \quad (1.82)$$

где μ_c – динамическая вязкость жидкости или газа.

Если неизвестно значение a , можно использовать выражение, полученное исходя из внешней задачи гидродинамики при обтекании отдельных элементов слоя:

$$\Delta P_c = 3 \lambda H(1 - \varepsilon) \rho_c w_0^2 / (4 \varepsilon^3 d_{\text{ч}} \Phi), \quad (1.83)$$

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

$$Re = 2/3 [\Phi/(1 - \varepsilon)] Re_0, \quad (1.84)$$

где $Re_0 = w_0 d_{\text{ч}} \rho_c / \mu_c$.

Связь между удельной поверхностью и другими характеристиками слоя осуществляется с помощью соотношения

$$a = 6(1 - \varepsilon)/(\Phi d_{\text{ч}}). \quad (1.85)$$

При движении газов или паров через слои насадки в виде колец Рашига внутренние полости колец нарушают равномерность распределения пустот. В этом случае для расчета λ используют соотношения:

- для колец, загруженных навалом

$$\text{при } Re < 40 \quad \lambda = 140/Re, \quad (1.86)$$

$$\text{при } Re > 40 \quad \lambda = 16/Re^{0.2}; \quad (1.87)$$

- для правильно уложенных колец

$$\lambda = A/Re^{0.375}, \quad (1.88)$$

$$A = 3,12 + 17(d_3/H)(d_{\text{в}}/d_{\text{н}}), \quad (1.89)$$

где $d_3 = 4\varepsilon/a$ - эквивалентный диаметр насадки, м; $d_{\text{в}}$ и $d_{\text{н}}$ - внутренний и наружный диаметр кольца Рашига, м.

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 $h_{\text{ц}}/d_{\text{ц}} = 0,05$.

Для взвешенных в потоке псевдооживленных (подобных жидкости) слоев гидравлическое сопротивление определяют по формуле

$$\Delta P_{\text{пс}} = H(1 - \varepsilon)(\rho_{\text{т}} - \rho_{\text{с}})g, \quad (1.90)$$

где $\rho_{\text{т}}$ - плотность твердых частиц, образующих слой, кг/м^3 ; $\rho_{\text{с}}$ - плотность среды, кг/м^3 .

Произведение $H(1 - \varepsilon)$ представляет объем твердых частиц, приходящийся на единицу поперечного сечения цилиндрического аппарата постоянного сечения, и он не меняется при переходе от неподвижного к псевдооживленному слою:

$$H(1 - \varepsilon) = H_{\text{пс}}(1 - \varepsilon_{\text{пс}}), \quad (1.91)$$

где $H_{\text{пс}}$ и $\varepsilon_{\text{пс}}$ - высота (м) и порозность псевдоожиженного слоя.

Критерий Рейнольдса, соответствующий скорости начала псевдоожижения, находят путем решения квадратного уравнения

$$1,75 Re_{\text{пс}}^2 / (\varepsilon^3 \Phi) + 150(1 - \varepsilon) Re_{\text{пс}} / (\varepsilon^3 \Phi^2) - Ar = 0, \quad (1.92)$$

где $Ar = \rho_c g d_{\text{ч}}^3 (\rho_{\text{т}} - \rho_c) / \mu_c^2$ - критерий Архимеда.

Для частиц, близких к сферическим

$$Re_{\text{пс}} = Ar / (1400 + 5,22 Ar^{1/2}). \quad (1.93)$$

Скорость начала псевдоожижения

$$w_{\text{пс}} = Re_{\text{пс}} \mu_c / (\rho_c d_{\text{ч}}). \quad (1.94)$$

Для определения скорости свободного витания $w_{\text{св}}$, при которой происходит разрушение псевдоожиженного слоя и массовый унос частиц, рассчитывают критерий $Re_{\text{св}}$, соответствующий скорости свободного витания частиц:

$$Re_{\text{св}} = Ar / (18 + 0,575 Ar^{1/2}), \quad (1.95)$$

откуда получаем

$$w_{\text{св}} = Re_{\text{св}} \mu_c / (\rho_c d_{\text{ч}}). \quad (1.96)$$

Псевдоожиженный слой существует в диапазоне скоростей

$$w_{\text{пс}} < w_0 < w_{\text{св}}. \quad (1.97)$$

Порозность псевдоожиженного слоя определяют по формуле

$$\varepsilon_{\text{пс}} = [(18 Re_{\text{пс}} + 0,36 Re_{\text{пс}}^2) / Ar]^{0,21}. \quad (1.98)$$

Рассчитав $\varepsilon_{\text{пс}}$, можно определить высоту псевдоожиженного слоя

$$H_{\text{пс}} = H(1 - \varepsilon) / (1 - \varepsilon_{\text{пс}}). \quad (1.99)$$

При расчете гидравлического сопротивления барботажных тарельчатых аппаратов, применяемых для мокрой пылегазоочистки и абсорбционной очистки газов, требуется определить гидравлическое сопротивление «сухих» неорошаемых тарелок ΔP_c , через которые проходит газ или парогазовая смесь:

$$\Delta P_c = \zeta_c \rho_c w_{\text{г}}^2 / 2, \quad (1.100)$$

где ζ_c - коэффициент сопротивления сухой тарелки; $w_{\text{г}}$ - скорость газа в отверстиях (щелях, прорезях колпачков) тарелки, м/с.

Глава 2. Характеристики загрязнений окружающей среды и основные методы ее защиты

2.1. 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 промыш-

ленным предприятием, хотя последняя может быть более токсичной в силу своего сложного состава.

Вопрос о том, чем загрязняют окружающую среду, в настоящее время довольно ясен. Сейчас уже не вызывает сомнения включение в разряд загрязняющих агентов тепла, шума и т.д. В "Словаре терминов и понятий, связанных с охраной живой природы", в частности, приводятся определения различных видов загрязнений окружающей среды. С использованием материалов данной работы загрязнения классифицированы следующим образом (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Классификация видов загрязнений окружающей среды

Загрязнение	Определение
1	2
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.

1	2
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
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 можно сказать об электромагнитных полях, радиоактивном фоне, температурных нагрузках, оптических явлениях и прочих физических, а также биологических, информационных и других параметрах.

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 = $1/\text{индекс загрязнения}$.

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 были научно обоснованы и установлены гигиенические нормативы более чем для 400 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. Более точный учет характера воздействия достигается введением коэффициентов массы и выбором вида функции S .

ПДК - предельно допустимая концентрация химического вещества в воздухе рабочей зоны, мг/м^3 . 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 ча-

сов или другой продолжительности, но не более 41 часа в неделю, в течение всего рабочего стажа.

ПДК_{сс} - предельно допустимая среднесуточная концентрация химического вещества в воздухе населенных мест, мг/м³. ПДК_{сс} 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.

ПДК_{мр} - предельно допустимая максимальная разовая концентрация химического вещества в воздухе населенных мест, мг/м³. ПДК_{мр} 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 ПДК_{сс}.

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. В СССР ПДК вредных веществ в природных водах были установлены более чем для 800 химических веществ. Эти вещества подразделяются на три группы по лимитирующему показателю вредности (общесанитарный, санитарно-токсикологический, органолептический), особо выделяется рыбохозяйственный показатель вредности.

Для обоснования предельно допустимых концентраций используется гипотеза о существовании пороговых концентраций токсичных веществ, ниже которых они не оказывают вредного воздействия на организм человека. По своей сути она исходит из формулы Парацельса "все - яд, важна доза" и, в общем, согласуется с обыденными представлениями. Однако построенная на ней концепция весьма спорна вследствие индивидуальности и неоднозначности результатов воздействия вредных веществ на организмы. Некорректность ПДК усугубляют и неопределенности в их формулировках. В первую очередь это относится к употреблению термина "здоровье", количественные критерии которого не установлены, а также к практической неосуществимости предлагаемых условий наблюдения за результатами вредных воздействий. Кроме того, значения ПДК не несут информации о влиянии загрязнений на другие объекты и их трансформациях в биосфере. Однако они имеют важное значение для решения организационных проблем охраны окружающей среды. Нормативы ПДК должны быть преобразованы в критерии для биомониторинга окружающей среды.

К настоящему времени по Российской Федерации утверждено более 1000 нормативов ПДК, и это наиболее обширная из существующих систем нормирования качества воздушной среды. Многие страны не имеют таких систем, а в тех странах, где они есть, количество нормативов много меньше. Так, по национальным стандартам качества воздуха США регламентируется 8 загрязнителей, а в перечне на разрешение строительства объектов с источниками загрязнения их фигурирует 12. Нормативы по диоксиду серы SO_2 имеют 24 страны, по оксиду углерода CO и оксидам азота NO_x - 17, по сероводороду H_2S - 13, по хлору Cl_2 - 12, по хлороводороду HCl - 11, по серной кислоте H_2SO_4 - 9, по азотной кислоте HNO_3 - 8, по аммиаку NH_3 - 7 стран. Очевидно, одна из причин такого подхода заключается в том, что количество выбрасываемых в атмосферу высокотоксичных веществ исчисляется сотнями тысяч наименований.

Несовершенство существующих законодательных систем нормирования качества воздушной среды состоит прежде всего в одностороннем характере их действия. Допуская загрязнение воздуха в той или иной мере, они дают возможность нормировать только ухудшение качества атмосферы. Их исходные предпосылки не позволяют оптимизировать наше отношение к природе, обеспечить необходимые условия устойчиво длительного развития человеческого общества. Пока же мы делегируем в пользу производства абстрактных для большинства материальных благ как свои права, так и права будущих поколений на качество воздушного бассейна планеты, не считаясь с тем, что это равносильно уничтожению будущего, поскольку право на чистый воздух неотделимо от права на жизнь.

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 совокупности 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.

2.2. Источники загрязнения атмосферы

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.

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.

Промышленное производство и другие виды хозяйственной деятельности людей сопровождаются выделением в воздух помещений и в атмосферный воздух различных веществ, загрязняющих воздушную среду.

Вредные вещества поступают в воздух помещений также в результате жизнедеятельности людей и животных.

В воздух поступают аэрозольные частицы (пыль, дым, туман), газы, пары, а также микроорганизмы и радиоактивные вещества. Качество воздуха ухудшается также из-за присутствия в воздухе носителей неприятных запахов.

В атмосферу Земли ежегодно поступает 150 млн. тонн различных аэрозолей; 220 млн. тонн диоксида серы; 450 млн. тонн оксида углерода; 75 млн. тонн оксидов азота. В год на каждого жителя Земли приходится в среднем 300 кг выбросов в атмосферу (в России более 400 кг).

Основными источниками загрязнения внешней воздушной среды являются:

- промышленные предприятия, в первую очередь, химические, нефтехимические и металлургические заводы;
- теплогенерирующие установки (тепловые электростанции, отопительные и производственные котельные);
- транспорт, в первую очередь, автомобильный.

На выбросы энергетических объектов приходится около 60%, транспорт 20-25%, промышленность 15-20%. Легковой автомобиль выбрасывает оксида углерода CO до 3 м³/г, грузовой - до 6 м³/г (3-6 кг/ч).

Поступление в воздушную среду производственных помещений и выброс в атмосферу паров, газов, аэрозолей и других вредных веществ - прямой результат несовершенства технологического и транспортного оборудования, в первую очередь, его негерметичности, а также отсутствия или недостаточной эффективности пылеулавливающих и локализирующих уст-

ройств и систем. Количество наиболее распространенных видов вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу от стационарных источников по ряду городов России, дано в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Выбросы вредных веществ в атмосферный воздух от стационарных источников в ряде городов России, тыс.т/год

Город	Вредные вещества					
	Всего	твердые	газооб- разные и жид- кие	из них		
				оксиды серы	оксиды азота	оксид уг- лерода
1	2	3	4	5	6	7
Архангельск	85	20	65	45	5	13
Братск	158	41	117	21	6	85
Волгоград	228	42	186	38	19	60
Иркутск	94	29	65	29	8	26
Кемерово	122	37	85	26	28	21
Красноярск	259	78	181	39	13	115
Магнитогорск	849	170	679	84	34	548
Москва	312	30	282	70	99	28
Новокузнецк	833	136	697	90	34	562
Санкт- Петербург	236	46	190	74	47	41
Усть- Каменогорск	143	24	119	69	12	36
1	2	3	4	5	6	7
Уфа	304	9	295	72	25	36
Челябинск	427	94	333	60	29	210

В 1988 г. на одного человека по России приходилось более 400 кг выбрасываемых в атмосферу вредных веществ в год.

В связи со значительным увеличением автомобильного парка постоянно возрастает его роль в загрязнении атмосферного воздуха.

Легковой автомобиль выбрасывает оксида углерода CO до 3 м³/ч, грузовой - до 6 м³/ч (3-6 кг/ч).

Особенно высокое содержание оксида углерода в воздухе отмечено на уличных перекрестках, где двигатели автомобилей работают на богатых смесях перед светофором.

В районах с узкими улицами с высокими домами большая концентрация оксида углерода рассеивается медленно и вызывает хронические отравления людей, длительное время находящихся в этих районах, особен-

но на перекрестках (регулирующих уличное движение, уличных торговцев и т.д.).

Оксид углерода в повышенных концентрациях обнаружен на значительной высоте, а также в рабочих и жилых помещениях высотных домов, на улицах с интенсивным автомобильным движением.

Большая концентрация оксида углерода может создаваться в кабинах шоферов, трактористов, комбайнеров и др.

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 к 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 производительности 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.

2.3. Характеристики пылегазовых загрязнителей воздуха

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.

Оксид углерода (угарный газ CO) — бесцветный газ, без запаха. Высокотоксичное вещество. Плотность по отношению к воздуху 0,967. Обра-

зуется в результате неполного сгорания углерода (сгорание углерода в условиях недостатка кислорода). Выделения СО происходят в литейных, термических, кузнечных цехах, в котельных, особенно работающих на угольном топливе, СО содержится в выхлопных газах автомашин, тракторов и т. д. Через легкие СО 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) HCN кислота (HCN), ее соли (KCN, NaCN, CH₃CN) 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 дыхательных путей. При больших концентрациях могут быть более тяжелые последствия вплоть до потери сознания, отека легких.

Окислы азота являются смесью соединений азота при их различном соотношении. 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. В производстве широко применяют бензол, толуол, ксилол. Их получают при перегонке каменного угля на коксохимических заводах и перегонке нефти.

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 ($(CH_3)_2C_6H_4$) $144^{\circ}C$. Поступают в организм через дыхательные пути и кожу. Наиболее опасным является бензол. Ароматические углеводороды действуют на кроветворные органы и на центральную нервную систему.

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 металлы могут быть в виде аэрозолей дезинтеграции и конденсации, а также в виде паров.

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

образуя т. н. «депо». 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 в 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 $1210...1260^{\circ}\text{C}$, температура кипения 1900°C . 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°C).

При нагревании цинка выше температуры плавления (939°C) 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°C , температура кипения 2200°C . 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°C, температура кипения 2900°C. 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.

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. Эти 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.

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 микроорганизмы - бактерии и вирусы. Питательной средой для их размножения и развития являются

биологические процессы, происходящие как в промышленности, так и в сельском хозяйстве.

2.4. 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 частицы 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.

Основное внимание уделено рассмотрению пыли, так как в большинстве случаев воздух приходится очищать от данного вида аэрозоля. Большинство систем очистки предназначено для улавливания пыли. Рассматриваются также другие виды аэрозолей.

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.

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. Например, при измельчении тела, имеющего форму куба и размеры $20 \times 10 \times 10$ мм, и превращении его в частицы кубической формы с размером 1 мкм, суммарная поверхность материала возрастет в 10000 раз и станет равной 6 м^2 (вместо 600 мм^2).

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.

Имеется несколько способов выражения размеров пылевых частиц: по диаметру частицы; по размеру в свету наименьших размеров ячеек сита, через которые проходят данные частицы; по диаметру шарообразных частиц, имеющих такую же массу; по наибольшему линейному размеру частиц неправильной формы; по диаметру условных шарообразных частиц, обладающих при одинаковой плотности скоростью витания, равной скорости витания данной пылевой частицы. Точно размер частицы может быть выражен диаметром шарообразной частицы. Однако частицы такой формы практически не встречаются. Поэтому для выражения размера частицы пользуются понятиями эквивалентный диаметр, седиментационный диаметр и др.

Эквивалентный диаметр частицы неправильной формы - диаметр шара, объем которого равен объему частицы, или диаметр круга, площадь которого одинакова с площадью проекции частицы.

Седиментационный диаметр частицы - диаметр шара, скорость оседания и плотность которого соответственно равны скорости оседания и плотности частицы неправильной формы.

Интервал дисперсности аэрозольных частиц весьма велик: от 10^{-7} до 1 см. Нижний предел определяется возможностью длительного самостоятельного существования весьма малых частиц; верхний предел ограничен тем, что крупные частицы весьма быстро осаждаются под действием сил тяжести и во взвешенном состоянии практически не наблюдаются.

Весь диапазон размеров частиц разбивают на фракции. Фракция объединяет частицы, находящиеся в пределах одного интервала размеров рекомендуемой шкалы. Например, применяют следующую шкалу размеров

пылевых частиц: 1 — 1,3 — 1,6 — 2,0 — 2,5 — 3,2 — 4,0 — 5,0 — 6,3 — 8,0 — 13 — 16 — 20 — 25 — 32 — 40 — 50 — 63 мкм.

Дисперсный состав пыли представляют в виде таблицы или графика.

В таблице дается распределение пыли по фракциям в процентах от общей массы. Пример приведен в таблице 2.3.

Таблица 2.3

Дисперсный состав пыли

Размер частиц на границах фракций, мкм	<1,5	1,5-2,5	2,5-5	5-7,5	7,5-10	10-15	15-25	25-35	35-50	>50
Фракции, % от общей массы частиц	2,19	3,73	7,89	13,16	15,45	21,13	18,63	6,06	5,1	6,66

Результаты определения дисперсного состава могут быть представлены в виде таблицы, в которой приведены проценты массы или числа частиц, с размерами меньше или больше заданного. Пример - таблица 2.4.

Таблица 2.4

Фракции пыли с частицами меньше или больше заданного размера

Размер частиц d , мкм	1,5	2,5	4	7	10	15	25	50
Масса частиц больше d , %	97,81	94,08	86,19	70,74	49,61	30,98	17,82	6,66
Масса частиц меньше d , %	2,19	5,92	13,81	29,26	50,39	69,02	82,18	93,34

Совокупность всех фракций аэрозоля называют фракционным составом его дисперсной фазы, которую можно представлять графически. Откладывая по оси абсцисс значения интервалов, составляющих фракции, а по оси ординат - доли или процентные содержания частиц соответствующих фракций, получают гистограммы - ступенчатые графики фракционного состава. С уменьшением интервалов фракций гистограммы приближаются к плавным кривым. Иногда такие кривые бывают близки по форме к кривой нормального распределения случайных величин, которая описывается двумя параметрами - средним диаметром частиц D_m и стандартным отклонением σ от него:

$$N \quad N \quad N \quad N$$

$$D = \sum_{i=1}^N M_i D_i / \sum_{i=1}^N M_i; \quad \sigma = [\sum_{i=1}^N M_i (D_m - D_i)^2 / \sum_{i=1}^N M_i]^{1/2}, \quad (2.1)$$

где M_i - число частиц в i -той фракции.

Теоретически обосновано, что дисперсность пыли, образующейся при измельчении материала в течение достаточно длительного времени, подчиняется логарифмически нормальному закону распределения.

Распределение частиц в реальных аэрозолях отличается от нормального, но для многих из них все же может быть приведено по форме к нормальному, если на графиках по оси абсцисс вместо размеров частиц откладывают значения их логарифмов. В таких случаях считают, что размеры частиц аэрозоля распределены по логарифмически нормальному закону. Кривую логарифмически нормального распределения также можно задать двумя параметрами - логарифмами среднего диаметра и стандартного отклонения от него:

$$\lg D_m = \sum_{i=1}^N M_i \lg D_i / \sum_{i=1}^N M_i; \quad \lg \sigma = [\sum_{i=1}^N M_i (\lg D_m - \lg D_i)^2 / \sum_{i=1}^N M_i]^{1/2}, \quad (2.2)$$

Интегральные кривые нормального и логарифмически нормального распределений имеют форму интеграла вероятностей, что позволяет использовать таблицы его значений во всех расчетах, связанных с распределением частиц аэрозоля по размерам.

Удобно построить специальную координатную сетку, в которой интегральная кривая логарифмически нормального распределения преобразуется в прямую линию. График дисперсного состава пыли обычно выполняют в вероятностно-логарифмической системе координат. По оси абсцисс такой системы координат откладывают значения размеров частиц в логарифмическом масштабе, а по оси ординат - доли или процентное содержание частиц в вероятностном масштабе, т.е. значения интеграла вероятностей для соответствующих долей или процентных содержаний частиц.

Стандартное отклонение $\lg \sigma$ определяется из свойства интеграла вероятностей соотношением:

$$\lg \sigma = \lg D_{84,1} - \lg D_m = \lg D_m - \lg D_{15,9}, \quad (2.3)$$

где $D_{84,1}$ и $D_{15,9}$ - абсциссы точек в вероятностно-логарифмической системе координат (рис. 2.1), ординаты которых имеют значения 84,1 % и 15,9%. Распределения, близкие к логарифмически нормальным, аппроксимируют прямыми и считают, что они однозначно определяются параметрами σ и D_m .

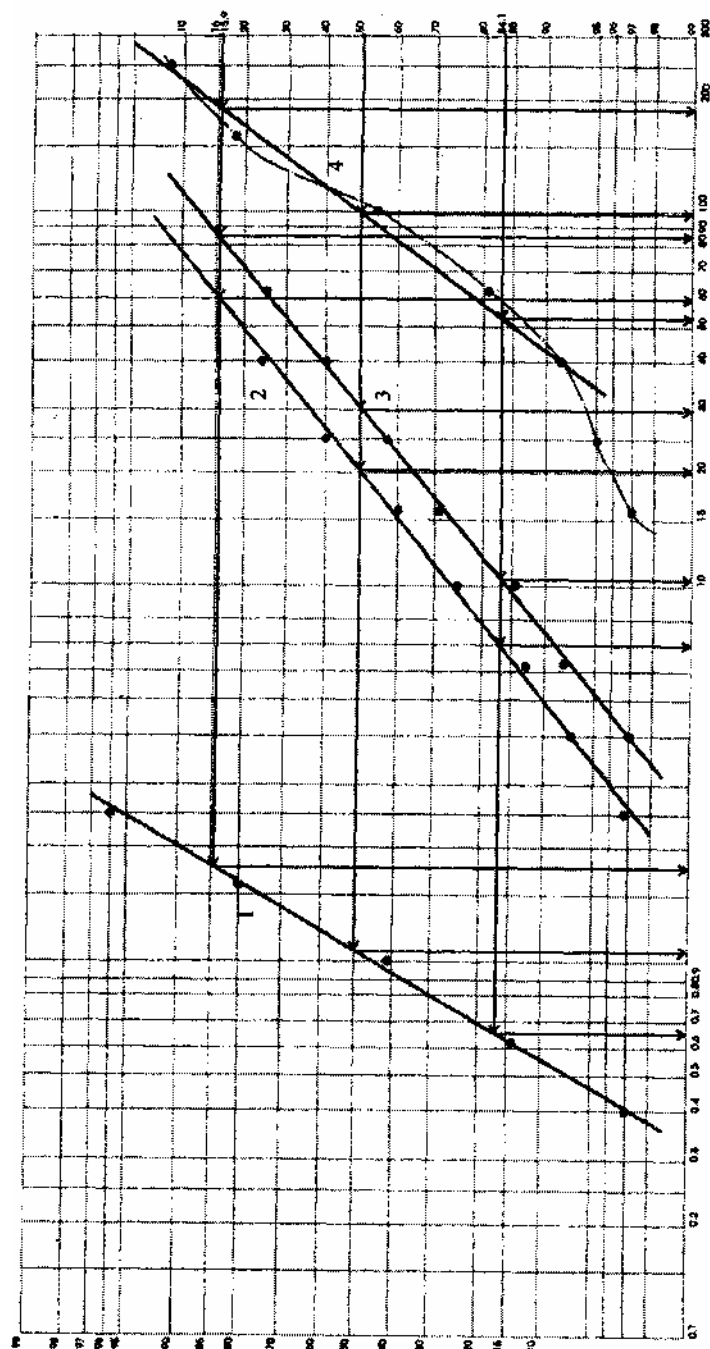


Рис. 2.1. Вероятностно-логарифмическая система координат

ГОСТ 12.2.043-80 подразделяет все пыли в зависимости от дисперсности на пять групп: I — наиболее крупнодисперсная пыль; II — крупнодисперсная пыль; III — среднедисперсная пыль; IV — мелкодисперсная пыль; V — наиболее мелкодисперсная пыль. Номограмма для определения группы дисперсности пыли показана на рис. 2.2.

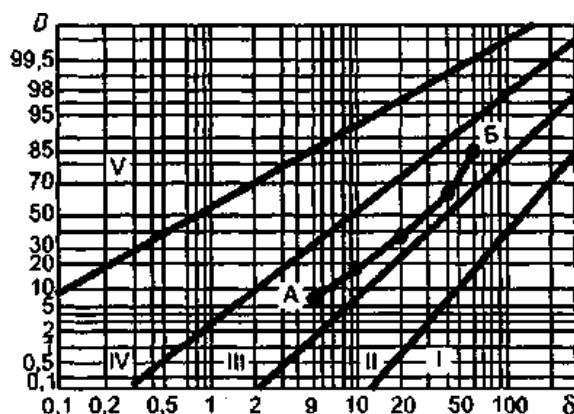


Рис. 2.2. Номограмма для определения группы дисперсности пыли:
 δ — размер частиц пыли, мкм; D — суммарная масса всех частиц пыли, имеющих размер менее данного δ , % (от общей массы частиц пыли);
 I-V — зоны, характеризующие группы дисперсности пыли.

Если линия, характеризующая дисперсный состав пыли, проходит по нескольким участкам номограммы, пыль относят к группе, более высокой по дисперсности.

Дисперсность аэрозолей характеризует также медианный диаметр.

Медианным (средним) диаметром d_{50} называют такой размер частиц, по которому массу аэрозоля можно разделить на две равные части: масса частиц мельче d_{50} составляет 50 % всей массы пыли, так же как и масса частиц крупнее d_{50} .

Плотность — масса единицы объема, кг/м³.

Различают истинную, кажущуюся и насыпную плотность частиц пыли.

Истинная плотность представляет собой массу единицы объема вещества, из которого образована пыль.

Кажущаяся плотность — это масса единицы объема частиц, включая объем закрытых пор. Кажущаяся плотность монолитной, частицы равна истинной плотности данной частицы.

Насыпная плотность — масса единицы объема уловленной пыли, свободно насыпанной в емкость. В объем, занимаемый пылью, входят внутренние поры частиц и промежуточное пространство между ними.

Удельная поверхность аэрозоля — отношение поверхности всех частиц к их массе или объему.

Значение удельной поверхности позволяет судить о дисперсности пыли.

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 (табл. 2.5.).

Таблица 2.5

Слипаемость пыли

Группа слипаемости	Разрывная прочность слоя пыли, P , Па	Некоторые пыли данной группы
1	2	3
I	Неслипающиеся, $P < 60$	Доломитовая, глиноземная, шлаковая
II	Слабослипающиеся, $P = 60-300$	Коксовая, доменная, апатитовая
III	Среднеслипающиеся, $P = 300-600$	Несхватывающиеся влажные пыли, цементная, торфяная, металлическая, мучная, пыль с максимальным размером частиц 25 мкм

1	2	3
IV	Сильнослипающиеся, $P > 600$	Влажные схватывающиеся пыли, цементная, гипсовая, волокнистые пыли (асбестовая, хлопковая, шерстяная); все пыли с частицами не более 10 мкм

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. Слипaeмость возрастает с уменьшением размера частиц.

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.

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

По значению УЭС пыль можно разделить на три группы: хорошо проводящая $< 10^2$ Ом·м, со средней проводимостью $10^2 \dots 10^{8-9}$ Ом·м, высокоомная $> 10^{8-9}$ 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 энергии электронов. На рис. 2.3. дана зависимость электрического сопротивления слоя пыли от температуры.

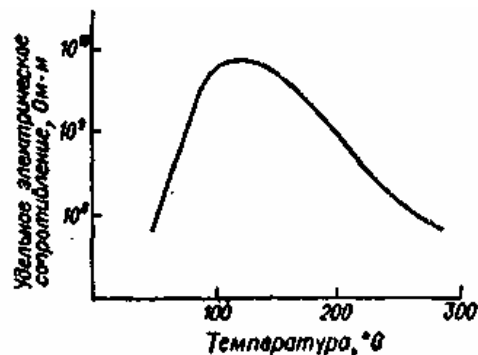


Рис. 2.3. Зависимость электрического сопротивления слоя пыли от температуры.

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 90-180°C, благодаря тепловому возбуждению электронов вещества, происходит уменьшение сопротивления. Рассматриваемая кривая отражает два вида электропроводности - поверхностную и объемную. 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 час-

тиц 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 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.

Пыль, находящаяся во взвешенном состоянии в воздухе помещений, взрывоопасна. Осевшая пыль (гель) пожароопасна. Однако при определенных условиях осевшая пыль способна переходить во взвешенное состояние, образуя взрывоопасные смеси. Может происходить как взрыв, так и горение пыли, находящейся во взвешенном состоянии.

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 и 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 t ($^{\circ}\text{C}$), φ (%) влажного газа произвольного состава и его давление (для атмосферного воздуха - атмосферное давление p (Па)), то остальные параметры можно вычислить по соотношениям:

$$p_{\text{п}} = \varphi p_{\text{н}} \text{ Па}, \quad (2.6)$$

$$\rho_{\text{п}} = \varphi \rho_{\text{н}} \text{ кг/м}^3, \quad (2.7)$$

$$p_{\text{г}} = p - \varphi p_{\text{н}} \text{ Па}, \quad (2.8)$$

$$\rho_{\text{г}} = (p - \varphi p_{\text{н}})/(R_{\text{г}} T) \text{ кг/м}^3, \quad (2.9)$$

$$d = \varphi \rho_{\text{н}} R_{\text{г}} T / (p - \varphi p_{\text{н}}) \text{ кг/кг}, \quad (2.10)$$

$$g_{\text{г}} = (1 + d)^{-1} \text{ кг/кг}, \quad (2.11)$$

$$g_{\text{п}} = d / (1 + d) \text{ кг/кг}, \quad (2.12)$$

$$R = (R_{\text{г}} + R_{\text{п}} d) / (1 + d) \text{ кДж/(кг} \cdot \text{K)}, \quad (2.13)$$

$$c = (c_{\text{г}} + c_{\text{п}} d) / (1 + d) \text{ кДж/(кг} \cdot \text{K)}, \quad (2.14)$$

$$i = (i_{\text{г}} + i_{\text{п}} d) / (1 + d) \text{ кДж/кг}, \quad (2.15)$$

где $\rho_{\text{н}}$, $p_{\text{н}}$ - плотность (кг/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 \cdot К), теплоемкость (Дж/кг \cdot 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 взаимодействия 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.

2.5. Вредные газы и пары

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 отдыха 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 инженерной защите 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 защиты 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 т. н. 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.

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 свя-

занных 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.

2.6. 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°C и атмосферном давлении 999 г/м³. С увеличением концентрации примесей плотность воды возрастает. Поверхностное натяжение воды при 18°C составляет 73, при 100°C - 52,5 мН/м. Теплоемкость воды при 0°C составляет 4180 Дж/(кг·°C). Теплота парообразования при атмосферном давлении и температуре 100°C равна 2250 кДж/кг.

Вода - слабый проводник электрического тока: удельная электрическая проводимость при 18°C равна $4,41 \cdot 10^{-8}$ Ом·см.

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 газооб-

разных (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, pH , содержанию взвешенных веществ 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°C 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: 1) биологически нестойкие органические соединения; 2) малотоксичные неорганические соли; 3) нефтепродукты; 4) биогенные соединения; 5) вещества со специфичными токсичными свойствами, в т.ч. тяжелые металлы, биологически жесткие неразлагающиеся органические синтетические соединения.

Промышленные и бытовые сточные воды содержат взвешенные частицы растворимых и нерастворимых веществ. Взвешенные примеси подразделяются на твердые и жидкие, 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*:

I - взвеси, размер частиц 10^{-1} мкм (суспензии, эмульсии, микроорганизмы и планктон);

II - коллоидные растворы, размер частиц $10^{-1} \dots 10^{-2}$ мкм (золи и растворы высокомолекулярных соединений).

б) *гомогенные системы*:

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

IV - 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

$$\rho_c = \rho_q \cdot \varphi + \rho_0(1 - \varphi), \quad (2.16)$$

где ρ_c , ρ_q - плотность сточной воды, дисперсной фазы (твердой или жидкой), кг/м³; 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

$$\mu_c = \mu_0(1 + 2,5\varphi), \quad (2.17)$$

где μ_0 - динамическая вязкость чистой воды, Па·с.

2.7. 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. 2.6):

Таблица 2.6

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, треххлористой сурьмы, бенз(а)пирена, оксида мышьяка и других высокотоксичных веществ позволяет отнести их к первому классу опасности;
- наличие в отходах хлористой меди, хлористого никеля, трехокисной сурьмы, азотнокислого свинца и других, менее токсичных веществ дает основание отнести эти отходы ко второму классу опасности;
- наличие в отходах сернокислой меди, щавелевокислой меди, хлористого никеля, оксида свинца, четыреххлористого углерода и других веществ позволяет отнести их к третьему классу опасности;

- наличие в отходах сернистого марганца, фосфатов, сернистого цинка, хлористого 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).

2.8. 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 дБА.

Основными источниками электромагнитных полей (ЭМП) различной частоты 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 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.

2.9. Основные процессы инженерной защиты окружающей среды от техногенных 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 организационные, 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: 1) рациональное размещение источников загрязнения; 2) 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 средозащитных технологий, технических систем и устройств.

В основе многих средозащитных 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 при дроблении, измельчении полезных ископаемых, в различных способах обработки металлов давлением, при сушке и в других аналогичных случаях.

Химические процессы изменяют физические свойства исходного сырья и его химический состав. С их помощью получают металлы, спирты, удобрения, сахара и т.п., которые в чистом виде в сырье не присутствуют.

Химические процессы являются основой производства в металлургии, химической промышленности, промышленности строительных материалов, целлюлозно-бумажной промышленности и во множестве других отраслей народного хозяйства.

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 нестехиометрические 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. Физико-химические процессы широко применяются в обогащении полезных ископаемых, металлургии, технологиях основных химических производств, органическом синтезе, энергетике, но особенно в природоохранных технологиях (пыле- и газопылеулавливании, 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 защиты окружающей среды, базирующихся на общих законах физической и коллоидной химии, термодинамики, гидро- и аэродинамики, изучается физико-химическая сущность основных процессов экобиозащитных технологий. Такой системный подход к средозащитным процессам позволяет сделать обобщения по теории таких процессов, применить к ним единый методологический подход.

В зависимости от основных закономерностей, характеризующих протекание средозащитных 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 катализа, 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 комбинированным тепло-массообменным 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.

2.10. Методы очистки пылевоздушных выбросов

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 - пылеосадительные 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 как правило мокрых способов 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 (цикличность, безотходность и др.), и с конкретными закономерностями природных 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 пара-

метрами 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 - пылесадительных камер и жалюзийных решеток, приходится основываться на экспериментальные данные и производственный опыт.

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

2.11. Способы очистки газовых выбросов

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 отбросных 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, каталитиче-

ские, 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°C), 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 растворяются в абсорбенте. Если при этом концентрация загрязнителя в выбросах превышает $(1...2) \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, 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 диа-

пазоне концентраций. Однако высококонцентрированные загрязнители (ориентировочно с концентрациями более $5 \cdot 10^3$ кг/м³) 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. 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 КПУ (кислородными производными углеводородов), ограничивается также по затратам топлива на создание требуемых температур в зоне реакции (400...550°C для термокаталитической обработки и 800...1200°C 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 высокими 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/м³. Теплоту, выделяющуюся при сгорании загрязнителей, можно достаточно легко утилизировать. Если концентрация горючих загрязнителей может быть доведена ориентировочно до $(5...6) \cdot 10^3$ кг/м³, то термообработку можно организовать с незначительным добавлением топлива, а при более высоких концентрациях можно ожидать и экономической эффективности работы установки.

Представляются перспективными способы обработки отбросных газов, основанные на переводе парообразных загрязнителей в конденсированное со-

стояние 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.

Абсорбция — избирательное поглощение одного или нескольких компонентов из газовой смеси жидкими поглотителями.

Газовую среду, из которой извлекают компонент, называют *газ-носителем*, жидкий поглотитель — *абсорбентом*, поглощаемый компонент — *абсорбтивом*.

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, процесс становится обратимым 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 (круговой процесс), выделяя поглощенный компонент в чистом виде.

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.).

Различают абсорбцию физическую и химическую. При физической абсорбции молекулы абсорбента и молекулы абсорбтива не вступают между собой в химическое взаимодействие. При химической абсорбции молекулы

абсорбента вступают в химическую реакцию с молекулами абсорбтива, образуя новое химическое соединение.

Процесс абсорбции осуществляется в специальных аппаратах — абсорберах. Для интенсификации процесса абсорбции необходимы аппараты с развитой поверхностью контакта абсорбента с газом-носителем.

Адсорбция — процесс избирательного поглощения одного или нескольких компонентов из газовой среды с помощью адсорбентов — твердых материалов с большой удельной поверхностью.

Газовая среда, из которой происходит поглощение компонента, называется газом-носителем, твердое вещество, поглощающее компонент — *адсорбентом*, поглощаемое вещество — *адсорбтивом*, поглощенное вещество — *адсорбатом*.

Различают физическую и химическую адсорбцию (хемосорбцию). При *физической* адсорбции между молекулами адсорбента и молекулами адсорбируемого вещества не происходит химического взаимодействия. Процесс физической адсорбции может быть обратимым, т. е. чередуются стадии *адсорбции* и *десорбции* (выделения поглощенного компонента из адсорбента).

При *химической* адсорбции молекулы адсорбента и адсорбтива химически взаимодействуют. Десорбция практически неосуществима.

При химической адсорбции выделяется значительно больше теплоты, чем при физической адсорбции.

Ниже рассматривается физическая адсорбция, находящая применение в промышленности в значительной мере из-за возможности осуществить обратный процесс (десорбцию).

Каталитические методы очистки основаны на взаимодействии удаляемых веществ с вводимым в очищаемую газовую среду веществом в присутствии катализатора. В результате реакций находящиеся в газе примеси превращаются в другие соединения, представляющие меньшую опасность, или легко отделяются от газа.

Благодаря применению катализаторов можно достичь высокой степени очистки газа, достигающей в ряде случаев 99,9 %. Каталитическая очистка применяется в основном при небольшой концентрации удаляемого компонента в очищаемом газе.

Каталитическая очистка позволяет обезвреживать оксиды азота, оксид углерода, другие вредные газовые загрязнения.

Катализатор должен обладать активностью, пористой структурой, а также стабильностью, селективностью, прочностью. Под стабильностью понимают устойчивость к длительному воздействию температуры и компонентов газовой смеси.

Основное достоинство каталитических методов очистки: возможность достижения высокой степени очистки. При температуре 100...150°C процессы рассматриваются как необратимые, что позволяет получать газ с весьма низким содержанием примесей.

Основные недостатки: обычно установки для каталитической очистки сложны, громоздки; в качестве эффективных катализаторов приходится применять дорогостоящие вещества — платину, палладий, рутений; используют и более дешевые — никель, хром, медь, но они менее эффективны. В целом наблюдается тенденция расширения применения каталитической очистки. Эти методы нуждаются в дальнейшем совершенствовании.

Дожигание представляет собой метод очистки газов путем термического окисления углеводородных компонентов до CO_2 и H_2O . В ходе процесса дожигания другие компоненты газовой смеси, например, галоген- и серосодержащие органические соединения, также претерпевают химические изменения и в новой форме могут эффективно удаляться или извлекаться из газовых потоков.

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 лимитирующих 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.

2.12. 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.

2.13. 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 обезвоживание осадков промышленных стоков может производиться экстенсивными и интенсивными методами. Экстенсивные методы осуществляются в различного рода уплотнителях, интенсивное обезвоживание и сгущение производится при помощи фильтрования, 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 паровфазного 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.

2.14. 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 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 из-

лучения, 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.

2.15. 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, переходной) 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 фак-

торы регулирования скорости и полноты протекания технологических превращений.

Глава 3. Гидромеханические процессы очистки газовых выбросов и жидкостных сбросов

3.1. Основные закономерности движения и осаждения аэрозолей

В основу действия пылеулавливающих и сепарационных устройств положен определенный физический механизм. В пылеуловителях и сепарационных устройствах находят применение следующие способы отделения взвешенных частиц от взвешивающей среды, т. е. воздуха (газа): осаждение в гравитационном поле, осаждение под действием сил инерции, осаждение в центробежном поле, фильтрование, осаждение в электрическом поле, мокрая газоочистка и др.

Гравитационное осаждение. Частицы аэрозоля осаждаются из потока загрязненного газа (воздуха) под действием силы тяжести. Для этого необходимо создать соответствующий режим движения загрязненного газа в аппарате с учетом размера частиц, их плотности и т. д.

Инерционное осаждение. Инерционное осаждение основано на том, что частицы аэрозоля и взвешивающая среда ввиду значительной разности плотностей обладают различной инерцией. Частицы аэрозоля, двигаясь по инерции, отделяются от газовой среды.

Осаждение под действием центробежной силы. Происходит при криволинейном движении пылегазового потока. Под действием возникающих центробежных сил частицы аэрозоля отбрасываются на периферию аппарата и осаждаются.

Эффект зацепления при фильтровании. Частицы аэрозоля, взвешенные в воздушной (газовой) среде, задерживаются в узких извилистых каналах и порах при прохождении аэрозольного потока через фильтровальные материалы.

Осаждение в электрическом поле. Проходя электрическое поле, частицы аэрозоля получают заряд. Двигаясь к электродам противоположного знака, они осаждаются на них.

Мокрая газоочистка. Смачивание поверхности элементов аппаратов водой или другой жидкостью способствует задержанию частиц на данной поверхности.

В практике пылеулавливания и сепарации аэрозольных частиц находят применение и другие методы: *термофорез*, *фотофорез*, *укрупнение частиц в акустическом поле*, *воздействие магнитного поля*, *биологическая очистка* и др.

В пылеулавливающем и сепарационных устройстве, наряду с основным механизмом улавливания, обычно используются и другие закономерности. Благодаря этому общая и фракционная эффективность аппарата достигает более высокого уровня.

3.2. Гравитационное осаждение аэрозолей

Работа гравитационных пылеулавливающих устройств основана на законах гравитационного осаждения, т. е. осаждения пылевых частиц под действием силы тяжести. Явления осаждения имеют место также в аппаратах, действие которых главным образом основано на использовании других сил.

Рассмотрим прямолинейное равномерное движение частицы, подчиняющееся закону Ньютона. Возможные конвективные токи не учитываются.

При движении частица встречает сопротивление среды, которое может быть определено

$$F_c = \zeta_{\text{ч}} S_{\text{ч}} w_{\text{ч}}^2 \rho_0 / 2, \quad (3.1)$$

где $S_{\text{ч}}$ - проекция поперечного сечения частицы на направление ее движения (площадь миделева сечения), м^2 ; ρ_0 - плотность среды, $\text{кг}/\text{м}^3$; $w_{\text{ч}}$ - скорость частицы, $\text{м}/\text{с}$; $\zeta_{\text{ч}}$ - аэродинамический коэффициент сопротивления частицы.

Коэффициент сопротивления частицы $\zeta_{\text{ч}}$ зависит от числа Рейнольдса. Для шаровой частицы

$$Re_{\text{ч}} = w_{\text{ч}} d_{\text{ч}} \rho_0 / \mu_0, \quad (3.2)$$

Здесь μ_0 - динамическая вязкость воздуха (газа), $\text{Па}\cdot\text{с}$; $d_{\text{ч}}$ - диаметр частицы, м .

Соответствующая зависимость приведена на графике (рис. 3.1).

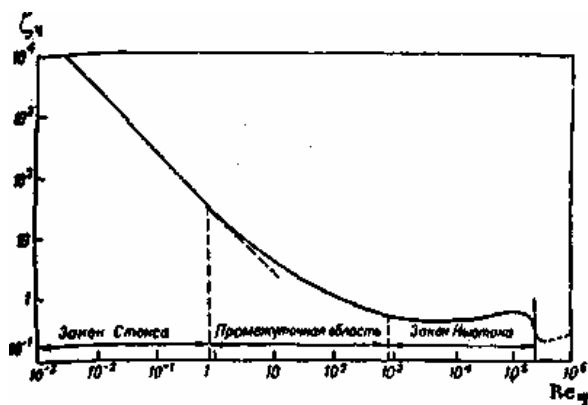


Рис. 3.1. Зависимость коэффициента лобового сопротивления шаровой частицы $\zeta_{\text{ч}}$ от критерия $Re_{\text{ч}}$ (кривая Рэлея)

Согласно экспериментальным данным коэффициенты сопротивления для шаровой пылевой частицы имеют следующие значения (табл.3.1).

Таблица 3.1

Зависимость коэффициента сопротивления от режима движения

$Re_{\text{ч}} \leq 2$	$2 < Re_{\text{ч}} < 500$	$500 < Re_{\text{ч}} < 150000$
------------------------	---------------------------	--------------------------------

$\zeta_{\text{ч}} = 24/Re$	$\zeta_{\text{ч}} = 18,5/ Re^{0,5}$	$\zeta_{\text{ч}} = 0,44$
----------------------------	-------------------------------------	---------------------------

Приняв значение $\zeta_{\text{ч}}$, для случая ламинарного движения в области $Re_{\text{ч}} < 2$, $\zeta_{\text{ч}} = 24/Re_{\text{ч}}$, подставим значение его в формулу Ньютона (3.1.)

$$F_{\text{с}} = (24/Re_{\text{ч}})(\pi d_{\text{ч}}^2/4)(w_{\text{ч}}^2 \rho_0/2) = 24 \mu_0 \pi d_{\text{ч}}^2 w_{\text{ч}}^2 \rho_0 / (8 w_{\text{ч}} d_{\text{ч}} \rho_0) \quad (3.3)$$

и получим

$$F_{\text{с}} = 3 \pi \mu_0 d_{\text{ч}} w_{\text{ч}}. \quad (3.4)$$

Эта формула выражает закон Стокса: сила сопротивления, испытываемая твердым шаровым телом при медленном движении в неограниченной вязкой среде, прямо пропорциональна скорости поступательного движения, диаметру тела и вязкости среды.

Закон Стокса применим при ламинарном движении частиц, когда $Re_{\text{ч}} < 2$. Область применения закона Стокса практически определяется размерами частиц и требуемой точностью: при $16 \cdot 10^{-4} < d_{\text{ч}} < 30 \cdot 10^{-4}$ см, неточность составляет 1 %; при $1,6 \cdot 10^{-4} < d_{\text{ч}} < 70 \cdot 10^{-4}$ см - 10 %. Если допустима большая неточность, можно распространить формулу (3.4.) на область $10^{-5} < d_{\text{ч}} < 10^{-2}$ см, т. е. практически на все размеры пылевых частиц, подвергающихся улавливанию.

График, выражающий зависимость $\zeta_{\text{ч}}$ от $Re_{\text{ч}}$ (рис.3.1.), состоит из трех частей. При $5 \cdot 10^2 < Re_{\text{ч}} < 5 \cdot 10^5$ сопротивление характеризуется в области развитой турбулентности законом Ньютона. На этом участке коэффициент сопротивления $\zeta_{\text{ч}}$ автомоделен относительно числа Рейнольдса ($\zeta_{\text{ч}} = 44$). При $Re_{\text{ч}} < 1$ сила сопротивления определяется законом Стокса. Зависимость $\zeta_{\text{ч}}$ от $Re_{\text{ч}}$ выражается прямым участком в логарифмических координатах.

Для точных вычислений в закон Стокса вводится поправка Канингхема $C_{\text{к}}$ для частиц размером 0,2-2,0 мкм:

$$F_{\text{с}} = 3 \pi \mu_0 d_{\text{ч}} w_{\text{ч}} / C_{\text{к}}. \quad (3.5)$$

Ниже приведены значения поправок $C_{\text{к}}$ для воздуха при $t = 20^\circ\text{C}$ и нормальном атмосферном давлении (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Поправка Канингхема

$d_{\text{ч}}, \text{мм}$	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0	10,0
$C_{\text{к}}$	90,0	24,3	7,9	2,9	1,57	1,16	1,03	1,0

Пылевые частицы малых размеров участвуют в броуновском движении - беспорядочном хаотическом перемещении частиц под действием ударов молекул. Чем меньше размер частицы, тем большую роль в ее перемещении играет броуновское движение.

Согласно уравнению Эйнштейна перемещение частицы в броуновском движении Δx равно

$$\Delta x = \sqrt{2D_{\text{ч}}T_0}, \quad (3.6)$$

где $D_{\text{ч}}$ - коэффициент диффузии частицы, характеризующий интенсивность броуновского движения, $\text{м}^2/\text{с}$; T_0 - абсолютная температура воздуха (газа), в котором перемещается частица, К.

По имеющимся зависимостям определены скорости осаждения частиц различных размеров и их смещение при броуновском движении за 1 с (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Скорости осаждения и броуновского смещения малых частиц

Диаметр частиц, $d_{\text{ч}}$, мкм	Критерий Рейнольдса	Скорость осаждения, см/с	Броуновское смещение за 1 с, см
20	13,2	1,2	$1,54 \cdot 10^{-4}$
6	0,366	0,11	$2,84 \cdot 10^{-4}$
2	$1,43 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$5,07 \cdot 10^{-4}$
0,6	$4,62 \cdot 10^{-2}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
0,2	$2,45 \cdot 10^{-5}$	$2,23 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
0,06	$1,37 \cdot 10^{-6}$	$4,16 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
0,02	$1,26 \cdot 10^{-7}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$

Плотность - 1 г/см^3 , абсолютная температура - 293 К, вязкость воздуха - $1,82 \cdot 10^{-4}$ пуаз.

Как видно из табл. 3.3, скорость осаждения и величина броуновского смещения соизмеримы для частиц, начиная примерно с 0,5 мкм. С уменьшением размера частиц скорость осаждения резко снижается и возрастает броуновское смещение. Для частиц размером 0,05...0,02 мкм оно уже на два - три порядка превышает путь частицы при свободном падении. Поэтому высокодисперсные аэрозольные частицы практически не осаждаются, а благодаря броуновскому движению перемещаются в любом направлении.

Если рассматривается движение нешарообразной частицы, в расчетных формулах значение $\zeta_{\text{ч}}$ умножается на динамический коэффициент формы χ , вместо $d_{\text{ч}}$ вводят эквивалентный диаметр:

$$\chi = d_{\text{э}}^3 / d_{\text{ч}}^3, \quad (3.7)$$

где $d_{\text{э}}$ - эквивалентный диаметр частицы, равный диаметру шара, объем которого равен объему данной частицы, м.

Значения χ для частиц различной формы:

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

В движении частицы, осаждающейся под действием силы тяжести в неподвижной среде, можно различить три стадии: начальной момент падения; движение с увеличением скорости до того момента, пока силы сопротивления и силы тяжести не уравновесятся; равномерное движение с постоянной скоростью. Первые две стадии имеют малую продолжительность.

В области действия закона Стокса скорость осаждения шаровой частицы определяется

$$w_{\text{ч}} = \frac{d_{\text{ч}}^2 \rho_{\text{ч}} g}{18 \mu_0} = \tau_{\text{р}} g, \quad (3.8)$$

где $g = 9,81 \text{ м/с}^2$ - ускорение свободного падения; $\rho_{\text{ч}}$ - плотность частицы, кг/м^3 ; $\tau_{\text{р}} = d_{\text{ч}}^2 \rho_{\text{ч}} g / (18 \mu_0)$ - время релаксации частицы, с.

Плотностью воздуха (газа) пренебрегаем.

График для определения скорости осаждения частиц пыли различного размера и плотности дан на рис. 3.2.

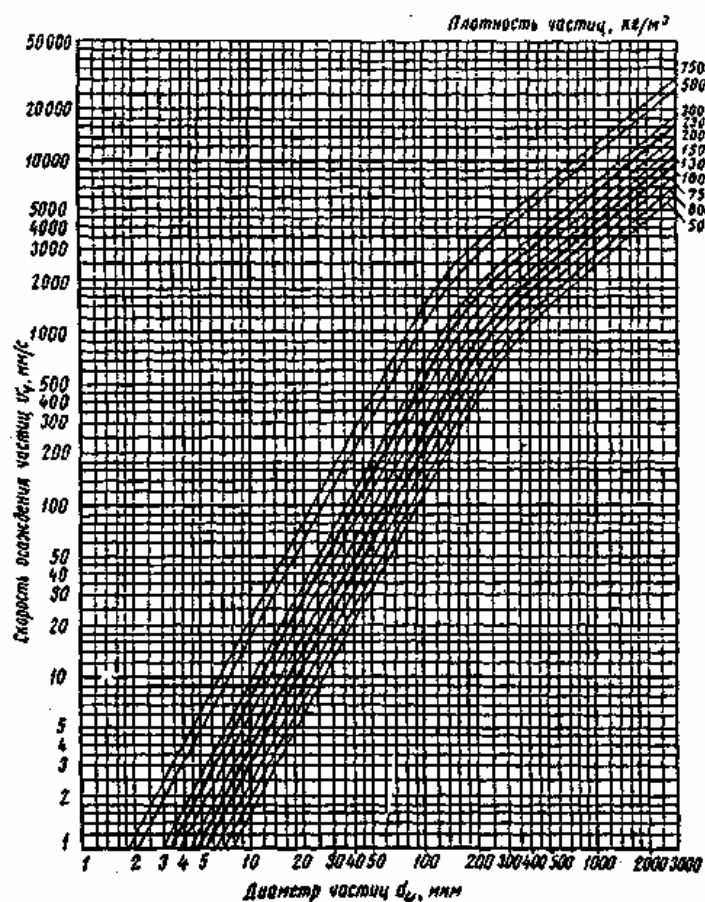


Рис. 3.2. График для определения скорости осаждения частиц пыли различных размеров и плотности в неподвижном воздухе.

Если скорость воздуха равна скорости осаждения и направлена против нее, то скорость осаждения частицы пыли в воздухе равна нулю.

Скорость воздуха в восходящем потоке, при которой частица неподвижна (или совершает колебательные движения), называется скоростью витания. Таким образом, постоянная скорость осаждения частицы пыли в неподвижном воздухе равна скорости ее витания.

Понятие «скорость витания» важно для систем и устройств, в которых происходит перемещение газообразной среды со взвешенными в ней частицами (пневмотранспорт, аспирация, пылеуловители, работающие в основном на принципе гравитации).

Скорость витания пылевых частиц различного размера и плотности может быть определена также с помощью номограммы (рис. 3.3.).

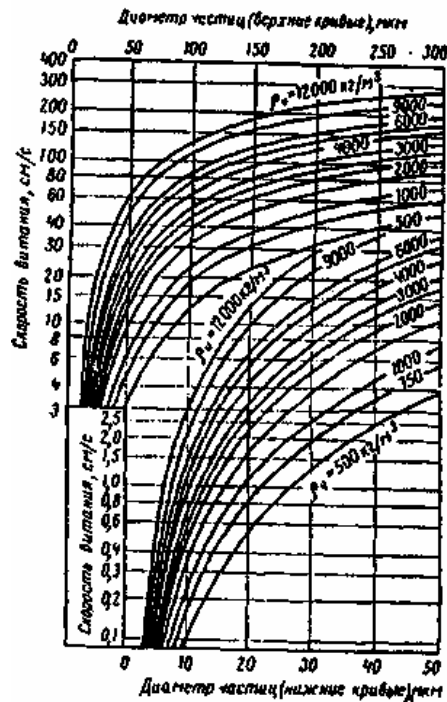


Рис. 3.3. Номограмма для определения скорости витания частиц пыли.

Параметр гравитационного осаждения G равен отношению силы тяжести F_T и силе сопротивления среды и может быть выражен отношением скорости осаждения частицы w_c к скорости газового потока v_0 :

$$G = \frac{F_T}{F_c} = \frac{\pi d_c^3 \rho_c g}{6 \cdot 3\pi \mu_0 d_c v_0} = \frac{d_c^2 \rho_c g}{18 \mu_0 v_0} = \frac{w_c}{v_0}. \quad (3.9)$$

Уравнение (3.9) может быть представлено также в виде отношения двух критериев

$$G = Stk / Fr, \quad (3.10)$$

где $Stk = \frac{d_c^2 \rho_c v_0}{18 \mu_0 l}$ - критерий Стокса; $Fr = \frac{v_0^2}{g l}$ - критерий Фруда; l - определяющий линейный параметр, м.

С учетом уравнения (3.9) определяется и коэффициент осаждения частиц под действием гравитационных сил в подобных геометрических системах в виде зависимости

$$\eta_G = f\left(\text{Re}; \frac{Stk}{Fr}\right). \quad (3.11)$$

3.3. Отстаивание сточных вод

Основным параметром, который используют при расчете осаждения, является скорость осаждения частиц (гидравлическая крупность).

При падении частицы под действием силы тяжести сила, движущая частицу диаметром d , выражается разностью между ее весом

$$G = m_q \cdot g = \pi \cdot \frac{d^3}{6} \rho_q \cdot g \quad (3.12)$$

и выталкивающей архимедовой силой, равной весу жидкости в объеме частицы

$$A = m_0 \cdot g = \pi \frac{d^3}{6} \rho_0 \cdot g ; \quad (3.13)$$

$$G - A = \pi \cdot \frac{d^3}{6} g (\rho_q - \rho_0), \quad (3.14)$$

где ρ_q – плотность твердой частицы, кг/м³.

Сила сопротивления среды по Ньютону

$$R = \xi \cdot \frac{\pi \cdot d_q^2}{4} \cdot \frac{\rho_0 \cdot w_{oc}^2}{2}, \quad (3.15)$$

где ξ – коэффициент сопротивления водной среды, который зависит от режима осаждения.

Скорость осаждения w_{oc} можно найти из условия равенства силы, движущей частицу и силы сопротивления водной среды:

$$w_{oc} = \sqrt{\frac{4d_q \cdot (\rho_q - \rho_0) \cdot g}{3\xi \cdot \rho_0}}. \quad (3.16)$$

В ламинарном режиме осаждения при $\xi = 24/Re$ получим формулу Стокса

$$w_{oc} = \frac{g \cdot d_q^2 (\rho_q - \rho_0)}{18\mu_0}. \quad (3.17)$$

Существует и минимальный размер частиц, ниже которого наблюдаются отклонения от закона Стокса и при $Re \leq 10^{-4}$ на скорость осаждения очень мелких частиц начинает влиять тепловое движение молекул среды. В таких условиях размер d_q частиц становится соизмеримым со средней длиной свободного пробега молекул среды. Расчеты показывают, что при $d_q \approx 0,1$ 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_q или массе G_q частицы:

$$d_{\text{э}} = \sqrt[3]{6V_{\text{ч}} / \pi} = \sqrt[3]{6G_{\text{ч}} / \pi \rho_{\text{ч}}} . \quad (3.18)$$

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 $R = (1 - \varphi) \cdot \mu_0 / \mu_c$, который учитывает влияние концентрации взвешенных частиц и реологические свойства системы:

$$W_{oc} = d^2 \cdot g(\rho_{\text{ч}} - \rho_0)R / (18\mu_0) . \quad (3.19)$$

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 $K_a = d_{\text{ф}} / d_{\text{ч}}$, где $d_{\text{ф}}$ - фиктивный диаметр частицы, эквивалентный теоретической скорости ее осаждения. Для полидисперсных систем кинетику осаждения устанавливают опытным путем в виде кривой (рис. 3.4).

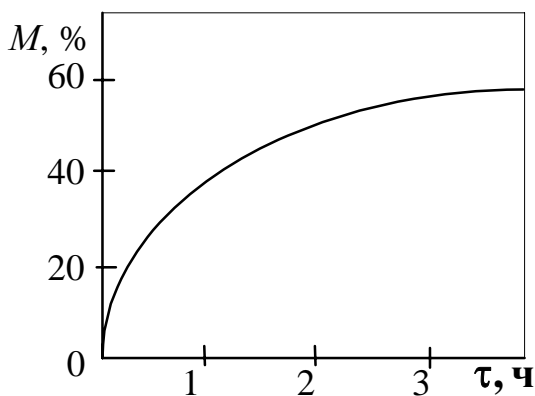


Рис. 3.4. Кинетика осаждения полидисперсных частиц.

Удаление всплывающих примесей. 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 $w_{\text{вс}}$

легкой жидкости зависит от размера частиц $d_{\text{ч}}$, плотности всплывающих частиц $\rho_{\text{л}}$ и вязкости среды μ_0 , т.е. от числа $Re_{\text{ч}} = w_{\text{вс}} \cdot d_{\text{ч}} \cdot \rho_{\text{л}} / \mu_0$.

В области $Re_{\text{ч}} < 0,25$ всплывание частиц происходит по зависимости Стокса:

$$w_{\text{вс}} = d^2 \cdot g(\rho_0 - \rho_{\text{л}}) / (18 \cdot \mu_0). \quad (3.20)$$

Движение частицы легкой фазы вверх вызывает в сточной воде вторичные потоки, тормозящие подъем. Скорость подъема с учетом торможения равна

$$w_{\text{вс}}^0 = w_{\text{вс}}(3\mu_{\text{л}} - 3\mu_0) / (3\mu_{\text{л}} + 2\mu_0), \quad (3.21)$$

где $\mu_{\text{л}}$ - коэффициент динамической вязкости более легкой всплывающей жидкости.

На процесс разделения оказывает влияние турбулентность, коагуляция и гидродинамическое комплексобразование. 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 $P_{\text{к}} = 4\sigma / d_{\text{ч}}$ (σ - коэффициент поверхностного натяжения). При ударе струи возникает результирующее давление P_1 . Если $P_1 > P_{\text{к}}$, то происходит измельчение капель.

Отношение числа отстоявшихся частиц легкой жидкости определенного размера к общему числу частиц этой жидкости называют *эффектом отстаивания*.

Расчет отстойников. Отстаивание сточных вод проводят в аппаратах, называемых отстойниками или сгустителями. Различают горизонтальные, радиальные, вертикальные, трубчатые, пластинчатые отстойники с наклонными перегородками.

Горизонтальные отстойники (рис. 3.5) представляют собой прямоугольные резервуары, имеющие два или более одновременно работающих отделения. Вода движется с одного конца отстойника к другому.

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 равного времени, необходимому для стесненного осаждения частицы наименьшего размера на дно аппарата с заданной высоты.

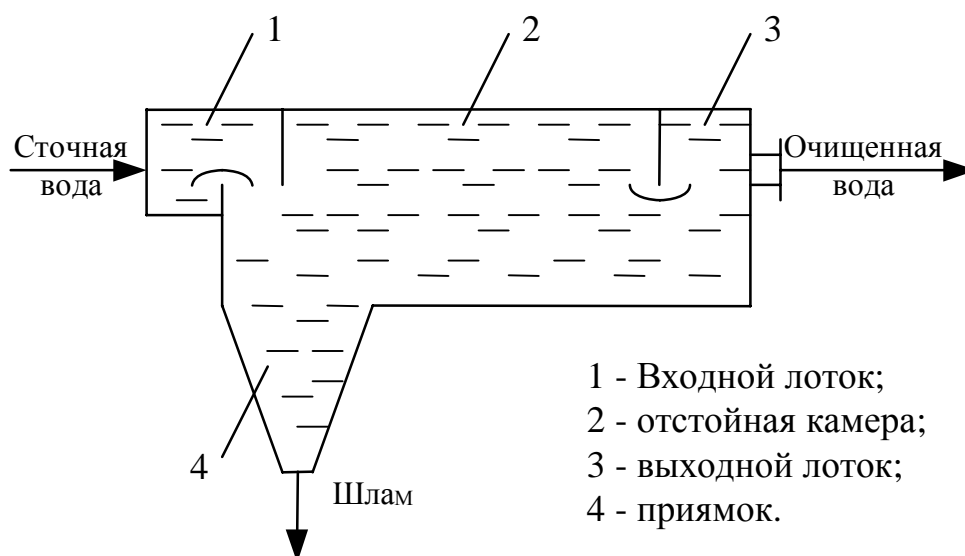


Рис. 3.5. Схема отстойника.

Производительность отстойника по осветленной воде $Q_{осв}$ (м³/с) выражается уравнением

$$Q_{осв} = v_n \cdot B \cdot H ; \quad (3.22)$$

где v_n – скорость потока сточной воды вдоль аппарата, м/с; B - ширина отстойника, м; H - высота слоя осветленной воды, м.

Время прохождения τ (сек) сточной воды отстойника составит

$$\tau_n = \frac{L}{v_n}, \quad (3.23)$$

где L - длина отстойника, м.

За это же время частицы, осаждающиеся со скоростью $w_{ос}$ (м/с), должны пройти наибольший путь H . Следовательно, время отстаивания определится из уравнения:

$$\tau_{ос} = \frac{H}{w_{ос}}. \quad (3.24)$$

Следовательно

$$\frac{H}{w_{ос}} = \frac{L}{v_n} = \frac{L \cdot B \cdot H}{Q_{осв}}, \quad (3.25)$$

откуда производительность отстойника по осветленной воде составит:

$$Q_{осв} = w_{ос} \cdot L \cdot B = w_{ос} \cdot F, \quad (3.26)$$

где $F = L \cdot B$ - поверхность отстойника в плане, м².

Необходимую поверхность осаждения находим с учетом скорости стесненного осаждения $W_{ст}$ из выражения

$$F = \frac{Q_{осв}}{w_{см}} \quad (3.27)$$

или с учетом массового расхода осветленной воды $G_{осв}$ (кг/с) и ее плотности $\rho_{осв}$ (кг/м³)

$$F = \frac{G_{осв}}{\rho_{осв} \cdot w_{см}}. \quad (3.28)$$

С учетом уравнения материального баланса можно получить окончательное уравнение площади осаждения отстойника:

$$F = \frac{G_{см}}{\rho_{осв} \cdot w_{см}} \cdot \left(\frac{x_{ос} - x_{см}}{x_{ос} - x_{осв}} \right). \quad (3.29)$$

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%.

3.4. Инерционное осаждение частиц аэрозолей

При инерционном осаждении поток аэрозоля, перемещающийся со значительной скоростью, изменяет направление движения. Движущиеся в потоке аэрозольные частицы вследствие большой инерции не следуют за потоком, а стремятся сохранить первоначальное направление движения, двигаясь в котором оседают на стенках, перегородках, сетках и др. элементах аппарата.

При обтекании твердого тела (или капли) запыленным потоком частицы вследствие большей инерции продолжают двигаться поперек изогнутых линий тока газов (рис. 3.6) и осаждаются на поверхности тела.

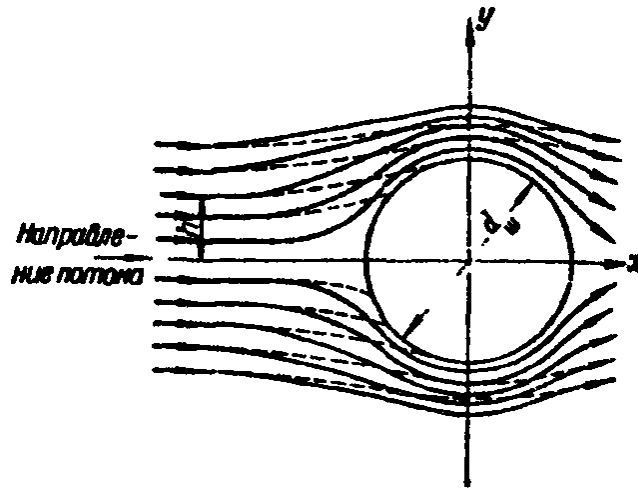


Рис. 3.6. Осаждение частиц на шаре:

————— - движение газов;
 - - - - - движение частиц

Коэффициент эффективности инерционного осаждения определяется долей частиц, покинувших поток при изменении им направления вследствие обтекания им различного рода препятствий.

Траектория движения частицы в газовом потоке может быть описана уравнением:

$$\rho_q V_q \frac{d\overline{w}_q}{d\tau} = \frac{d\overline{v}_0}{d\tau} + F_c, \quad (3.30)$$

где V_q - объем частицы, м^3 ; τ - время движения, с; \overline{w}_q , \overline{v}_0 - вектор скорости соответственно частицы и газов в месте нахождения частицы, м/с.

Если газовый поток движется стационарно, а частица настолько мала, что для F_c применим закон Стокса, то из уравнения (3.30) с учетом поправки Каннингхема после ряда упрощений можно получить критерий Стокса или «инерционный параметр»:

$$Stk = \frac{v_0 \rho_q d_q^2 C_k}{18\mu_0 2R}, \quad (3.31)$$

характеризующий отношение инерционной силы, действующей на частицу, к силе гидравлического сопротивления среды.

Критерий численно равен отношению расстояния, проходимого частицей с начальной скоростью w_q , при отсутствии внешних сил до остановки $l_q = \frac{d_q^2 w_q \rho_q}{18\mu_0}$, к характерному размеру обтекаемого тела (например, диаметру шара или цилиндра).

Если движение частицы осуществляется в области, где закон Стокса неприменим, необходимо ввести поправку, учитывающую отношение истинной силы сопротивления к стоксовскому сопротивлению, равную $\xi_q Re_q / 24$. В этом случае критерий Рейнольдса для частицы будет определяться выражением:

$$Re_q = \frac{d_q \rho_0 (\overline{w_q} - \overline{v_0})}{\mu_0}. \quad (3.32)$$

Критерий Stk является единственным критерием подобия инерционного осаждения.

При $Stk = 0$ (у частиц с бесконечно малой массой) частица точно следует по линии тока, не соприкасаясь с поверхностью обтекаемого тела. Очевидно, такое же явление будет наблюдаться и при достаточно малых значениях критерия Стокса.

Существует определенное минимальное, так называемое критическое значение числа Стокса $Stk_{кр}$, при котором инерция частицы оказывается достаточной, чтобы преодолеть увлечение ее газовым потоком, и она достигает поверхности тела. Таким образом, захват частицы телом возможен при условии:

$$Stk > Stk_{кр}. \quad (3.33)$$

Теория инерционного осаждения рассматривает осаждение частиц на фронтальной (передней) части обтекаемого тела и не учитывает их осаждение на задней поверхности тела, которое может происходить за счет турбулентных пульсации газового потока. Это явление становится существенным при малых значениях критерия Stk , т.е. при улавливании субмикронных частиц пыли. Поэтому даже при $Stk < Stk_{кр}$ эффективность осаждения не равна нулю.

При ламинарном течении потока, когда $Re_q = w_q l \rho_0 / \mu_0 < 2$, эффективность осаждения не будет зависеть от этого критерия, поэтому можно пренебречь существованием пограничного слоя вокруг обтекаемого тела (вязкое обтекание).

С увеличением значения критерия Re_q при переходе к турбулентному движению потока на поверхности обтекаемого тела образуется пограничный слой, толщина которого уменьшается по мере роста критерия Re_q . При значениях Re_q больше критического ($Re_q > 500$) линии тока сильнее изгибаются (потенциальное обтекание) и обтекают тело на более близком от него расстоянии, вследствие чего при том же значении критерия Stk эффективность осаждения будет выше. Этот рост эффективности будет продолжаться с уменьшением толщины пограничного (ламинарного) слоя вокруг тела, т.е. с увеличением критерия Re_q . Таким образом, при потенци-

альном обтекании эффективность осаждения зависит как от критерия Stk , так и от критерия Re_q .

Еще более сложный характер приобретает пограничный слой при развитом турбулентном течении потока. Поэтому целесообразно рассматривать только системы с одинаковым значением критерия Re_q или системы, в которых режим движения потока приближается к автомодельному, и критерий Re_q можно не учитывать при расчетах.

3.5. Центробежное осаждение частиц аэрозолей

Этот метод отделения частиц аэрозолей от воздуха (газа) значительно эффективнее гравитационного осаждения, так как возникающая центробежная сила во много раз больше, чем сила тяжести. Центробежная сепарация может применяться по отношению к более мелким частицам.

Скорость центробежного осаждения шаровой частицы можно определить, приравняв центробежную силу $F_{ц}$, возникающую при вращении пылегазового потока, силе сопротивления среды по закону Стокса

$$F_{ц} = m_q w_{\omega}^2 / r, \quad (3.34)$$

где m_q - масса частицы, кг; w_{ω} - скорость вращения потока вокруг неподвижной оси, м/с; r - радиус вращения потока, м.

Отсюда, с учетом силы сопротивления среды (3.4):

$$w_q = (d_q^2 \rho_0 / 18 \mu_0) (w_{\omega}^2 / r) = \tau_p (w_{\omega}^2 / r). \quad (3.35)$$

Таким образом, скорость осаждения взвешенных частиц в центробежных пылеуловителях прямо пропорциональна квадрату диаметра частицы.

Скорость осаждения w_q под действием центробежной силы больше, чем скорость гравитационного осаждения, в $(w_{\omega}^2 / r) / g$ раз.

Если по аналогии с гравитационным осаждением выразить параметр центробежного осаждения как отношение центробежной силы, действующей на шаровую частицу, к силе сопротивления среды, то получим:

$$\omega = \frac{F_{ц}}{F_c} = \frac{\pi d_q^3}{6} \rho_q \frac{w_{\omega}^2}{r} \bigg/ (3\pi \mu_0 d_q w_{\omega}) = \frac{d_q^2 \rho_q w_{\omega}}{18 \mu_0 r}. \quad (3.36)$$

Отношение в правой части уравнения (3.36) представляет собой не что иное, как центробежный критерий Стокса Stk_{ω} ,

$$Stk_{\omega} = d_q^2 \rho_q w_{\omega} / (18 \mu_0 r), \quad (3.37)$$

в котором линейный параметр r представляет собой радиус вращения газового потока. Это позволяет выразить коэффициент осаждения частиц под действием центробежной силы в виде:

$$\eta_{\omega} = f(Re; Stk_{\omega}). \quad (3.38)$$

В аппаратах, основанных на использовании центробежной сепарации, могут применяться два принципиальных конструктивных решения:

- поток аэрозоля вращается в неподвижном корпусе аппарата;
- поток движется во вращающемся роторе.

Первое решение применено в циклонах (рис.3.7), второе - в ротационных пылеуловителях.

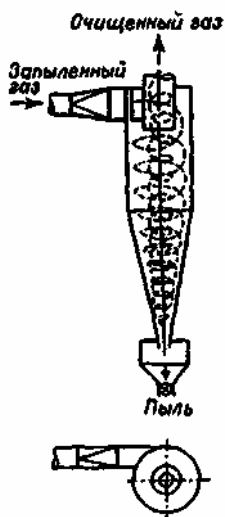


Рис. 3.7. Схема циклона

Корпус циклона состоит из цилиндрической и конической частей.

По форме циклоны разделяют на цилиндрические ($H_{\text{ц}} > H_{\text{к}}$) и конические ($H_{\text{к}} > H_{\text{ц}}$), где $H_{\text{ц}}$ и $H_{\text{к}}$ соответственно высота цилиндрической и конической части циклона. Строение конической части определяет особенности движения пылевоздушного потока в этой части циклона и оказывает существенное влияние на процесс сепарации, а также коагуляцию некоторых видов пыли в аппарате, на устойчивость его работы при улавливании данных видов пыли.

Улавливание частиц аэрозоля в циклонных аппаратах основано на использовании центробежных сил. Рассмотрим общепринятую схему движения потока аэрозоля и сепарации его частиц в циклоне. Поток аэрозоля с большой скоростью по касательной поступает в цилиндрическую часть корпуса циклона и совершает движение по нисходящей спирали вначале в кольцевом пространстве между корпусом и выхлопной трубой и продолжает это движение в конической части корпуса, делая несколько витков (рис. 3.7). Под действием центробежной силы, возникающей при вращательном движении потока, аэрозольные частицы перемещаются радиально к стенкам циклона. Взвешенные частицы отделяется от воздуха в основном при переходе потока в восходящий, что происходит в конической части корпуса. Поток, продолжая движение в корпусе циклона, поворачивая на 180° , входит в выхлопную трубу и, совершая в ней движение по восходя-

щей спирали, выходит из циклона. Частицы, выделившиеся из потока, поступают через нижнее выпускное отверстие в бункер.

В циклоне создаются два вихревых потока: внешний - загрязненного воздуха от входного патрубка в нижнюю часть конуса и внутренний - относительно очищенного воздуха из нижней части конуса во внутреннюю трубу.

Процессы, происходящие в циклоне, весьма сложны и зависят от многих факторов, поэтому при теоретических расчетах приходится делать много допущений и упрощений. Так, принимают, что частицы аэрозоля, поступающие с воздушным потоком в циклон, имеют сферическую форму, при входе загрязненного потока в аппарат равномерно распределены по сечению, частицы, которые при перемещении достигли стенок, осаждаются, хотя в действительности часть этих частиц будет выброшена в выхлопную трубу вследствие турбулизации потока и т. д. Кроме того, не учитывается такой фактор, как коагуляция частиц, происходящая в циклоне.

Рассмотрим силы, действующие на частицу, движущуюся в кольцевом пространстве между цилиндрической частью корпуса циклона и выхлопной трубой.

Центробежная сила, действующая на частицу, может быть определена из выражения

$$F_c = m_{\text{ч}} w_{\text{т}}^2 / R, \quad (3.39)$$

Силу сопротивления среды определяем из формулы Стокса

$$F_c = 3 \pi w_p d_{\text{ч}} \mu_0, \quad (3.40)$$

где $w_{\text{т}}$ - тангенциальная скорость пылевой частицы, принимаемая равной скорости газового потока при входе в циклон, м/с; w_p - скорость движения частицы в радиальном направлении, м/с; R - расстояние от центра вращения газового потока (оси циклона) до частицы, м; $m_{\text{ч}}$ - масса шаровой частицы, равная $(\pi d_{\text{ч}}^3 \rho_{\text{ч}} / 6)$, кг; $d_{\text{ч}}$ - диаметр частицы, м; $\rho_{\text{ч}}$ - плотность материала частицы, кг/м³; μ_0 - динамическая вязкость газа, Н·с/м².

Через несколько мгновений после входа запыленного потока в циклон силы $F_{\text{ц}}$ и F_c уравниваются, т. е.

$$m_{\text{ч}} w_{\text{т}}^2 / R = 3 \pi w_p d_{\text{ч}} \mu_0, \quad (3.41)$$

и частица движется в радиальном направлении с постоянной скоростью, которую можно определить из написанного выше равенства

$$w_p = m_{\text{ч}} w_{\text{т}}^2 / (R \cdot 3 \pi d_{\text{ч}} \mu_0) = d_{\text{ч}}^2 w_{\text{т}}^2 \rho_{\text{ч}} / (18 R \mu_0). \quad (3.42)$$

Из движущихся в потоке частиц наибольший путь пройдет частица, которая при входе в циклон находилась вблизи выхлопной трубы. Ее путь равен $(R_2 - R_1)$, здесь R_1 - радиус выхлопной трубы циклона, м; R_2 - радиус цилиндрической части циклона, м.

Время для прохождения этого пути:

$$\tau = (R_2 - R_1)/w_p. \quad (3.43) \quad 21$$

Величина R переменная, ее среднее значение можно принять $(R_2 + R_1)/2$.

Подставив в формулу (3.39.) значение w_p из (3.40.), найдем

$$\tau = 18(R_2 - R_1)(R_2 + R_1)\mu_0/(2 w_T^2 d_{\text{ч}}^2 \rho_{\text{ч}}) = 9 \mu_0(R_2^2 - R_1^2)/(w_T^2 d_{\text{ч}}^2 \rho_{\text{ч}}). \quad (3.44)$$

Из этой же формулы можно найти размер самых малых частиц, которые успевают пройти путь $(R_2 - R_1)$ за время прохождения циклона газовым потоком, т. е. за время нахождения частицы в циклоне

$$\begin{aligned} d_{\min} &= [9 \mu_0(R_2^2 - R_1^2)/\rho_{\text{ч}} w_T^2 \tau] = [9 \mu_0(R_2^2 - R_1^2)/2 \pi \rho_{\text{ч}} w_T R n] = \\ &= [9 \mu_0(R_2 - R_1)/\pi \rho_{\text{ч}} w_T n], \end{aligned} \quad (3.45)$$

где n - число оборотов, которые совершает газовый поток в циклоне (обычно принимают $n = 2$).

Данные, полученные по формулам (3.44.) и (3.45.), значительно отличаются от результатов экспериментальных исследований. Это объясняется тем, что в формулах не в полной мере учтены все факторы, влияющие на циклонный процесс.

В реальных условиях пылевые частицы, имеющий размер больше d_{\min} , улавливаются в циклоне далеко не полностью. В то же время часть частиц, имеющих размер меньше d_{\min} , осаждаются в циклоне. Это можно объяснить тем, что в формулах не учитывается коагуляция, происходящая в циклоне. Кроме того, часть мелких частиц увлекается потоком и осаждаются вместе с более крупными частицами.

3.6. 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 $P_{\text{ц}}$ (Н) выражается равенством

$$P_{\text{ц}} = \frac{m \cdot v_o^2}{r} = \frac{G \cdot v_o^2}{g \cdot r}, \quad (3.46)$$

где m - масса вращающейся частицы, кг; G - вес частицы, Н; v_o - окружная скорость вращения, м/с; r - радиус вращения, м.

Окружная скорость вращения равна

$$v_o = \omega r = 2 \pi n r / 60, \quad (3.47)$$

где ω - угловая скорость вращения, рад/с; n - число оборотов в минуту.

Сопоставляя эти равенства, найдем

$$P_{ц} = \frac{G}{r \cdot g} \left(\frac{2\pi \cdot n}{60} \cdot r \right)^2 \quad (3.48)$$

или приближенно

$$P_{ц} \approx \frac{G \cdot r \cdot n^2}{900}. \quad (3.49)$$

Отношение центростремительного ускорения v_o^2/r к ускорению силы тяжести g называют *фактором разделения*:

$$K_p = \frac{v_o^2}{g \cdot r}. \quad (3.50)$$

Для величины $G = 1H$ получаем

$$K_p = r \cdot n^2 / 900. \quad (3.51)$$

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. 3.8) 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.

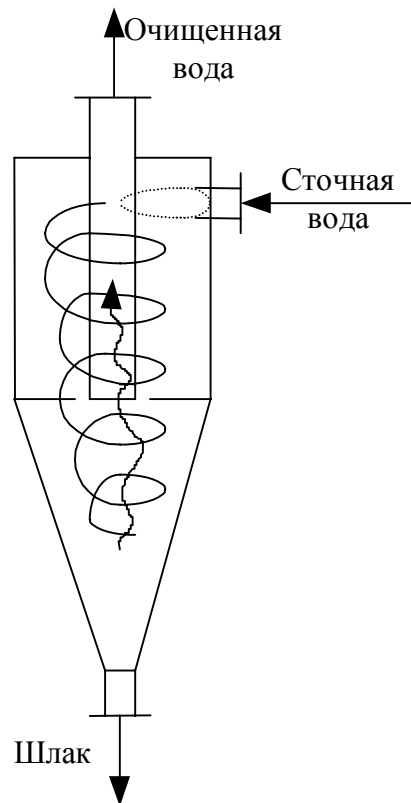


Рис. 3.8. Напорный гидроциклон

Скорость движения частицы в жидкости под действием центробежной силы зависит от ее диаметра $d_{\text{ч}}$, разности плотностей фаз $\Delta\rho$, вязкости μ_0 и плотности ρ_0 сточной воды и от ускорения центробежного поля J :

$$v_{\text{ц}} = k^{0.385} \cdot d_{\text{ч}}^m \cdot \rho_c^{(m-2)/3} \cdot \Delta\rho^{(m+1)/3} \cdot J^{(m+1)/3} / \mu_c^{(2m-1)/3}. \quad (3.52)$$

Коэффициент пропорциональности k и показатель степени m зависят от гидродинамического режима.

Для ламинарного режима при числе Рейнольдса $Re_{\text{ч}} = w_{\text{ос}} \cdot d_{\text{ч}} \cdot \rho_{\text{ч}} / \mu_0 = 1,6$; $m = 2$; $k = 1,7 \cdot 10^{-4}$.

Для переходного режима при $Re_{\text{ч}} = 16 \dots 420$; $m = 1,2$; $k = 2,49 \cdot 10^{-3}$.
Для турбулентного режима $Re_{\text{ч}} > 420$; $m = 5,36$; $k = 0,5$.

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 увеличива-

ется. 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 тонкодисперсированных примесей.

Производительность напорных гидроциклонов

$$Q = K_1 \cdot D_{\text{ц}} \cdot d_{\text{вх}} \sqrt{2g \cdot \Delta H}, \quad (3.53)$$

где K_1 - безразмерный коэффициент; $D_{\text{ц}}$ - диаметр гидроциклона, м; $d_{\text{вх}}$ - диаметр входного патрубка, м; ΔH - переход 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. 3.9) со сплошными стенками ротора производят разделение суспензий и эмульсий по принципу отстаивания.

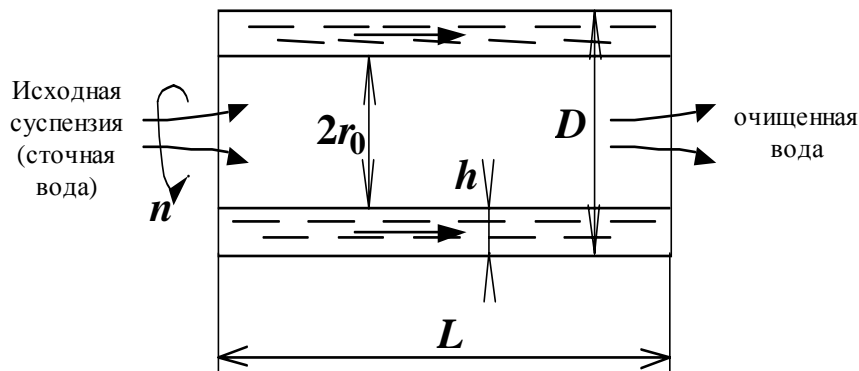


Рис. 3.9. Схема действия отстойной центрифуги.

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* Σ , который является произведением площади цилиндрической поверхности осаждения F в роторе на фактор разделения K_p :

$$\Sigma = F \cdot K_p, \quad (3.54)$$

откуда

$$\Sigma / F = K_p. \quad (3.55)$$

Величину Σ следует считать равной площади отстойника, эквивалентного по производительности (для данной суспензии) рассматриваемой центрифуге.

Фактор разделения для отстойной центрифуги равен

$$K_p = \frac{r \cdot n^2}{900} = \frac{(D - h)n^2}{2 \cdot 900}, \quad (3.56)$$

где $r = (D - h)/2$ - средний радиус слоя жидкости в центрифуге.

Площадь цилиндрической поверхности осаждения в роторе

$$F = \pi(D - h) \cdot L, \quad (3.57)$$

откуда получим

$$\Sigma = F \cdot K_p = \pi \cdot L(D - h)^2 n^2 / 1800. \quad (3.58)$$

Индекс производительности зависит от режима осаждения частиц:

- в переходном режиме $\Sigma = F \cdot K_p^{0,715}$;

- в турбулентном режиме $\Sigma = F \cdot K_p^{0,5}$.

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.

3.7. Фильтрация аэрозолей через пористые материалы

Для тонкой очистки газов от частиц и капельной жидкости применяют процесс фильтрации. Фильтрация заключается в пропускании аэрозоля через фильтровальные перегородки, которые допускают прохождение воздуха, но задерживают аэрозольные частицы.

В фильтр (рис. 3.10) поступает загрязненный газ, частицы примесей оседают на входной части волокнистой перегородки (*фильтроэлемента*) и задерживаются в порах между волокон, образуя на поверхности перегородки слой.

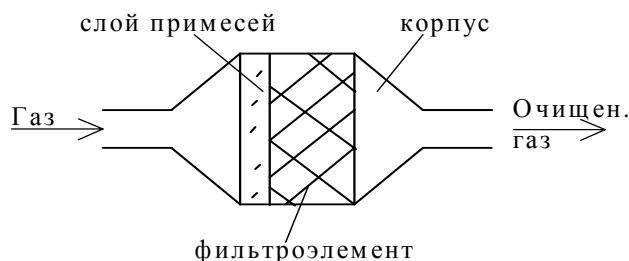


Рис. 3.10. Схема фильтра

Фильтрация запыленного потока через слой пористого материала - сложный процесс, включающий действие ситового эффекта, инерционного столкновения, броуновской диффузии, касания (зацепления), действия гравитационных и электрических сил.

При приближении частицы к волокну действует несколько механизмов, которые могут привести к ее улавливанию:

- 1) касание;
- 2) инерционный захват;
- 3) диффузия;

- 4) электростатическое осаждение;
- 5) термофорез;
- 6) гравитационное осаждение;
- 7) ситовой эффект.

Осаждение частиц на поверхности пор фильтрующего элемента происходит в результате совокупного действия эффекта зацепления, а также диффузионного, инерционного и гравитационного механизмов. Пыль при фильтровании в основном задерживается в результате столкновения частиц с волокнами и нитями фильтровального материала и прилипания частиц к волокнам.

Касание. Частица переносится вдоль линии тока газа к нити или волокну (препятствию). Если частица движется мимо препятствия на расстоянии меньше своего радиуса, то она касается препятствия и захватывается.

Инерция. Частица находится на линии тока, следуя которой она прошла бы мимо препятствия, не касаясь его, но под действием инерции частица сходит с первоначальной линии тока. В результате она сталкивается с препятствием. Чем больше частица, тем больше ее инерция, лучше условия для захвата. При обычных скоростях течения в фильтрах этот механизм мало эффективен для частиц диаметром менее микрометра.

Диффузия. Частица настолько мала, что ее траектория становится хаотичной из-за броуновского движения. Захват может произойти, если случайное отклонение приводит частицу к волокну. Этот механизм становится наиболее важным, когда размер частиц меньше 0,1 мкм.

Электростатическое осаждение. Частица и препятствие имеют заряды противоположных знаков, вследствие чего частица притягивается к препятствию.

Термофорез. Частица смещается к препятствию под действием градиента температуры.

Гравитационное осаждение. Частица смещается с линии тока, проходящей мимо препятствия к самому препятствию под действием притяжения между частицей и волокном или под действием земного тяготения. Этот эффект очень мал.

Ситовой эффект. Частица задерживается из-за того, что слишком велика, чтобы пройти через данную пору или канал.

Возможности осаждения за счет ситового эффекта, особенно при прохождении потока через чистую ткань, ограничены, т. к. в большинстве случаев размеры частиц значительно меньше размеров пор.

Процесс фильтрования в наиболее распространенных волокнистых фильтрах можно представить, как движение частиц вблизи изолированного

цилиндра (из волокнистого материала), расположенного поперек потока (рис. 3.11). Влиянием соседних волокон пренебрегают.

Проходя через фильтрующую перегородку, поток газа разделяется на тонкие непрерывно разъединяющиеся и смыкающиеся струйки. Частицы, обладая инерцией, стремятся перемещаться прямолинейно, сталкиваются с волокнами, зернами и удерживаются ими. Считают, что поток имеет безвихревое движение, а частицы - сферическую форму, частицы при соприкосновении с цилиндрическими волокнами на их поверхности задерживаются силами межмолекулярного взаимодействия. Расстояния между цилиндрическими волокнами весьма значительны по сравнению с размерами частиц (в 5...10 раз превышают размеры частиц).

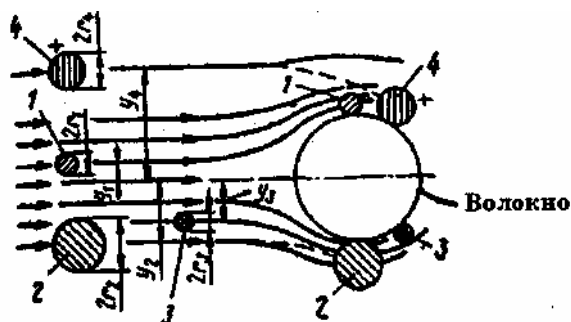


Рис. 3.11. Схема движения частиц аэрозоля при обтекании одиночного волокна: 1 - механизм касания; 2 - инерционный механизм; 3 - диффузионный механизм; 4 - электростатический механизм.

При движении потока через фильтровальный материал газ огибает волокна, более крупные частицы пыли под действием сил инерции сохраняют прежнее прямолинейное направление движения и, сталкиваясь с волокнами, захватываются и прилипают к ним. Такой механизм характерен для захвата крупных частиц и проявляется сильнее при увеличении скорости фильтрации.

При осаждении одиночной частицы на изолированном волокне касание, инерция и диффузия, вероятно, являются наиболее важными механизмами. Гравитация и термофорез обычно несущественны, электрические силы могут играть и незначительную роль и очень важную. Ситовой эффект не используется.

В случае тканевых фильтров значительная часть процесса улавливания протекает в слое осадка частиц на лобовой поверхности фильтра. Обычные механизмы - касание, инерция и диффузия - действуют лишь в течение небольшой части всего цикла фильтрации. Как только после очи-

стки фильтра образуется новый слой осадка, доминирующим механизмом становится ситовой эффект.

Размер частиц играет важное значение при зацеплении и захвате частиц за счет касания ими поверхности обтекаемого тела. Если пренебречь инерционными эффектами и считать, что частица точно следует в соответствии с линиями тока, то частица осаждается не только в том случае, когда ее траектория пересечется с поверхностью тела, но и в случае пересечения линии тока на расстоянии от поверхности тела, равном ее радиусу. Таким образом, эффективность зацепления выше нуля и тогда, когда инерционное осаждение отсутствует. Эффект зацепления характеризуется параметром R , который представляет собой отношение диаметров частицы d_q и обтекаемого тела d_T :

$$R = d_q/d_T. \quad (3.59)$$

При потенциальном обтекании шара, когда величина R столь мала, что можно пренебречь инерционными эффектами, эффективность зацепления составляет:

$$\eta_R = (1 + R^2) - \frac{1}{1 + R} \approx 3R. \quad (3.60)$$

В этом же случае для цилиндра верно соотношение:

$$\eta_R = (1 + R) - \frac{1}{1 + R} \approx 2R. \quad (3.61)$$

В другом предельном случае, когда за счет большого значения инерционных эффектов траектории оседающих частиц прямолинейны, имеем следующие соотношения:

- для шара

$$\eta_R = (R + 1)^2 - 1 \approx 2R, \quad (3.62)$$

- для цилиндра

$$\eta_R = R. \quad (3.63)$$

Таким образом, при потенциальном обтекании шара эффективность механизма зацепления находится в пределах $2R...3R$, а при потенциальном обтекании цилиндра $R...2R$.

Для определения эффективности осаждения частиц за счет касания при вязком обтекании цилиндра справедливы следующие уравнения:

$$\eta_R = \frac{R^2}{1 - \ln \text{Re}_T}, \quad (3.64)$$

$$\eta_R = R^2 \text{Re}_T^{0,0625}, \quad (3.65)$$

где $\text{Re}_T = \frac{d_T v_0 \rho_0}{\mu_0}$ - критерий Рейнольдса для обтекаемого тела.

Из приведенных выше уравнений следует, что эффект зацепления становится значительным при осаждении частиц на сферах с малым диаметром. Кроме того, они показывают, что осаждение частиц за счет эффекта зацепления не зависит от скорости газов, но в значительной степени определяется режимом течения газового потока

Вероятность столкновения частиц пыли с волокнами фильтровального материала под действием сил инерции является функцией критерия Стокса

$$Stk = v_0 d_{\text{ч}} \rho_{\text{ч}} C_K / (18 \mu_0 d_{\text{в}}), \quad (3.66)$$

где $d_{\text{ч}}$ - диаметр частиц пыли, м; $\rho_{\text{ч}}$ - плотность частиц, кг/м³; $d_{\text{в}}$ - диаметр цилиндра (волокна фильтрующего материала), м; v_0 - скорость газового потока, м/с; μ_0 - динамическая вязкость газа, Па·с; C_K - поправка Каннингема, вводится для частиц диаметром порядка длины среднего свободного пробега молекул газа.

Эффективность осаждения частиц на обтекаемом теле зацеплением может быть представлена и в критериальной форме. В этом случае помимо критерия Стокса следует учитывать и другой комплекс, представляющий собой отношение критериев:

$$\frac{Stk}{Re_{\text{т}}} = \frac{d_{\text{ч}}^2 \rho_{\text{ч}}}{d_{\text{т}}^2 \rho_0} = \text{const}. \quad (3.67)$$

Тогда эффективность осаждения при зацеплении может быть представлена в виде:

$$\eta_R = f \left(Stk; \frac{Stk}{Re_{\text{т}}} \right). \quad (3.68)$$

Чем больше Stk , тем больше число столкновений частиц с поверхностью волокна фильтровального материала. Примерная зависимость эффективности улавливания пыли, ε , от критерия Стокса приведена на рис. 3.12.

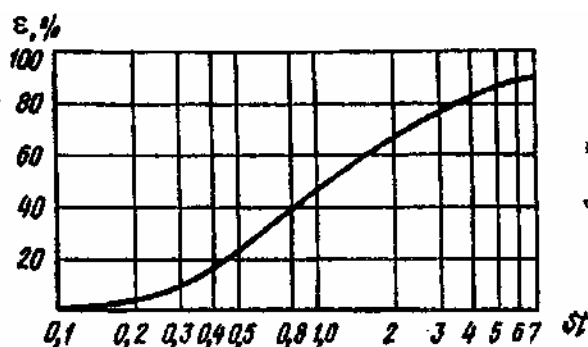


Рис. 3.12. Примерная зависимость эффективности улавливания частиц пыли от критерия Стокса.

Мелкие частицы, обладающие малой инерцией, могут вместе с газовым потоком обогнуть волокно. Самые мелкие частицы могут столкнуться с волокном, участвуя в броуновском движении, и прилипнуть к поверхности волокна.

Может быть определена эффективность осаждения при броуновском движении и под действием электрических сил как часть общей эффективности.

Эффективность осаждения, ε_δ , частиц одиночными волокнами при броуновском движении (температура потока ниже 100°C) может быть определена по приближенной формуле:

$$\varepsilon_\delta = 1,35 \cdot 10^{-2} / (v_0 d_q d_b)^{1/2}, \quad (3.69)$$

где v_0 - скорость газового потока, м/с; d_q - диаметр частиц пыли, мкм; d_b - диаметр волокна, м.

Нужно учесть, что на пути движения запыленного потока расположено обычно несколько рядов волокон, что, естественно, значительно повысит общую эффективность осаждения.

Электростатический механизм захвата пылинок проявляется, когда волокна несут заряды или поляризованы внешним электрическим полем.

Определенное влияние на процесс фильтрации могут иметь электрические силы, особенно при применении диэлектрических фильтровальных волокнистых материалов из смеси шерсти и синтетических материалов, а также диэлектрических насыпных материалов.

Эффективность осаждения под действием электрических сил определяется по формуле:

$$\varepsilon = k_3 E d_q^2 / (6 v_0 \mu_0 d_b), \quad (3.70)$$

где k_3 — коэффициент, учитывающий диэлектрические свойства частиц пыли; E - напряженность электрического поля вокруг волокна, В/м.

В фильтрах уловленные частицы накапливаются в порах или образуют пылевой слой на поверхности перегородки и сами становятся для вновь поступающих частиц частью фильтра. По мере накопления пыли пористость перегородки уменьшается, а сопротивление возрастает. Поэтому возникает необходимость удаления накопившейся пыли и регенерации фильтра.

По мере осаждения частиц на фильтровальном материале уменьшается размер пор и образуется слой пыли с порами значительно меньшими, чем в незапыленном фильтровальном материале. Собственно рабочим слоем при фильтрации является именно фильтровальный материал с осажденными на нем пылевыми частицами. Он и определяет эффективность очистки. При отложении пыли возрастает гидравлическое сопротивление, уменьшается производительность фильтра. По достижении некоторого

значения сопротивления пыль периодически удаляют. Этот процесс называется регенерацией фильтра.

Гидравлическое сопротивление слоя осевшей пыли можно определить по формуле Козени-Кармана (Па):

$$\Delta p = k_c \mu_0 v_0 G(1 - m_{\text{п}})/(d_{\text{ч}}^2 m_{\text{п}}^3 \rho_{\text{ч}}), \quad (3.71)$$

где k_c - коэффициент, принимаемый для пылей, $d_{\text{ч}} < 6$ мкм, равным 240; G - масса пыли, содержащейся в порах фильтровального материала, отнесенная к единице площади фильтра, кг/м²; $m_{\text{п}}$ - пористость слоя пыли, равная $m_{\text{п}} = (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{н}})/\rho_{\text{ч}}$, здесь $\rho_{\text{н}}$ - плотность насыпного слоя, кг/м³; $d_{\text{ч}}$ - диаметр частиц пыли, м; $\rho_{\text{ч}}$ - плотность частиц, кг/м³.

Гидравлическое сопротивление слоя осевшей пыли толщиной 1 мм в зависимости от дисперсного состава можно определить по графику, рис. 3.13. При осаждении тонких фракций, как видно из графика, сопротивление значительно выше.

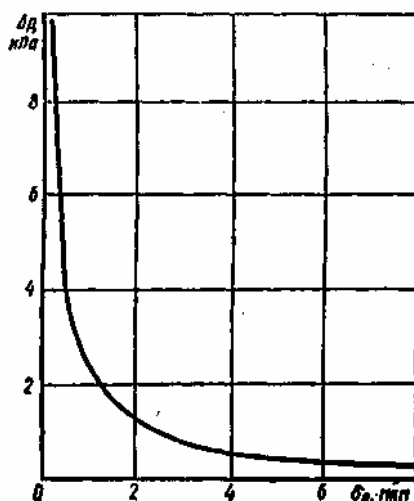


Рис. 3.13. Изменение гидравлического сопротивления слоя пыли толщиной 1 мм в зависимости от дисперсности. Скорость фильтрации $w = 1$ м/мин.

Приведенные зависимости дают в основном качественную картину процесса осаждения в фильтрах и позволяют судить о роли основных факторов, влияющих на процесс. В реальных условиях процесс осаждения пылевых частиц в фильтрах сопровождается коагуляцией частиц и соответствующим изменением проницаемости слоя и, следовательно, эффективности фильтра.

Из-за сложности процесса в фильтрах практически невозможно определить влияние всех факторов на параметры фильтрации.

Обычно при определении эффективности очистки и гидравлического сопротивления фильтра пользуются данными, полученными на основе обобщения результатов экспериментальных исследований.

3.8. 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 фильтрации 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 фильтрации:

- 1) фильтрация через пленку (осадок) загрязнений, образующихся на поверхности зерен загрузки;
- 2) фильтрация 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 фильтрации. Во втором случае фильтрация 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.

Кинетика фильтрования и материальный баланс описываются уравнениями:

$$-\frac{\partial c}{\partial x} = b \cdot c - a \cdot q; \quad (3.79)$$

$$-\frac{\partial q}{\partial \tau} = -v_{\phi} \cdot \frac{\partial c}{\partial x}; \quad (3.80)$$

При решении этих уравнений получается общее уравнение процесса.

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x \cdot \partial \tau} + a \cdot v_{\phi} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + b \frac{\partial c}{\partial \tau} = 0, \quad (3.81)$$

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; q – концентрация осадка; v_{ϕ} – скорость фильтрования.

Продолжительность работы фильтра до «проскока» является временем защитного действия τ_3 . Продолжительность работы фильтра до «проскока» частиц в фильтрат определяют по формуле

$$\tau_3 = \frac{1}{k} \left(\frac{l}{v_{\phi}^{1.7} \cdot d_q^{0.7}} - \frac{s_0 \cdot d_q}{v_{\phi}} \right), \quad (3.82)$$

где l – толщина фильтрующего слоя; d – 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.

3.9. 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 методы 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 нека 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

$$i = (2 P F^2 / \eta m_{\text{уд}}) b, \quad (3.83)$$

где P - давление (вакуум), при котором происходит фильтрование; F - площадь фильтрующей поверхности; η - вязкость фильтрата; $m_{\text{уд}}$ - масса твердой фазы осадка, отлагающегося на фильтровальной перегородке при получении единицы объема фильтрата; $b = t/U^2$ - параметр, получаемый опытным путем (t - время фильтрации); U - объем выделяемого фильтрата.

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:

$$K_p = w_0^2 / (g r), \quad (3.84)$$

где $w_0 = 2 \pi n r / 60$ - 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 нефте-

перерабатывающих 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:

$$K_p = 18 \cdot \delta^2 (\rho_{\text{ч}} - \rho_0) \mu_0 w_{\text{т}}^2 / [18 \cdot \delta^2 (\rho_{\text{ч}} - \rho_0) \mu_0 g r] = w_{\text{т}}^2 / g r, \quad (3.85)$$

где δ - диаметр частицы взвеси; $\rho_{\text{ч}}$ - плотность частицы взвеси; ρ_0 - плотность жидкости (среды); μ_0 - абсолютная вязкость жидкости; $w_{\text{т}}$ - 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 барабаном 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 гидроциклонах, 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 гидроциклоны (мультигидроциклоны)*, представляющие собой несколько параллельно включенных элементарных гидроциклонов.

3.10. 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 фильтрации при переменных разности давлений и скорости. Фильтрацию 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 фильтрации проводят с образованием осадка на поверхности фильтрующей перегородки или с закупоркой пор фильтрующей перегородки.

Фильтрация с образованием осадка наблюдается при достаточно высокой концентрации твердой фазы в суспензии (более 1 % объемн.).

Фильтрация с закупориванием пор фильтрующей перегородки называют *осветлением*, оно происходит при концентрации твердой фазы менее 0,7 объемн. %

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 фильтрации. Фильтрация протекает в ламинарном режиме вследствие небольшого размера пор в слое осадка и фильтрованной перегородки, а также малой скорости движения жидкой фазы в порах. Скорость фильтрации в общем случае выражают в дифференциальной форме

$$w_{\phi} = \frac{dV}{S \cdot d\tau}, \quad (3.86)$$

где V – объем фильтрата, м^3 ; S – поверхность фильтрации, м^2 ; τ – продолжительность фильтрации, с.

Скорость фильтрации прямо пропорциональна разности давлений, но обратно пропорциональна вязкости жидкой фазы и общему гидравлическому сопротивлению слою осадка и фильтрующей перегородки:

$$dV/(S \cdot d\tau) = \Delta P / [\mu_0(R_{\text{ос}} + R_{\text{фп}})] \quad (3.87)$$

где ΔP – разность давлений, Па; μ_0 – вязкость жидкой фазы суспензии, Па·с; $R_{\text{ос}}$ – сопротивление слоя осадка, м^{-1} ; $R_{\text{фп}}$ – сопротивление фильтрующей перегородки м^{-1} ;

Объем осадка можно выразить через высоту слоя осадка $h_{\text{ос}}$, а также через отношение объема осадка к объему фильтрата x_0 :

$$h_{\text{ос}} \cdot S = x_0 \cdot V, \quad (3.88)$$

откуда толщина осадка составит

$$h_{\text{ос}} = x_0 \cdot \frac{V}{S} \quad (3.89)$$

Сопротивление слоя осадка равно

$$R_{\text{ос}} = r \cdot h_{\text{ос}} = r_0 \cdot x_0 \cdot V / S, \quad (3.90)$$

где r_0 – удельное объемное сопротивление осадка, м^{-2} .

С учетом этого выражения основное дифференциальное уравнение фильтрации имеет вид

$$\frac{dV}{S \cdot d\tau} = \frac{\Delta P}{\mu_0 \left(r_0 \cdot x_0 \frac{V}{S} + R_{\phi n} \right)} = w_{\phi}, \quad (3.91)$$

Приняв условие $R_{\phi n} = 0$, получим

$$R_o = \frac{\Delta P}{\mu_0 \cdot h_{oc} \cdot w_{\phi}}, \quad (3.92)$$

В начале фильтрования $V = 0$, когда на фильтрующей перегородке еще не образовался слой осадка, сопротивление фильтрующей перегородки будет

$$R_{\phi n} = \frac{\Delta P}{\mu_0 \cdot w_{\phi}}, \quad (3.93)$$

Уравнение фильтрования при постоянной разности давлений.

$$\int_0^V \mu_0 \left(r_0 \cdot x_0 \frac{V}{S} + R_{\phi n} \right) dV = \int_0^{\tau} \Delta P \cdot S \cdot d\tau; \quad (3.94)$$

$$\mu_0 \cdot r_0 \cdot x_0 \cdot \frac{V^2}{2S} + \mu_0 \cdot R_{\phi n} \cdot V = \Delta P \cdot S \cdot \tau, \quad (3.95)$$

Разделив обе части уравнения на $\mu_0 r_0 x_0 / (2S)$, получим зависимость продолжительности фильтрования от объема фильтра

$$V^2 + 2 \cdot \frac{R_{\phi n} \cdot S}{r_0 \cdot x_0} \cdot V = 2 \cdot \frac{\Delta P \cdot S^2}{\mu_0 \cdot r_0 \cdot x_0} \cdot \tau, \quad (3.96)$$

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 фильтра и продолжительности фильтрования скорость процесса уменьшается.

Уравнение фильтрования при постоянной скорости процесса.

Для фильтрования при постоянной скорости производную $dV/d\tau$ можно заменить отношением конечных величин V/τ .

После такой замены находят решение основного уравнения фильтрования относительно ΔP :

$$\Delta P = \mu_0 \cdot r_0 \cdot x_0 \cdot \frac{V^2}{S^2 \cdot \tau} + \mu_0 R_{\phi n} \cdot \frac{V}{S \cdot \tau}, \quad (3.97)$$

Умножив и разделив первое слагаемое правой части на τ , с учетом выражения $w_{\phi} = \frac{V}{S\tau}$, получим

$$\Delta P = \mu_0 r_0 x_0 w_{\phi}^2 \tau + \mu_0 R_{\phi n} w_{\phi}. \quad (3.98)$$

При $w_\phi = \text{const}$ 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 $x_0 V/S = h_{oc}$ и замену dV/dt на постоянное значение V/τ при $\Delta P = \text{const}$ найдем

$$V = \frac{\Delta P \cdot S}{\mu_0 \cdot (r_0 \cdot h_{oc} + R_{\phi n})} \cdot \tau, \quad (3.99)$$

Это уравнение дает зависимость объема фильтрата от продолжительности фильтрования чистой жидкости, в частности промывной жидкости.

При прочих равных условиях скорость фильтрования тем больше и производительность фильтра тем выше, чем меньше объем полученного фильтрата или пропорциональная этому объему толщина слоя осадка на фильтрующей перегородке. Поэтому для повышения производительности фильтра необходимо стремиться к возможно быстрому удалению осадка с фильтрующей перегородки.

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 $\Delta P = \text{const}$ и при условиях $R_{\phi n} = 0$, $q = V/S$ и $\tau = \tau_{ocn}$ найдем

$$q = \sqrt{A \cdot \tau_{ocn}}, \quad (3.100)$$

где $A = 2\Delta P/(\mu_0 r_0 x_0)$ – постоянная.

Выразим производительность фильтра условной средней скоростью фильтрования W как результата деления объема фильтрата, собранного на площади поверхности фильтрования, на продолжительность цикла $\tau_{ц} = (\tau_{ocn} + \tau_{всп})$:

$$w_\phi = \frac{\sqrt{A \cdot \tau_{ocn}}}{\tau_{ocn} + \tau_{всп}}, \quad (3.101)$$

Максимальное значение w_ϕ соответствует дифференциальному уравнению

$$\frac{dw_\phi}{d\tau_{осн}} = \frac{\sqrt{A}(\tau_{всп} - \tau_{осн})}{2\sqrt{\tau_{осн}}(\tau_{осн} + \tau_{всп})^2}, \quad (3.102)$$

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 $\tau_{осн} > \tau_{всп}$:

$$\tau_{осн} = \tau_{всп} + 2\sqrt{\frac{\mu_0 \cdot R_{\phi n}^2}{2 \cdot \Delta P \cdot r_0 \cdot x_0}} \cdot \tau_{всп}, \quad (3.103)$$

Экономически оптимальная продолжительность цикла фильтрования достигается при соотношении $\tau_3 = (4...6)\tau_{всп}$.

Это соотношение справедливо при $\Delta P = \text{const}$ и $R_{\phi n} = 0$.

3.11. 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. 3.14).

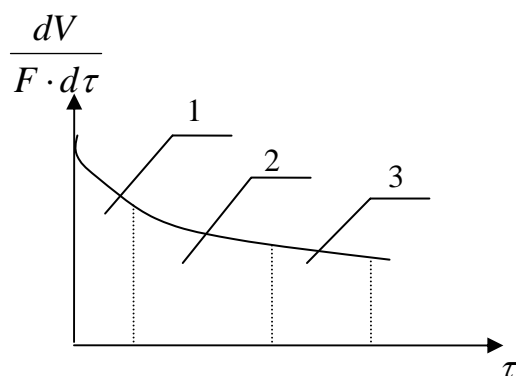


Рис. 3.14. Стадии центробежного фильтрования в центрифугах:

1 — образование осадка, 2 — уплотнение осадка, 3 — отжим осадка. Для центробежного фильтрования уравнение фильтрования имеет вид

$$\frac{dV}{d\tau} = \rho_0 \cdot \omega^2 k_c \cdot \pi \cdot R^2 \cdot r_0^2 \cdot L / [\mu_0 \ln(R/r_{oc})], \quad (3.104)$$

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 внутренней 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 $dV = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot H \cdot dr = F \cdot dr$, можно выразить в виде (см. рис. 3.15):

$$dG_{ц} = dm \cdot \omega_0^2 / r = dm \cdot \omega^2 \cdot r, \quad (3.105)$$

где dm - масса элементарного кольца; r - радиус кольца; ω_0 - окружная скорость вращения кольца; $\omega = \pi \cdot n / 30$ - угловая скорость вращения кольца; n - число оборотов в минуту.

Масса элементарного кольца.

$$dm = F \cdot dr \cdot \rho_c, \quad (3.106)$$

а давление на прилегающий к кольцу слой, развиваемое центробежной силой, приложенной к кольцу:

$$dP_{ц} = dG_{ц}/F = F \cdot dr \cdot \rho_c \cdot \omega^2 \cdot r / F = \rho_c \cdot \omega^2 \cdot r \cdot dr, \quad (3.107)$$

где ρ_c - плотность суспензии.

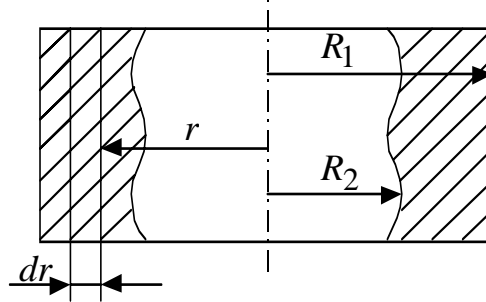


Рис. 3.15. К определению давления при фильтрации под действием центробежной силы

Давление на фильтрующую перегородку, развиваемое всей массой суспензии в барабане находим интегрированием последнего уравнения в пределах $(R_2 \dots R_1)$:

$$\Delta P_{ц} = \rho_c \cdot \omega^2 (R_1^2 - R_2^2) / 2, \quad (3.108)$$

где R_1 и R_2 - внешний и внутренний радиусы слоя суспензии в центрифуге.

Применительно к центробежному фильтрованию, протекающему при $\Delta P = \text{const}$, основное уравнение для скорости центробежного фильтрования будет иметь вид

$$w_{\phi} = \frac{dV}{F \cdot d\tau} = \frac{\Delta P_{ц}}{\mu_0 (r \cdot h + R_{\phi n})}, \quad (3.109)$$

Для фильтрующего центрифугирования, когда осадок практически мгновенно образуется в результате центробежного осаждения можно найти продолжительность фильтрования

$$\tau = \frac{V(R_{\phi n} + h \cdot r)}{\Delta P_{ц} \cdot F}, \quad (3.110)$$

Продолжительность фильтрования, соответствующая случаю, когда количество образовавшегося осадка пропорционально количеству полученного фильтрата

$$\tau = \frac{x \cdot r}{2 \cdot P_{ц}} \cdot \left(\frac{V}{F} \right)^2 + \frac{R_{\phi n}}{\Delta P_{ц}} \cdot \frac{V}{F}, \quad (3.111)$$

где $x = \frac{h}{V} \cdot F$.

Для 2-го и 3-го периодов центрифугирования длительность процесса может быть вычислена приближенно:

$$\tau = \frac{a \cdot \lg(x_n - b)}{(x_k - b)}, \quad (3.112)$$

где x_n, x_k – начальная и конечная влажность осадка; a, b – опытные константы.

Производительность центрифуги

$$Q = K \cdot V_p / \tau_{ц}, \quad (3.113)$$

где K – коэффициент использования объема ротора, ($K = 0,4 \dots 0,6$); 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

$$Q = \frac{V_1}{\tau_{ц} + \tau_{всп}}, \quad (3.114)$$

где V_1 – объем очищенной воды, полученного за один цикл центрифугирования, м^3 ; $\tau_{ц}$ – продолжительность стадии центрифугирования, с; $\tau_{всп} = \tau_{от} + \tau_{г}$ – продолжительность вспомогательных операций, с; $\tau_{от}$ – продолжительность стадии отжима, с; $\tau_{г}$ – продолжительность стадии выгрузки осадка.

3.12. Процессы мокрой газоочистки

Процесс мокрого пылеулавливания основан на контакте запыленного газового потока с жидкостью, которая захватывает взвешенные частицы и уносит их из аппарата в виде шлама.

Технологический анализ, ведущий к разработке моделей функционирования газоочистных устройств, базируется на представлениях о механизмах процессов. Механизмы процессов - это основные варианты контактов газ - жидкость, при которых происходит удаление частиц из газа. Существуют следующие механизмы процессов:

- 1) улавливание каплями жидкости,двигающимися через газ;
- 2) улавливание цилиндрами (обычно твердыми, типа проволок);
- 3) улавливание пленками жидкости (обычно текущими по твердым поверхностям);
- 4) улавливание в пузырях газа (обычно поднимающихся в жидкости);
- 5) улавливание при ударе газовых струй о жидкие или твердые поверхности.

При каждом аппаратном механизме частицы отделяются от газа благодаря одному или нескольким механизмам улавливания: гравитационной седиментации, центробежному осаждению, инерции и касанию, броуновской диффузии, термофорезу, диффузиофорезу, электростатическому осаждению. Скорость осаждения может быть увеличена благодаря укрупнению частиц вследствие агломерации и конденсационного роста.

Рассмотрим основные механизмы и зависимости, характеризующие осаждение пылевых частиц на каплях. При мокрой пылеочистке частицы удаляют по одному или нескольким основным механизмам. Рассмотрим существенные при орошении аэрозолей механизмы удаления частиц.

1. *Гравитационная седиментация.* Этот механизм не имеет большого значения применительно к скрубберам.

2. *Центробежное осаждение.* Частицы могут быть выброшены из газового потока центробежной силой, обусловленной изменением направления течения. Крупномасштабные изменения направления течения, какие наблюдаются в циклонах, малоэффективны для удаления частиц диаметром менее 5 мкм.

3. *Инерционный захват и касание.* При обтекании малого объекта газовым потоком инерция вынуждает частицы продолжать перемещаться по направлению к объекту, причем некоторые из них осаждаются на нем. Фактически это то же самое, что центробежное осаждение, и различие в определениях дается по традиции. Инерционный захват обусловлен изменениями направления течения в малом масштабе. Поскольку инерционное осаждение эффективно для улавливания частиц диаметром порядка всего десятых микрометра, это наиболее важный механизм захвата частиц в мокрой газоочистке.

4. *Броуновская диффузия.* Когда частицы достаточно малы, например, имеют диаметр менее 0,1 мкм, они смещаются под ударами газовых

молекул подобно самим молекулам. Поэтому эти частицы диффундируют случайным образом через газ вследствие броуновского движения. В общем инерционное осаждение и броуновская диффузия являются главными механизмами улавливания частиц скрубберами. Для частиц диаметром выше 0,3 мкм более важно инерционное осаждение, его эффективность растет с увеличением размера частиц. При диаметре частиц, меньшем 0,3 мкм, начинает преобладать диффузия, эффективность которой растет с уменьшением размера.

5. *Термофорез*. При наличии теплопередачи от газа к жидкости должен существовать соответствующий градиент температуры, тогда частицы смещаются к холодной поверхности из-за разности интенсивности бомбардировки газовыми молекулами с разных направлений. Этот эффект редко имеет большое значение в скрубберах.

6. *Диффузиофорез*. Массоперенос в скруббере, который может заключаться в конденсации водяного пара на холодной поверхности воды, приводит к появлению силы, под действием которой частицы осаждаются на поверхности. Такое осаждение может быть значительным, а доля удаленных частиц примерно равной доле конденсата.

7. *Электростатическое осаждение*. Если частицы несут электростатический заряд, то они могут быть осажжены из газового потока под действием градиента заряда. Этот механизм обеспечивает высокую эффективность улавливания частиц всех размеров.

8. *Конденсация на частицах*. Хотя этот процесс сам по себе не является механизмом улавливания, увеличение массы частиц вследствие пленочной конденсации водяного пара на них повышает эффективность инерционного осаждения. Это явление может происходить одновременно с диффузиофорезом и термофорезом при конденсации в скрубберах. Комбинацию этих механизмов обозначают как градиентно-силовое-конденсационное (ГСК) улавливание.

9. *Коагуляция*. Частицы могут слипаться при столкновениях вследствие броуновского движения или турбулентности. Коагуляция или агломерация может приводить к увеличению размера частиц и повышению эффективности осаждения, но не по диффузионному механизму.

При обтекании газопылевым потоком шаровой капли жидкости траектории движения газа и пылевых частиц расходятся вследствие различной величины сил инерции, действующих на газ и на частицы с разной массой. Крупные частицы в меньшей мере, чем газ, изменяют свое направление при подходе к капле и осаждаются на ней (рис. 3.16). Схема близка к процессу инерционного осаждения и фильтрационного осаждения частиц на элементах волокнистого фильтра, имеющих цилиндрическую форму. Объ-

ясняется это тем, что в этих случаях рассматривается двухфазный поток и действуют силы инерции.

Мелкие частицы, следуя вместе с газом, обтекают каплю и уходят с потоком газа. У этих частиц инерция недостаточна для преодоления сопротивления газа.

Эффективность инерционного осаждения пылевых частиц на капле жидкости зависит от критерия Стокса. Действие сил инерции реально проявляется в отношении частиц диаметром свыше 1 мкм.

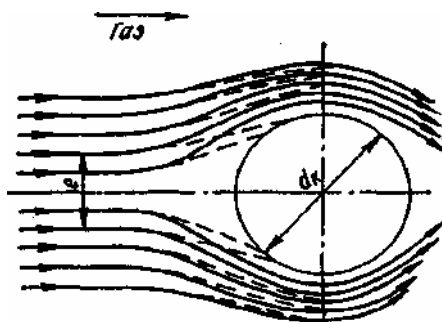


Рис. 3.16. Движение запыленного газа при обтекании шарообразной капли:

————— линии движения потока;
 — — — траектории центров частиц пыли.

Для шаровых частиц пыли размером $d_{\text{ч}}$ эффективность инерционного осаждения на каплях может быть выражена зависимостью

$$\varepsilon_{\text{и}} = f(d_{\text{ч}}^2 v_0 \rho_0 / 18 \mu_0 d_{\text{к}}), \quad (3.115)$$

где v_0 - скорость потока, м/с; μ_0 - динамическая вязкость газа, Па·с; $d_{\text{к}}$ - диаметр капель, м.

При значении $Stk \geq 0,1$ эффективность осаждения на каплях можно определить по эмпирической формуле:

$$\varepsilon_{Stk} = Stk^2 / (Stk + 0,125)^2. \quad (3.116)$$

Кроме инерционного осаждения, на каплях имеет место осаждение диффузионное, под действием электростатических сил. Однако роль их по сравнению с инерционным осаждением очень незначительна, а для частиц более 0,2 мкм может не учитываться.

Частицы малых размеров (менее 0,1 мкм) подвержены воздействию броуновского (теплового) движения молекул. Перемещение частиц в этом случае описывается уравнением Эйнштейна (2.6).

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

$$D_q = \frac{C_k k_B T_z}{3\pi\mu_0 d_q}, \quad (3.117)$$

где T_z - абсолютная температура газа, К; k_B - постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

При $d_q < l_i$ коэффициент диффузии может быть рассчитан по уравнению, предложенному Ленгмюром:

$$D_q = \frac{4k_B T_z}{3\pi d_q^2 p_z} \left(\frac{8R_z T_z}{\pi M_z} \right)^{1/2}, \quad (3.118)$$

где p_z , R_z , M_z – абсолютное давление (Па), универсальная газовая постоянная Дж/(кмоль·К); молекулярный вес газа, кмоль.

Коэффициент диффузии D_q , входит в безразмерный комплекс, характеризующий отношение сил внутреннего трения к диффузионным силам. Этот комплекс получил название критерия Шмидта Sc , иногда называемого диффузионным критерием Pr_D :

$$Sc = \frac{\mu_0}{\rho_0 D_q}. \quad (3.119)$$

Другим критерием, используемым в практике диффузионных расчетов, является критерий Пекле Pe , представляющий собой отношение конвективных сил к диффузионным силам:

$$Pe = Re \cdot Sc = \frac{v_0 \rho_0 l}{\mu_0} \cdot \frac{\mu_0}{\rho_0 D_q} = \frac{v_0 l}{D_q}, \quad (3.120)$$

где l - определяющий линейный параметр обтекаемого тела.

Величина, обратная критерию Pe , является параметром диффузионного осаждения и обозначается через D .

Ниже приведены (табл. 3.5) значения коэффициента диффузии частиц, рассчитанные по формуле (3.117) (для воздуха при нормальных условиях), и значения критерия Sc :

Таблица 3.5

Значения коэффициента диффузии частиц и критерия Шмидта от размера частиц аэрозоля

Размер частиц, мкм	10	1,0	0,1
Коэффициент диффузии, м ² /с	$2,4 \cdot 10^{-12}$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	$61 \cdot 10^{-10}$
Критерий Sc	$6,4 \cdot 10^6$	$5,6 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^4$

Как видно из приведенных данных, коэффициент диффузии резко увеличивается с уменьшением размера частиц. Однако скорость диффузии даже субмикронных частиц весьма мала по сравнению со скоростью диф-

фузии молекул газов, поскольку коэффициент диффузии частиц на несколько порядков меньше.

Для расчета эффективности диффузионного осаждения частиц при обтекании газовым потоком шара справедливо выражение:

$$\eta_D = 2\sqrt{2}/(Pe d_u)^{1/2}. \quad (3.121)$$

Уравнение для расчета эффективности диффузионного осаждения на цилиндре при вязком его обтекании имеет вид:

$$\eta_D = 2,92(2 - \ln Re_\tau)^{-1/3} Pe^{-2/3}, \quad (3.122)$$

а при потенциальном осаждении

$$\eta_D = 3,19 Pe^{-1/2}. \quad (3.123)$$

Согласно вышеприведенным уравнениям, эффективность диффузионного осаждения обратно пропорциональна размерам частиц и скорости газового потока.

3.13. Процессы рассеивания выбросов в атмосфере

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 (рис. 3.17), создаваемой зданиями и сооружениями, 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 (рис. 3.16).

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.

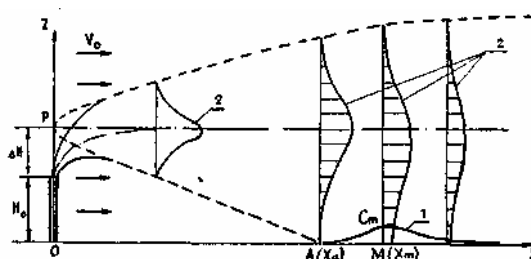


Рис. 3.17. Схема газовоздушного факела в сносном потоке:

- 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 населенных 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:

$$C_m \leq \text{ПДК} \quad (3.124)$$

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:

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{ПДК_i} \leq 1, \quad (3.125)$$

где: n - количество загрязнителей с суммирующимся вредным действием; C - концентрация вредных веществ в атмосферном воздухе в одной и той же точке местности, мг/м^3 ; ПДК - соответствующие максимальные разовые предельно допустимые концентрации вредных веществ в атмосферном воздухе, мг/м^3 .

В тех случаях, когда необходимо учитывать значение фоновой концентрации загрязнителей, в соотношении (3.125) вместо величины C используется величина $(C + C_{\phi})$.

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 устанавливают 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 за-

стройки, санаториев, зон отдыха городов и т.п.

3.14. Диффузионные процессы рассеивания в атмосфере

Газообразные и пылевые примеси рассеиваются в атмосфере турбулентными ветровыми потоками. Соответственно, механизм переноса примесей двоякий: 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

$$\begin{aligned} dC/d\tau + u(dC/dx) + w(dC/dy) + v(dC/dz) = \\ = d/dx[D_x dC/dx] + d/dy[D_y dC/dy] + d/dz[D_z dC/dz]. \end{aligned} \quad (3.126)$$

Уравнение (3.126) 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 (3.126) принимает вид

$$d/dy(D_y dC/dy) + d/dz(D_z dC/dz) - u(dC/dx) = 0. \quad (3.127)$$

Если источник интенсивностью M (г/с) расположен в точке с координатами $x = 0$, $y = 0$, $z = H$, то граничные условия для уравнения (3.127) формулируются следующим образом

$$u \cdot C = M \delta(y) \delta(z - H), \quad x = 0; \quad (3.128)$$

$$C \rightarrow 0 \quad \text{при } z \rightarrow \infty \quad \text{и при } |y| \rightarrow \infty; \quad (3.129)$$

$$D_z dC/dz = 0 \quad \text{при } z = 0, \quad (3.130)$$

где $\delta(y)$, $\delta(z - H)$ - дельта-функции, м^{-1} .

Условие (3.128) утверждает, что конвективный поток примеси от точечного источника равен его интенсивности.

Условия (3.129) вытекают из очевидного факта убывания концентрации с удалением от источника.

Уравнение (3.130) 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 (3.130) должно быть заменено на условие частичной или полной проницаемости.

Для решения уравнения (3.127) при граничных условиях (3.128)-(3.130) необходимо иметь информацию о распределении по высоте атмосферы скорости ветра и значении 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

$$Ri = (g \beta / Pr_T) [(dT/dz)/(du/dz)^2]. \quad (3.131)$$

Наряду с градиентным представлением критерия Ричардсона используют интегральное

$$Ri = (g/l u^2)(\Delta\rho/\rho) = - (g/l u^2)\beta \Delta T, \quad (3.132)$$

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, $кг/м^3$.

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

$$D_x = D_1 (z/z_1)(1 - Ri_m)^{1/2}, \quad (3.133)$$

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

$$u = u_1 [\lg(z/z_0)/\lg(z_1/z_0)], \quad (3.134)$$

где u_1 - скорость ветра на высоте z_1 , м/с; Z_0 - шероховатость подстилающей поверхности ($z_0 \approx 0,01$ м).

Решение уравнения (3.127) с использованием соотношений (3.133), (3.134) возможно только численным методом. Аналитическое решение может быть получено с помощью упрощенных зависимостей:

$$u = u_1 z^\alpha; \quad (3.135)$$

$$D_x = D_1 z^\beta; \quad (3.136)$$

$$D_y = l_0 u, \quad (3.137)$$

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 $l_0 = 0,5 \dots 1$ м, при устойчивой стратификации l_0 уменьшается.

3.15. Распространение загрязнений в атмосфере

На рис. 3.17 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 газовойоздушной смеси и скорости ветра:

$$\Delta H = 0,75(w_0 D_0 / u) [2,5 + 1,65 g D_0 \Delta T / (T u^2)]. \quad (3.138)$$

Здесь w_0 - скорость истечения, м/с; D_0 - диаметр устья трубы, м; $T = (T_0 - T_{ат})$ - разность температур газовойоздушной смеси на выходе из трубы и атмосферного воздуха 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.

3.16. 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 ско-

ростью ветра, а вертикальное - распределением температур в вертикальном направлении.

На рис. 3.18 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.

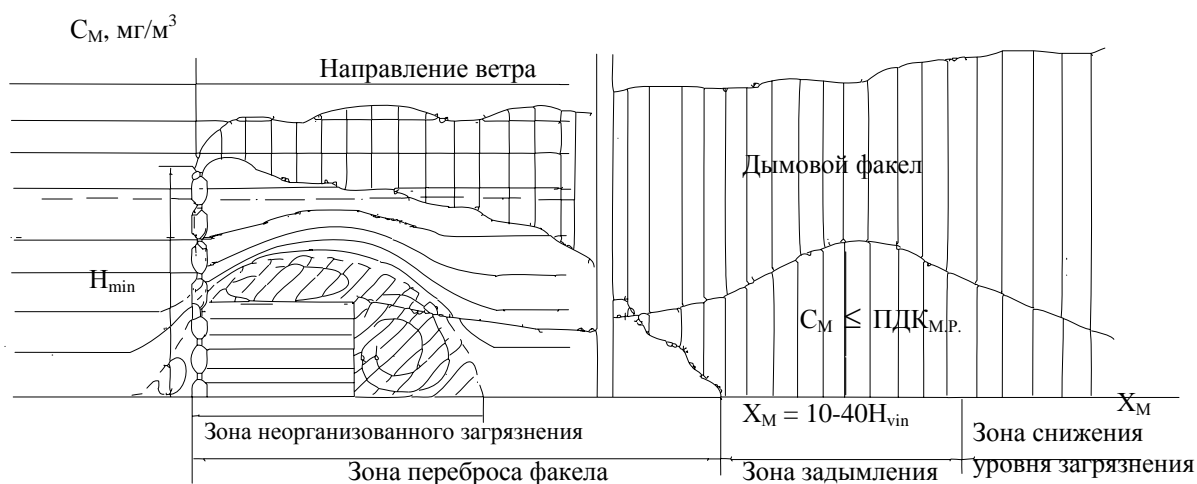


Рис. 3.18. Изменение приземной концентрации примеси в атмосфере от организованного высокого источника выброса:



- область распространения загрязнения;



- зона аэродинамической тени (циркуляционная зона);



- верхняя граница промежуточной зоны.

Решение уравнения (3.127) при сформулированных выше граничных условиях, с использованием зависимостей (3.128)-(3.130), приводит к следующему уравнению для максимальной приземной концентрации при неблагоприятных метеорологических условиях:

$$C_M = A \cdot M \cdot F \cdot \eta \cdot m \cdot n / [H^2 (V \Delta T)^{1/3}], \quad (3.139)$$

где A - параметр, характеризующий переносные свойства атмосферы (на территории СНГ значения A для различных районов изменяются в диапазоне $140 \dots 250 \text{ с}^{2/3} \text{ мг/К}^{1/3} \cdot \text{г}$); M - интенсивность источника примеси, г/с; $V = \pi D_0^2 w_0 / 4$ - объемный расход газовой смеси, $\text{м}^3/\text{с}$; 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 $\varepsilon = 75 \dots 90\%$ и $F = 3$ при $\varepsilon = 0 \dots 75\%$); 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

$$V_M = 0,65 (V \Delta T / H)^{1/2}, \text{ м/с} \quad (3.140); \quad f = 1000 (w_0^2 D_0 / H^2 \Delta T), \text{ м}/(\text{с}^2 \cdot \text{К}) \quad (3.141),$$

характеризующих условия истечения газовой смеси и находятся по графикам на рис. 3.19.

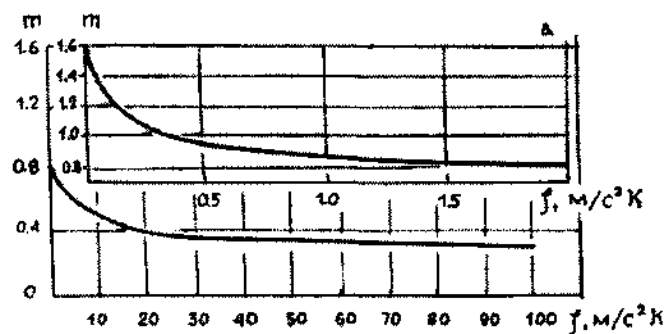


Рис. 3.19,а. Зависимость коэффициента m от условия истечения f .

Для маломощных слабо нагретых (холодных) выбросов, к которым относятся большинство вентиляционных выбросов, расчет максимальной приземной концентрации при "опасной" скорости ветра ведется по формуле

$$C_M = A M F n \eta D_0 / (8 H^{4/3} V), \quad (3.142)$$

где A - параметр, имеющий размерность $\text{мг} \cdot \text{м}^{1/3} / \text{г}$ и равный по величине параметру A в формуле (3.139). Значение безразмерного множителя n также определяется по рис. 3.19,б, но параметр V_M вычисляется по формуле

$$V_M = 1,3 (w_0 D_0 / H), \text{ м/с}. \quad (3.143)$$

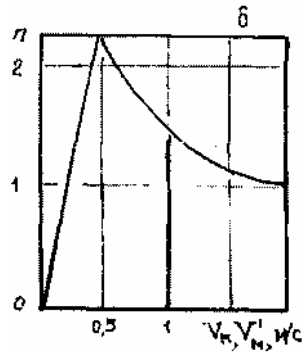


Рис. 3.19,б. Зависимость множителя n от параметра V_M

Расстояние, на котором достигается максимальная концентрация на поверхности земли, находится из соотношения

$$X_M = (5 - F) d H / 4, \quad (3.144)$$

где d - безразмерный множитель, значение которого определяется по рис. 3.20,а и 3.20,б (нагретые выбросы) и рис. 3.21 (холодные выбросы).

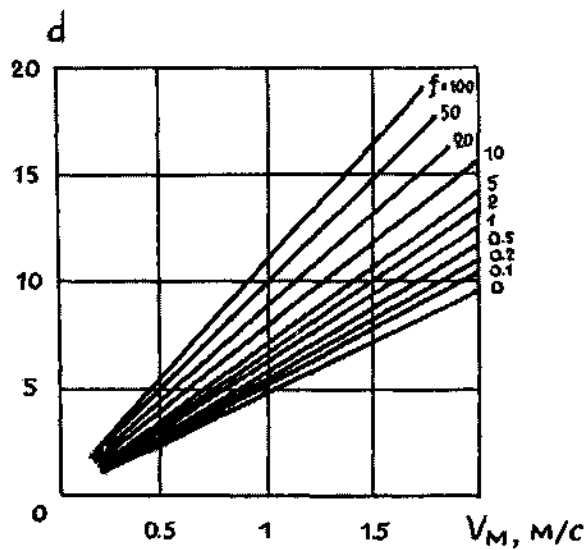


Рис. 3.20,а. Зависимость множителя d от параметра V_M для нагретых выбросов

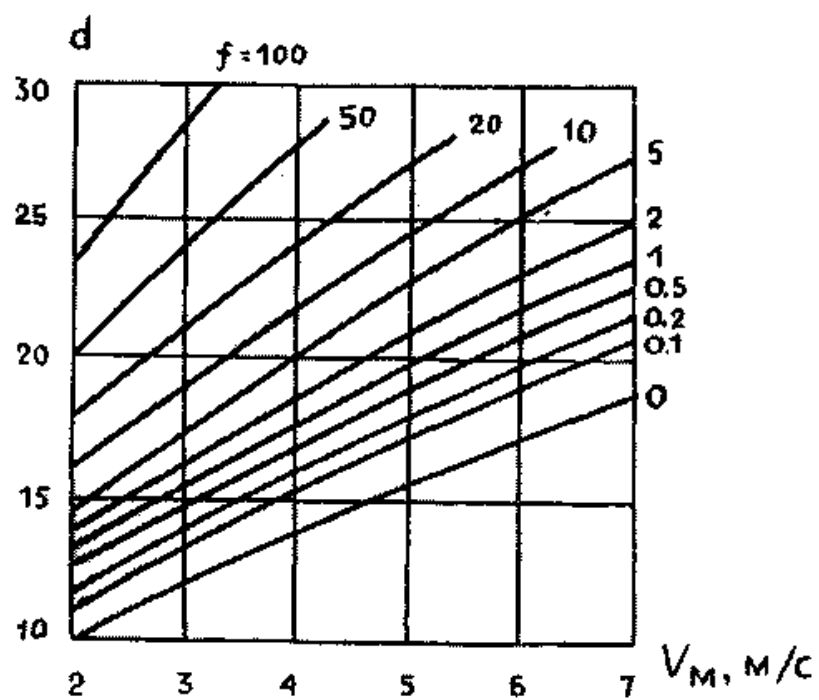


Рис. 3.20,б. Зависимость множителя d от параметра V_M для нагретых выбросов

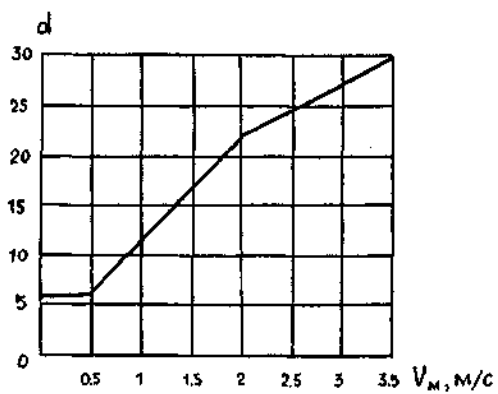


Рис. 3.21. Зависимость множителя d от параметра V_M для холодных выбросов

Значения приземных концентраций в произвольных точках на оси Ox подсчитываются по формуле

$$C = s_1 \cdot C_M, \quad (3.145)$$

где s_1 - безразмерный множитель, определяемый по рис. 3.22.

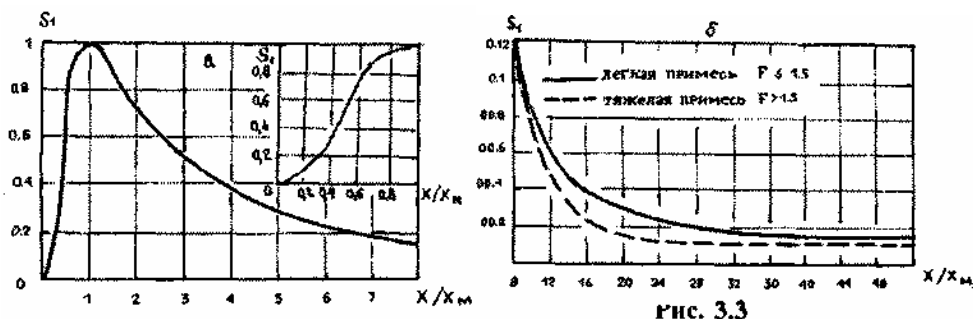


Рис. 3.22. Зависимость множителя s_1 от соотношения x/X_M .

Приземные концентрации в точках с координатами x, y находятся по формуле

$$C_y = s_2 \cdot C, \quad (3.146)$$

где s_2 - коэффициент, величина, которого находится по рис. 3.23, где $t = u(y/x)^2$ при $u \leq 5$ м/с; $t = 5(y/x)^2$ при $u \geq 5$ м/с.

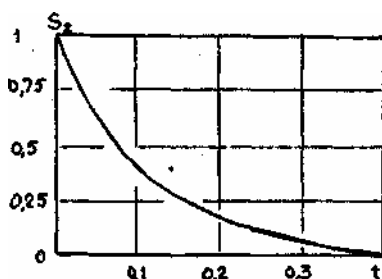


Рис. 3.23. Зависимость коэффициента s_2 от параметра t .

Формулы (3.139), (3.142) 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

$$H = [A \cdot M \cdot F \cdot m \cdot n \cdot \eta / (\text{ПДК} \cdot V^{1/3} \cdot \Delta T^{1/3})]^{1/3}; \quad (3.147)$$

- для $\Delta T \approx 0$ - холодные выбросы

$$H = [A \cdot M \cdot F \cdot D_0 / (8 \cdot V \cdot \text{ПДК})]^{3/4}. \quad (3.148)$$

Поскольку значения коэффициентов m и n зависят от H , задача решается путем последовательных приближений, то есть подбором ищутся значения H , при которых уравнения (3.147), (3.148) будут удовлетворяться.

Предельно допустимые выбросы (ПДВ) в атмосферу также могут быть рассчитаны с помощью уравнений (3.139), (3.142). Полагая в них $C_m = \text{ПДК}$, $M = \text{ПДВ}$, находим:

- нагретые выбросы

$$\text{ПДВ} = \text{ПДК} \cdot H^2 (V \Delta T)^{1/2} / (A \cdot F \cdot m \cdot n \cdot \eta); \quad (3.149)$$

- холодные выбросы

$$\text{ПДВ} = [\text{ПДК} \cdot H^{4/3} / (A \cdot F \cdot n \cdot \eta)] (8 V / D_0). \quad (3.150)$$

В формулах (3.147)-(3.150) фигурирует максимально разовое значение ПДК.

Формула (3.144) позволяет определить границы санитарно-защитной зоны (СЗЗ) предприятия. Размеры СЗЗ вычисляются с учетом среднегодовой повторяемости направления ветров рассматриваемого румба P (%):

$$l = x_M (P/P_0), \quad (3.151)$$

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 (сверх-адиабатическим) 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.

3.17. 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

$$C_1/C_{1\text{ п.д}} + C_2/C_{2\text{ п.д}} + \dots + C_i/C_{i\text{ п.д}} \leq 1, \quad (3.152)$$

где C_1, C_2, \dots, C_i – концентрации вредных веществ в воде водоема; $C_{1\text{ п.д}}, C_{2\text{ п.д}}, \dots, C_{i\text{ п.д}}$ – 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.

3.18. 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

$$C_{\text{ст}} \cdot q + C_{\text{р}} \cdot \alpha \cdot Q \leq (\alpha \cdot Q + q) \cdot C_{\text{пд}}, \quad (3.153)$$

где $C_{\text{ст}}$ – концентрация загрязнения (вредного вещества) сточных вод, при которой не будут превышены допустимые пределы; q – расход сточных вод, поступающих в водоем; $C_{\text{р}}$ – концентрация этого же вида загрязнения в воде водоема выше места выпуска рассматриваемого стока; α – коэффициент смешения, показывающий какая часть расхода воды в водоеме смешивается со сточными водами в расчетном створе; Q – расход воды в водоеме; $C_{\text{пд}}$ – предельно допустимое содержание загрязнения (вредного вещества) в воде водоема.

Коэффициент смешения α 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 $C_{\text{ст}}$, т.е. величину концентрации загрязнения (вредного вещества) в сточных водах, которая должна быть достигнута в результате их очистки и обезвреживания:

$$C_{\text{ст}} \leq \alpha \cdot Q \cdot (C_{\text{пд}} - C_{\text{р}}) / q + C_{\text{пд}}. \quad (3.154)$$

Кратность разбавления в проточных водоемах определяется по формуле

$$n_{\text{р}} = (\alpha \cdot Q + q) / q. \quad (3.155)$$

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 :

$$C_{\text{ст}} \leq C_{\text{в}} + n \cdot (C_{\text{пд}} - C_{\text{в}}), \quad (3.156)$$

где $C_{\text{в}}$ – 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 α для проточных водоемов и коэффициента разбавления n для непроточных водоемов.

Глава 4. Процессы массообмена

4.1. Абсорбция газовых примесей

Некоторые жидкости и твердые вещества при контакте с многокомпонентной газовой средой способны избирательно извлекать из нее отдельные ингредиенты и поглощать (сорбировать) их.

Абсорбцией называется перенос компонентов газовой смеси в объем соприкасающейся с ней конденсированной фазы, т.е. абсорбция - это процесс избирательного поглощения газа или пара жидкостью.. Обратный процесс, т.е. удаление из объема конденсированного вещества поглощенных молекул газа, называется *дегазацией* или *де(аб)сорбцией*.

Вещество, в котором происходит растворение абсорбируемых компонентов, называют *растворителем*, *поглотителем* или *абсорбентом*. Молекулы поглощаемого вещества - *абсорбата* удерживаются в объеме поглотителя - абсорбента, равномерно распределяясь среди его молекул вследствие *растворения* или *химической реакции*. Вещество, которое содержится в газовой фазе и при абсорбции переходит в жидкую фазу, называют *абсорбтивом*. Вещество, которое содержится в газовой фазе и при абсорбции не переходит в жидкую фазу, называют *газом-носителем*. Аппараты, в которых осуществляют процесс абсорбции, называют *абсорберы*

Процесс, завершающийся растворением абсорбата в поглотителе, называют *физической абсорбцией* (в дальнейшем - *абсорбция*). При физической абсорбции происходит физическое растворение абсорбируемого компонента в растворителе.

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.

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.

Схема абсорбционной установки приведена на рис.4.1.

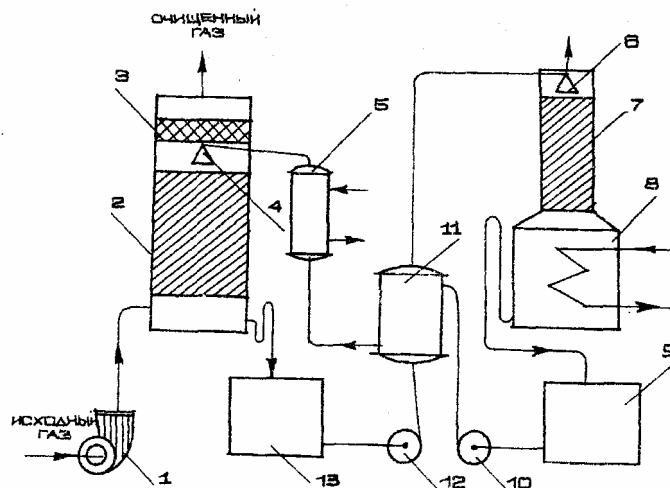


Рис. 4.1. Схема абсорбционной установки:

- 1 - вентилятор (газодувка); 2 - абсорбер; 3 - брызгоотбойник;
 4,6 - оросители; 5 - холодильник; 7 - десорбер; 8 - куб десорбера;
 9,13 - ёмкость для абсорбента; 10,12 - насосы; 11 - теплообменник-рекуператор

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.

4.1.1. Растворы газов в жидкостях

Растворение газа в жидкости называют *абсорбцией газа жидкостью*. По своей природе и свойствам растворы газов в жидкости ничем не отличаются от других жидких растворов. Обычно концентрации газов в них незначительны, и растворы являются разбавленными. Исключение составляют системы, в которых растворимость газов весьма значительна вследствие их химического взаимодействия с растворителем, например аммиака или хлористого водорода с водой. Растворимость газов, помимо вида газа и растворителя, в большой степени зависит от температуры и давления.

Влияние давления при не слишком высоких его значениях достаточно хорошо выражается законом Генри: *при постоянной температуре растворимость газа в растворителе прямо пропорциональна давлению этого газа над раствором*.

Как правило, растворение газов в воде происходит с выделением тепла и с уменьшением объема, поэтому в соответствии с принципом *Ле Шателье* при повышении температуры их растворимость снижается. Это иллюстрируют данные (табл. 4.1) по содержанию (в нормальных литрах) некоторых газов в 1 л воды при 760 мм рт. ст.:

Таблица 4.1

<i>Содержание газов в 1 л воды</i>				
Газ	0°C	20°C	60°C	100°C
H ₂	0,021	0,018	0,016	0,016
CO ₂	1,713	0,88	0,36	-
NH ₃	1176	702	-	-

Однако в некоторых случаях, когда растворение сопровождается не выделением, а поглощением тепла, возрастание температуры приводит к увеличению растворимости газа.

Явление растворения газов в жидкости используется в различных процессах, в частности в абсорбционных методах очистки отходящих газов промышленных производств, при сатурации и для извлечения отдельных частей газовой смеси жидкими поглотителями (жидкостная хроматография).

Применение абсорбции особенно эффективно при значительных концентрациях газообразных загрязнителей. Однако возможно применение растворителей и при весьма низких концентрациях, когда растворимость газа в жидкости очень высока. Наиболее часто в качестве растворителя используется вода. Для поглощения газов, плохо растворимых в воде, можно применять малолетучие растворители с низким давлением пара, например, углеводороды.

В качестве абсорбента можно в принципе использовать любую жидкость, которая растворяет извлекаемый компонент. Но для применения в

промышленных масштабах абсорбент должен отвечать ряду требований, среди них: необходимая поглотительная способность (абсорбционная ёмкость), высокая селективность (избирательность) по отношению к поглощаемому компоненту, невысокая летучесть, небольшую вязкость, способность к регенерации, быть термохимически устойчивыми, не проявлять коррозионную активность, доступность и невысокая стоимость. Желательно, чтобы поглотительный раствор имел более высокую, чем вода, температуру кипения.

Поскольку абсорбента, соответствующего всем требованиям, нет, отапливаются на поглотителе, удовлетворяющем конкретным условиям.

При физической абсорбции обычно используют в качестве абсорбента воду, а также органические растворители и неорганические, не реагирующие с извлекаемыми компонентами и их водными растворами.

Вода — дешевый и доступный абсорбент для очистки больших объемом газа. В качестве абсорбентов для очистки выбросов на практике используют только капельные жидкости. Выбор абсорбента зависит от ряда факторов; главным среди них является способность поглощать загрязнитель из газовой фазы.

При хемосорбции в качестве абсорбента используют водные растворы солей, органические вещества и водные суспензии различных веществ. При использовании воды абсорбируемый газ должен достаточно хорошо растворяться в ней при данной температуре в системе газ-жидкость. Для абсорбции газообразных загрязнителей с ограниченной растворимостью в воде, таких как SO_2 или бензол, необходимы очень большие количества воды. Вода обладает высокой эффективностью при удалении кислых растворимых газов, таких как HCl , HF и SiF_4 при использовании слабощелочной воды, для улавливания NH_3 подкисленной водой. Газы с меньшей растворимостью, например SO_2 , Cl_2 и H_2S , легче абсорбируются не чистой водой, а щелочными растворами, в частности, разбавленным NaOH или водным раствором (суспензией) извести, т.е. в последнем случае более приемлема хемосорбция.

Нецелесообразно использовать воду для очистки выбросов с нерастворимыми в ней органическими примесями. Подобные загрязнители как правило хорошо поглощаются органическими жидкостями, среди которых могут использоваться как абсорбенты высококипящие вещества, такие как этаноламины и тяжелые предельные углеводороды (минеральные масла).

Абсорбция органическим растворителем наиболее эффективна для удаления органических газообразных загрязнителей, поскольку в этом случае обеспечивается хорошая растворимость. В качестве органических жидких абсорбентов применяются диметиланилин, моно-, ди- и триэтаноламин и метилдиэтаноламин. Использование таких абсорбентов ограниче-

но системами, не содержащими твёрдых частиц, поскольку твердые вещества загрязняют органические жидкости.

До обработки органическим абсорбентом из отбросных газов необходимо удалить дисперсные примеси, иначе абсорбент быстро загрязняется и становится отходом, практически не поддающимся очистке.

Органические абсорбенты должны иметь низкое давление насыщенных паров при температуре процесса. Растворители с недостаточно низкой упругостью паров будут интенсивно испаряться и загрязнять обрабатываемые газы. Кроме того, низкокипящий абсорбент сложно регенерировать, так как извлечь (десорбировать из него) уловленное вещество нагреванием невозможно.

На интенсивность перехода загрязнителя из газовой фазы в жидкую большее влияние оказывают температура и давление процесса, а также способ организации контакта фаз.

С ростом давления и снижением температуры скорость абсорбции увеличивается. Абсорбенты, работающие при отрицательных (по Цельсию) температурах, принято называть хладоносителями, а процесс абсорбции, протекающий в таких условиях - контактной конденсацией.

4.1.2. Равновесие в процессах абсорбции

Перенос компонентов соприкасающихся фаз идет до достижения между ними динамического равновесия. Явления, происходящие при абсорбции на границе раздела фаз, описывают на основе двухпленочной теории Уитмена, согласно которой изменение концентраций переходящего вещества происходит в тонких приповерхностных слоях (пленках) газа F_G и конденсированного вещества F_L (рис. 4.2.).

Принимают, что в приграничных пленках конвекция отсутствует, и массоперенос осуществляется исключительно за счет молекулярной диффузии, в то время как перенос из объема газа V_G к пленке и от пленки в объем конденсированной фазы V_L происходит очень быстро (например, за счет турбулентной диффузии). Поэтому концентрации переходящего компонента y в объеме газовой фазы V_G и x в объеме V_L считаются постоянными. В плёнке газа концентрация переходящего компонента падает до значения y_s на поверхности радела фаз S , а пленка конденсированной фазы насыщается до концентрации x_s , причем сама поверхность S не оказывает сопротивления переходу компонента. В пленке F_L концентрация снижается до постоянного значения x вследствие распределения компонента в объеме V_L . Перенос продолжается до достижения равновесия, при котором химические потенциалы переходящего компонента в газовой и конденсированной фазах выравниваются.

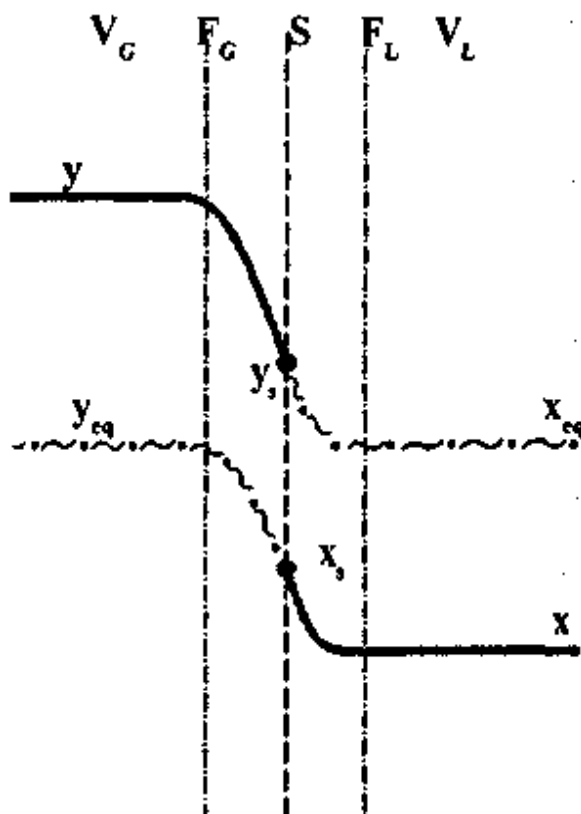


Рис. 4.2. Схема массопереноса на границе раздела фаз

В технических расчетах удобнее характеризовать отдаленность системы от равновесного состояния не величиной химического потенциала, а отклонением действительной концентрации компонента в газовой фазе y от равновесной с соприкасающейся фазой y_{eq} или отклонением действительной концентрации компонента в конденсированной фазе x от равновесной с газовой фазой x_{eq} (при одинаковых p, T). Исходя из этого движущая сила абсорбции может быть определена как по газовой ($\Delta y = y - y_{eq}$), так и по конденсированной ($\Delta x = x_{eq} - x$) фазам.

Рассмотрим две фазы G и L , причем распределяемое вещество вначале находится только в первой фазе G и имеет концентрацию y . Если привести фазы в соприкосновение, то распределяемое вещество начнет переходить в фазу L . С момента появления распределяемого вещества в фазе L начнется и обратный переход его в фазу G .

Скорость обратного перехода будет увеличиваться по мере повышения концентрации распределяемого вещества в фазе L . В некоторый момент скорости перехода вещества из фазы G в фазу L и обратно станут одинаковыми. При этом установится состояние равновесия между фазами. Таким образом, состояние равновесия - это такой момент массообменного процесса, при котором скорости перехода вещества из одной фазы в дру-

гую и обратно равны. Однако это вовсе не означает равенство концентраций в фазах.

В состоянии равновесия существует определенная зависимость между концентрациями распределяемого вещества в обеих фазах:

- любой концентрации x этого вещества в фазе L соответствует равновесная концентрация y^* в фазе G :

$$y^* = f(x). \quad (4.1)$$

При абсорбционной очистке газов концентрации улавливаемых примесей обычно невелики, что позволяет рассматривать систему как слабоконцентрированную. Концентрации, соответствующие равновесию фаз, т.е. равновесные концентрации в газовой и конденсированной фазах, для таких систем достаточно точно определяются законами Рауля и Генри.

В качестве основного закона, характеризующего равновесие в системе газ-жидкость, используется закон Генри, согласно которому мольная доля газа в растворе x_i при данной температуре пропорциональна парциальному давлению газа над раствором:

$$x_i = P_i / E_i, \quad (4.2)$$

где x_i - мольная доля i -го компонента в жидкости; P_i - парциальное давление i -го компонента в газе при равновесии, Па; E_i - коэффициент Генри, Па.

С ростом температуры растворимость газов в жидкостях уменьшается.

Согласно закону Дальтона парциальное давление компонента в газовой смеси равно общему давлению, умноженному на мольную долю этого компонента в смеси:

$$P_i = P \cdot y_i \quad \text{или} \quad y_i = P_i / P, \quad (4.3)$$

где P - общее давление газовой смеси.

Используя закон Генри, получим

$$y_i = P_i / P = (E_i / P) \cdot x_i \quad (4.4)$$

или

$$y_i = A_p \cdot x_i, \quad (4.5)$$

где $A_p = m = E_i / P$ - константа фазового равновесия.

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

$$Y = \frac{y}{1-y}; \quad X = \frac{x}{1-x}; \quad y = \frac{Y}{1+Y}; \quad x = \frac{X}{1+X}, \quad (4.6)$$

где 1 (единица) - один кг носителя (фазы) носителя.

Тогда уравнение равновесия будет

$$Y = \frac{A_p \cdot X}{1 + (1 - A_p)X} \quad (4.7)$$

При незначительных концентрациях X уравнение приобретает простой вид

$$Y = A_p \cdot X \quad (4.8)$$

К факторам, улучшающим растворимость газов в жидкостях, относятся повышенное давление и пониженная температура, а к факторам, способствующим десорбции - пониженное давление, повышенная температура и прибавление к абсорбенту добавок, уменьшающих растворимость газов в жидкостях.

Равновесие между фазами можно представить графически на $(y - x)$ - диаграмме. На этой диаграмме по оси абсцисс откладывается концентрация x распределяемого вещества в фазе L , а по оси ординат — его концентрация y в фазе G .

Равновесие между фазами представляют в виде графической зависимости равновесной концентрации компонента в газовой фазе Y^* от его концентрации в жидкой фазе X , т.е. используют зависимость $Y^* = f(X)$. Кривая OC , изображающая зависимость равновесной концентрации y^* от x , называется линией равновесия (рис.4.3).

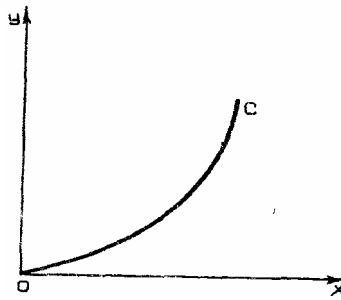


Рис. 4.3. Линия равновесия на диаграмме (y - x).

Для практических расчетов пользуются полученными из опыта значениями равновесного парциального давления газа p^* и вычисляют Y^* по уравнению

$$Y^* = (M_k/M_n)[p^*/(P - p^*)], \quad (4.9)$$

где M_k , M_n - соответственно молекулярная масса компонента и масса носителя, кг; P - общее давление в системе.

Согласно закону Генри, равновесное парциальное давление p^* пропорционально содержанию растворенного газа в растворе X (в кг/кг поглотителя):

$$p^* = \psi X, \quad (4.10)$$

где ψ - коэффициент, имеющий размерность давления. Он зависит от свойств растворенного газа и температуры.

После подстановки формулы (4.10) в уравнение (4.9) получим:

$$Y^* = (M_k/M_n)[\psi X/(P - \psi X)]. \quad (4.11)$$

Уравнение (4.11) используют при построении линии равновесия в координатах $Y-X$.

Если абсорбция ведется без отвода тепла или с неполным его отводом, температура процесса повышается из-за выделения тепла при растворении газа в жидкости.

Количество выделяющегося при абсорбции тепла составляет

$$Q = M \Phi = \Phi L(X_1 - X_2), \quad (4.12)$$

где M - количество поглощенного компонента, кг/с; Φ - дифференциальная теплота растворения, Дж/кг (это количество тепла, выделяющегося при поглощении 1 кг компонента в растворе данной концентрации).

Считаем, что всё выделяющееся тепло идет на нагревание жидкости:

$$Q = Lc(t_1 - t_2), \quad (4.13)$$

где c - удельная теплоемкость жидкости, Дж/(кг·К); t_1 , t_2 - температуры жидкости на выходе из абсорбера и на входе, соответственно, °С.

Приравняв правые части уравнений (4.12) и (4.13), получим:

$$\Phi(X_1 - X_2) = c(t_1 - t_2). \quad (4.14)$$

Для части абсорбера, расположенной выше сечения, в котором состав жидкости равен X , а температура t , уравнение (4.14) примет вид:

$$\Phi(X - X_2) = c(t - t_2). \quad (4.15)$$

Из последнего уравнения выразим t :

$$t = t_2 + \Phi(X - X_2). \quad (4.16)$$

где t - температура жидкости в любом сечении абсорбера, °С, при составе жидкости, равном X .

Уравнение (4.16) также используют при построении линии равновесия.

Методика графического построения равновесной линии включает следующие стадии:

- задаются интервалом значений X , исходя из исходных данных;
- для каждого значения X определяют температуру жидкости по уравнению (4.16);
- для вычисленных значений температуры жидкости t определяют соответствующие величины ψ ;
- определяют Y^* для каждой t и, соответственно, для конкретного X .

4.1.3. Материальный баланс абсорбции

Для вывода уравнения материального баланса и уравнения рабочей линии рассмотрим схему массообменного аппарата (рис. 4.4).

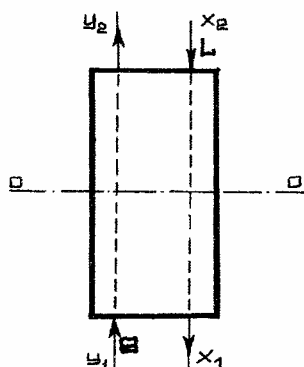


Рис. 4.4. Схема массообменного аппарата

Обозначим: G - массовый расход газовой фазы, кг/с (носитель); L - массовый расход жидкой фазы, кг/с (носитель); Y_1, Y_2 - содержание компонента в фазе G на входе и выходе из аппарата (относительные весовые доли); X_1, X_2 - содержание компонента в фазе L на выходе и входе в аппарат (относительные весовые доли).

Пусть компонент переходит из фазы G в фазу L .

С учетом количества компонентов в фазах уравнение материального баланса запишется в виде

$$G_H \cdot y_H + L_H \cdot x_H = G_K \cdot y_K + L_K \cdot x_K, \quad (4.17)$$

где G_H, G_K - расход газовой фазы на входе в абсорбер и выходе из него, кмоль/с (кг/с); x_K, x_H - концентрация распределяемого компонента в жидкой фазе на входе в абсорбер и выходе из него, мольные доли (масс.доли); L_H, L_K - расход абсорбента на входе в абсорбер и выходе из него, кмоль/с (кг/с); y_H, y_K - концентрация распределяемого вещества (компонента) в газовой фазе на входе в абсорбер и выходе из него, мольные доли (масс.доли).

Рассмотрим случай, когда носители не участвуют в процессе массообмена, их количества не изменяются по высоте аппарата.

Тогда, количество компонента M , перешедшего из фазы G , равно:

$$M = G(Y_1 - Y_2). \quad (4.18)$$

Количество компонента M , перешедшего в фазу L , равно:

$$M = L X_1 - L X_2 = L(X_1 - X_2). \quad (4.19)$$

Приравняем правые части уравнений (4.18) и (4.19):

$$G(Y_1 - Y_2) = L(X_1 - X_2), \quad (4.20)$$

или в виде

$$G(Y_H - Y_K) = L(X_K - X_H), \quad (4.21)$$

где G - расход инертного газа, кмоль/с (кг/с); L - расход абсорбента, кмоль/с (кг/с); Y_H и Y_K - концентрации компонента в газе-носителе, кмоль/кмоль газа (кг/кг газа); X_K и X_H - концентрации компонента в поглотителе (абсорбенте), кмоль/кмоль абсорбента (кг/кг абсорбента).

Уравнения (4.20), (4.21) есть уравнения материального баланса.

Общий расход абсорбента равен

$$L = G(Y_H - Y_K) / (X_K - X_H). \quad (4.22)$$

Определим удельный расход поглотителя l , кг/кг:

$$l = L/G. \quad (4.23)$$

Из уравнений (3.19) и (3.20):

$$l = (Y_1 - Y_2) / (X_1 - X_2) \text{ или } l = (Y_H - Y_K) / (X_K - X_H). \quad (4.24)$$

Рассмотрим произвольное сечение аппарата 0-0, где составы фаз будут Y и X в фазе G и L соответственно (рис. 4.4).

Напишем уравнение материального баланса для части аппарата, расположенного выше сечения 0-0:

$$G Y + L X_2 = G Y_2 + L X. \quad (4.25)$$

Откуда получим

$$Y = Y_2 + (X - X_2)L/G \text{ или } Y = Y_2 + l(X - X_2). \quad (4.26)$$

Уравнения (4.26) есть уравнение рабочей линии. Оно выражает зависимость между неравновесными составами фаз в любом сечении аппарата.

Из анализа (4.26) видно, что это уравнение прямой линии ($Y = a + bX$).

Подставим в уравнение (4.26) уравнение (4.24):

$$Y = Y_2 + (Y_1 - Y_2)(X - X_2) / (X_1 - X_2) \quad (4.27)$$

или
$$(Y - Y_2)/(Y_1 - Y_2) = (X - X_2)/(X_1 - X_2) \quad (4.28)$$

Это есть уравнения прямой, проходящей через точку $A (X_1; Y_1)$ и точку $B (X_2; Y_2)$.

Рабочую линию процесса абсорбции строят в тех же осях $Y-X$, что и линию равновесия.

Уравнение рабочей линии выведено выше:

$$Y = Y_2 + l(X - X_2) = Y_2 + (Y_1 - Y_2)(X - X_2)/(X_1 - X_2). \quad (4.29)$$

Для построения рабочей линии надо знать составы фаз на входе в абсорбер (X_2, Y_1) и на выходе из него (X_1, Y_2) . По этим данным определяют точки A и B (рис. 4.5).

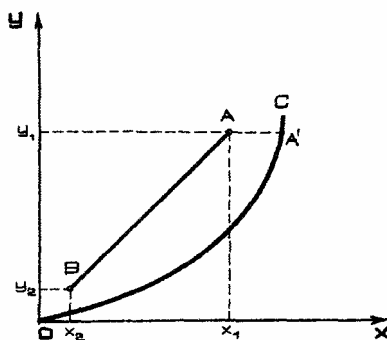


Рис. 4.5. Линия равновесия (OC) и рабочая линия (AB)

Часто заданы только начальные составы газа и жидкости (Y_1, X_2) и степень извлечения (ϵ). Степень извлечения - это отношение количества фактически поглощенного компонента к количеству, поглощаемому при полном извлечении:

$$\epsilon = G(Y_1 - Y_2)/(G \cdot Y_1) = 1 - Y_2/Y_1. \quad (4.30)$$

Как видно из выражения (4.30), по ϵ , Y_1 можно оценить Y_2 , т.е. на диаграмме $Y-X$ определить точку $B (Y_2, X_2)$, а точка A будет находиться на ординате Y_1 . Положение точки A зависит от удельного расхода поглотителя l .

Момент в процессе абсорбции, когда рабочая линия касается линии равновесия (прямая BA'), соответствует минимальному расходу поглотителя. В точке касания рабочей линии с линией равновесия движущая сила равна нулю. При этом требуется абсорбер бесконечно большой высоты. С увеличением удельного расхода поглотителя уменьшается требуемая высота абсорбера, но возрастают расходы на десорбцию, на перекачивание поглотителя и др. Оптимальный удельный расход поглотителя определяют технико-экономическим расчетом.

При абсорбции рабочая линия располагается выше линии равновесия, так как в этом процессе содержание компонента в газовой фазе больше равновесного $Y > Y^*$.

При десорбции, наоборот, рабочая линия лежит ниже линии равновесия.

4.1.4. Массоперенос в процессе абсорбции

Пусть концентрация распределяемого вещества в фазе G выше равновесной, и вещество переходит из фазы G в фазу L (рис. 4.6) распределяемое вещество в фазе G переносится к поверхности раздела фаз, а в фазе L переносится от этой поверхности.

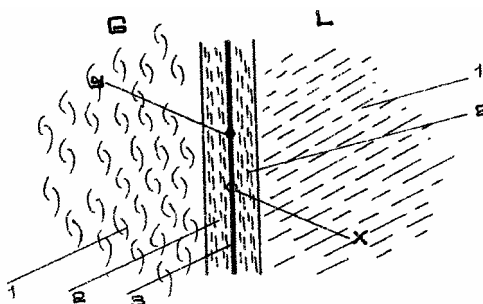


Рис. 4.6. Схема процесса массообмена между жидкостью и газом:
1 - ядро фазы, 2 - пограничный слой; 3 - поверхность раздела фаз

Перенос вещества в обеих фазах осуществляется путем молекулярной и конвективной диффузии.

Молекулярная диффузия - диффузия молекул через слой носителя.

Конвективная диффузия - это диффузия движущимися частицами носителя и распределяемого вещества.

В основной (центральной) массе фазы, т.е. ядре фазы, где обычно происходит интенсивное перемешивание, перенос вещества осуществляется преимущественно с помощью конвективной диффузии.

Перенос вещества в пограничном слое осуществляется путем конвективной и молекулярной диффузии, причем, по мере приближения к поверхности раздела фаз происходит затухание конвективных потоков и возрастает роль молекулярной диффузии.

Уравнение молекулярной диффузии имеет следующий вид:

$$M = D \cdot F \cdot \Delta C_{\text{сл}} \cdot \tau / \delta, \quad (4.31)$$

где M - количество компонента, диффундирующего через слой вещества, кг; D - коэффициент диффузии, м²/с; F - поверхность слоя, м²; $\Delta C_{\text{сл}}$ - изменение концентрации по толщине слоя, кг/м³; τ - продолжительность процесса, с; δ - толщина слоя, м.

Уравнение (4.31) есть математическое выражение *закона Фика*.

Коэффициент диффузии D зависит от свойств диффундирующего компонента и среды, в которой происходит диффузия, а также от температуры и давления процесса.

Коэффициенты диффузии в жидкостях значительно меньше, чем газах.

Уравнение конвективной диффузии имеет следующий вид:

$$M = \beta \cdot F \cdot \Delta C_{\text{ф-сл}}, \quad (4.32)$$

где M - количество вещества, переносимого из фазы, отдающей вещество, к поверхности раздела фаз (или от поверхности раздела фаз в фазу, принимающую это вещество), кг/с; β - коэффициент массоотдачи, м/с; F - поверхность раздела фаз, м²; $\Delta C_{\text{ф-сл}}$ - разность концентраций распределяемого вещества в фазе и у поверхности раздела, кг/м³.

Коэффициент массоотдачи зависит от гидродинамических, физических и геометрических факторов и определяется экспериментальным путем с обработкой данных при помощи теории подобия.

Уравнение массопередачи имеет следующий вид:

$$M = K F \Delta, \quad (4.33)$$

где M - количество вещества, перешедшего из одной фазы в другую, кг/с; K - коэффициент массопередачи, м/с; F - поверхность соприкосновения фаз, м²; Δ - движущая сила процесса массопередачи, кг/м³ (Па).

Из уравнения (4.33) следует, что *коэффициент массопередачи* выражает количество вещества, переходящего из одной фазы в другую за единицу времени через единицу поверхности соприкосновения при движущей силе, равной единице.

Размерность коэффициента массопередачи зависит от размерности движущей силы. Например, если движущая сила выражается в виде разности объемных концентраций, т.е. кг/м³, то размерность коэффициента массопередачи согласно уравнению (4.33):

$$K_C = [\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кг}/\text{м}^3)] = [\text{м}/\text{с}]. \quad (4.34)$$

Если движущая сила Δ выражена через разность парциальных давлений, т.е. в Па или Н/м², размерность коэффициента массопередачи:

$$K_P = [\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Н}/\text{м}^2] = [\text{кг}/\text{с} \cdot (\text{кг} \cdot \text{м}/\text{с}^2)] = [\text{с}/\text{м}]. \quad (4.35)$$

Связь между коэффициентами массопередачи K_C и K_P :

$$K_P = K_C \cdot M_k / (R \cdot T), \quad (4.36)$$

где M_k - молекулярная масса компонента; R - газовая постоянная, Дж/(кмоль·град); T - абсолютная температура, К.

Иногда коэффициент массопередачи относят к единице рабочего объема аппарата (*объемный коэффициент массопередачи*). В этом случае коэффициент массопередачи определяется соотношением

$$K_{об} = Kf, \quad (4.37)$$

где f - поверхность соприкосновения фаз, отнесенная к единице рабочего объема аппарата, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Размерность объемного коэффициента массопередачи при движущей силе, выраженной в $\text{кг}/\text{м}^3$:

$$[K_{об}] = [1/\text{с}].$$

Приложение теории подобия к процессам массопередачи показало, что эти процессы определяются критерием Рейнольдса Re и диффузионными критериями Нуссельта Nu' и Прандтля Pr' , являющимися аналогами тепловых критериев Nu и Pr .

Критерии Re и Pr являются *определяющими*, критерий Nu - *определяемым*. Зависимость между критериями выражается в общем виде уравнением

$$Nu' = f(Re, Pr'). \quad (4.38)$$

По найденному значению Nu' вычисляют коэффициент массоотдачи β .

Ниже приводятся значения диффузионных критериев и критерия Рейнольдса:

$$Nu' = \beta l / D; \quad (4.39) \quad Pr' = \mu / (\rho D); \quad (4.40)$$

$$Re = w l \rho / \mu. \quad (4.41)$$

Здесь β - коэффициент массоотдачи, $\text{м}/\text{с}$; l - определяющий геометрический размер, м ; D - коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; μ - динамическая вязкость, $\text{Па}\cdot\text{с}$; ρ - плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$; w - скорость, $\text{м}/\text{с}$.

4.1.5. Кинетические закономерности абсорбции

Движущей силой абсорбции является разность между парциальным давлением растворимого газа в газовой смеси и его равновесным давлением над пленкой жидкости, контактирующей с газом. Абсорбция происходит в том случае, если парциальное давление абсорбируемого компонента в газовой фазе больше равновесного парциального давления этого же компонента над данным раствором. Чем больше разница между этими давлениями, тем больше движущая сила и тем с большей скоростью протекает абсорбция.

Если значение движущей силы не является положительным числом, то абсорбции не происходит. Если значение представляет отрицательную величину, то происходит десорбция, и количество загрязнителей в обрабатываемом газе может возрасти.

Скорость процесса абсорбции при переносе вещества из одной фазы в другую определяется уравнениями массопередачи:

$$M = K_y \cdot F \cdot \Delta Y_{cp}; \quad M = K_x \cdot F \cdot \Delta X_{cp}, \quad (4.42)$$

где K_y и K_x - коэффициенты массопередачи по газовой и жидкой фазам; F - поверхность контакта фаз; ΔY_{cp} , ΔX_{cp} - средняя движущая сила соответственно в газовой и жидкой фазах.

Для определения скорости абсорбции необходимо знать движущую силу процесса, которая выражается разностью концентраций компонента в одной из фаз и равновесной концентрацией (или обратной разностью), т.е.

$$\Delta Y_{cp} = Y - Y^*; \quad (4.43)$$

$$\Delta X_{cp} = X^* - X. \quad (4.44)$$

Чем больше эта разность, тем с большей скоростью протекает процесс. Она изменяется по высоте аппарата и зависит от многих факторов, в том числе от характера движения фаз.

Концентрация газовой и жидкой фазы изменяется при движении фазы вдоль поверхности их соприкосновения; вследствие этого обычно изменяется вдоль поверхности соприкосновения и движущая сила массопередачи. При расчете пользуются средним значением движущей силы.

Среднюю движущую силу процесса массопередачи можно рассчитать как среднюю интегральную, среднюю логарифмическую или среднюю арифметическую величину из движущих сил на входе в аппарат и на выходе.

Средняя интегральная величина используется в том случае, если равновесная линия на диаграмме Y - X является кривой:

$$\Delta Y_{cp} = \frac{(Y_n - Y_k)}{\int_{Y_k}^{Y_n} \frac{dY}{Y - Y^*}}. \quad (4.45)$$

Средняя логарифмическая величина движущей силы используется в том случае, когда равновесная линия на диаграмме Y - X является прямой $Y^* = m \cdot x$:

$$\Delta Y_{cp} = \frac{\Delta Y_{\bar{o}} - \Delta Y_m}{2,3 * \lg(\Delta Y_{\bar{o}} / \Delta Y_m)}; \quad (4.46)$$

$$\Delta X_{cp} = \frac{\Delta X_{\bar{o}} - \Delta X_m}{2,3 * \lg(\Delta X_{\bar{o}} / \Delta X_m)}; \quad (4.47)$$

$$\Delta Y_{\bar{o}} = Y_n - Y_n^*; \quad \Delta Y_k = Y_k - Y_k^*; \quad (4.48)$$

$$\Delta X_{\bar{o}} = X_k^* - X_k; \quad \Delta X_m = X_n^* - X_n, \quad (4.49)$$

где Y^* - равновесная концентрация в газовой фазе, мольные доли (масс. доли); X^* - равновесная концентрация в жидкой фазе, мольные доли (масс. доли); Y_n , Y_k - концентрация компонента в газовой фазе на входе в аппарат и на выходе мольные доли (масс.доли); m - коэффициент распределения;

$\Delta Y_{\delta}, \Delta Y_M, \Delta X_{\delta}, \Delta X_M$ - большая и меньшая движущая сила процесса мольные доли (масс.доли).

Средняя арифметическая величина движущей силы используется, когда $(\Delta Y_{\delta}/\Delta Y_M) \leq 2$:

$$\Delta Y_{cp} = (\Delta Y_{\delta} + \Delta Y_M)/2. \quad (4.50)$$

Коэффициенты массопередачи связаны с коэффициентами массоотдачи:

$$K_y = \frac{1}{\frac{1}{\beta_g} + \frac{m}{\beta_{ж}}}; \quad K_x = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{ж}} + \frac{1}{m \cdot \beta_g}}, \quad (4.51)$$

где β_g и $\beta_{ж}$ - *коэффициенты массоотдачи* соответственно в газовой и жидкой фазах.

Член $(1/\beta_g)$ выражает сопротивление переходу вещества в газовой фазе G , член $(m/\beta_{ж})$ - сопротивление в жидкой фазе L .

Для хорошо растворимых газов величина m незначительна, т.е. $(1/\beta_g) \gg (1/\beta_{ж})$ и можно принять, что $K_y \approx \beta_g$. Следовательно, в такой системе все сопротивление массопередаче сосредоточено в газовой фазе. При малой растворимости газа в жидкости $(1/\beta_{ж}) \gg (1/m \cdot \beta_g)$, поэтому можно полагать $K_x \approx \beta_{ж}$. В этом случае все сопротивление массопередаче сосредоточено в жидкой фазе.

При протекании химической реакции в жидкой фазе абсорбируемый компонент вступает в реакцию с поглотителем. При этом возрастает градиент концентраций у поверхности раздела, и по сравнению с физической абсорбцией скорость поглощения увеличивается.

Коэффициент ускорения абсорбции в жидкой фазе при протекании химической реакции равен

$$\kappa = \beta_{ж}'/\beta_{ж}, \quad (4.52)$$

где $\beta_{ж}$ и $\beta_{ж}'$ - коэффициенты массоотдачи в жидкой фазе для физической абсорбции и хемосорбции.

Связь коэффициента массопередачи с коэффициентами массоотдачи при хемосорбции определяется уравнениями

$$1/K_g' = (1/\beta_g) + (m/\beta_{ж}'); \quad (4.53)$$

$$(1/K_{ж}') = (1/m \cdot \beta_g) + (1/\beta_{ж}'). \quad (4.54)$$

Коэффициент ускорения зависит от скорости химической реакции и степени турбулизации жидкости.

По мере протекания хемосорбции коэффициент массоотдачи в жидкой фазе $\beta_{ж}'$ уменьшается, что затрудняет вычисление движущей силы.

При абсорбции, сопровождающейся химической реакцией, возникает поверхностная конвекция, значительно ускоряющая процесс массопередачи.

4.1.6. Схемы абсорбционных процессов

В практике абсорбции используются несколько принципиальных схем проведения процесса. Наиболее широко применяются прямоточная (рис. 4.7,а) и противоточная (рис. 4.7,б) схемы.

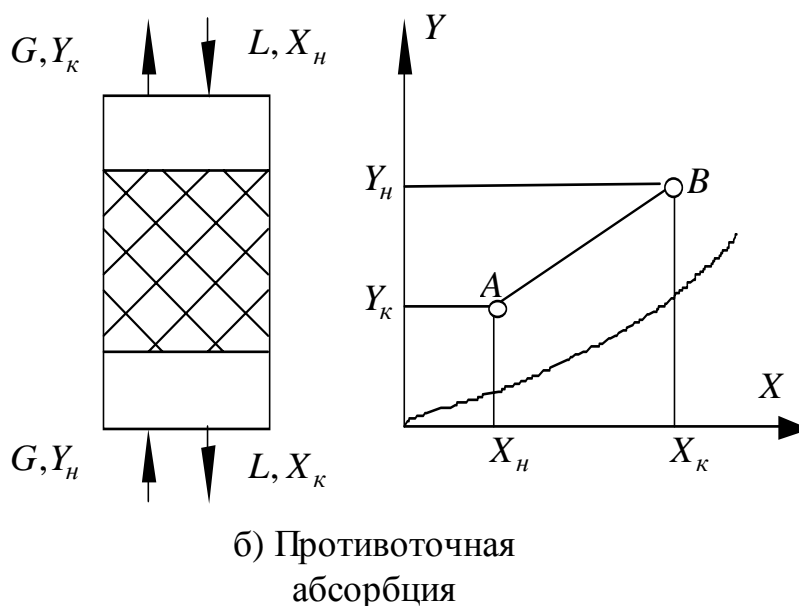
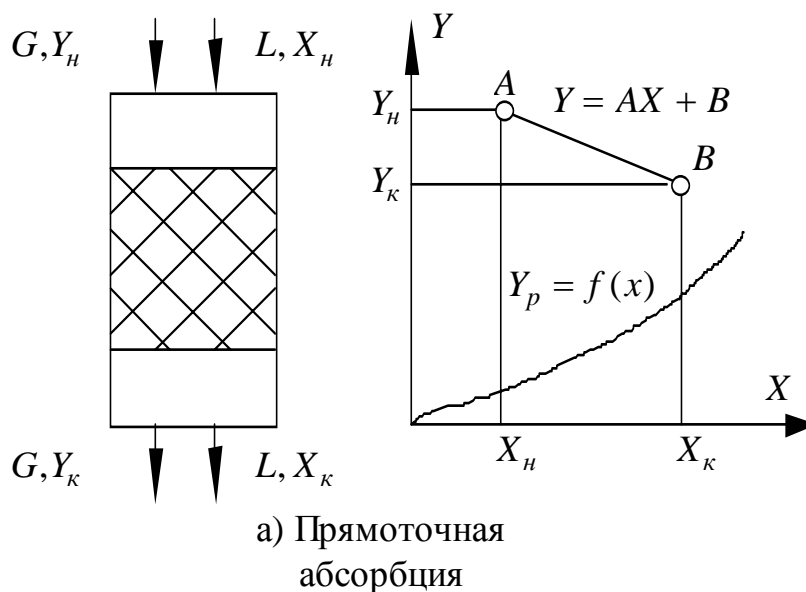


Рис. 4.7. Основные схемы абсорбционных процессов

В прямоточной схеме абсорбции потоки газа и абсорбента движутся параллельно друг другу. В этой схеме взаимодействия веществ в процессе абсорбции газ с большей концентрацией распределяемого вещества Y_H приводится в контакт с жидкостью, имеющей меньшую концентрацию X_H

распределяемого вещества, а газ с меньшей концентрацией Y_k взаимодействует на выходе из аппарата с жидкостью, имеющий большую концентрацию X_k распределяемого вещества.

По противоточной схеме абсорбции в одном конце аппарата приводятся в контакт газ и жидкость, имеющие большие концентрации распределяемого вещества Y_n и X_k , а в противоположном конце – меньшие Y_k и X_n .

Сопоставим рассмотренные схемы абсорбции, имея ввиду следующие показатели процесса: удельный расход абсорбента, движущую силу процесса и коэффициент массопередачи. Сопоставление проводится при предельном положении рабочих линий, когда конечные концентрации распределяемого компонента в жидкости x_{k1} для прямого тока и x_{k2} для противотока достигают равновесных значений.

При пересечении рабочей линии процесса с равновесной линией конечная концентрация извлекаемого компонента x_{k2} для противоточного процесса больше конечной концентрации для прямоточного процесса. Следовательно, противоточный процесс обеспечивает большую конечную концентрацию поглощаемого газа в абсорбенте и вместе с этим меньший расход абсорбента.

При противотоке можно достичь более полного извлечения компонента из газовой смеси, чем при прямоточной схеме.

В технике абсорбции используют также одноступенчатые схемы с рециркуляцией (рис. 4.8) и многоступенчатые с рециркуляцией, которые предусматривают многократный возврат в аппарат либо жидкости, либо газа.

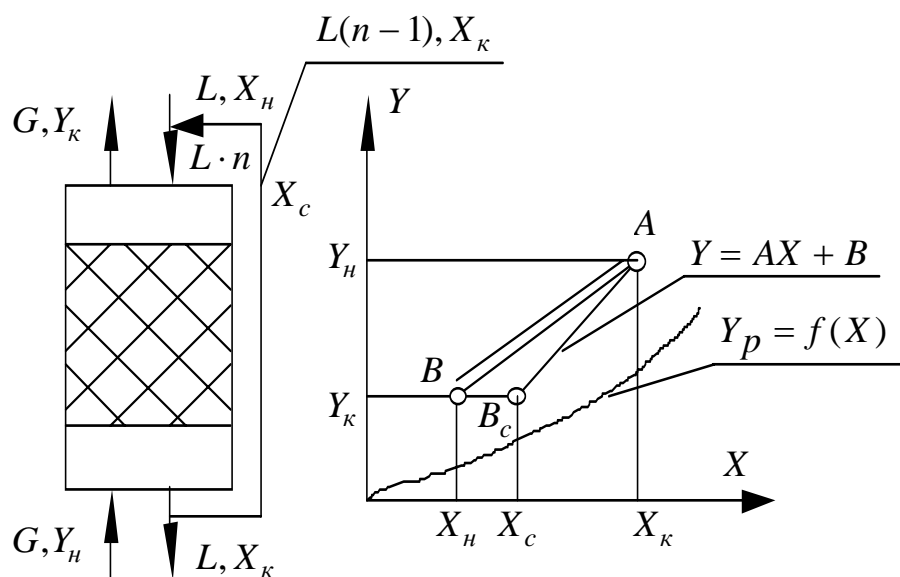
В схеме с рециркуляцией жидкости (рис. 4.8,а) газ проходит через аппарат снизу вверх, и концентрация распределяемого вещества в нем изменяется от Y_n до Y_k . Поглощающая жидкость подводится к верхней части аппарата при концентрации распределяемого вещества X_n , затем смешивается с выходящей из аппарата жидкостью, в результате чего концентрация повышается до X_c . В схеме абсорбции с рециркуляцией жидкости газа проходит аппарат снизу вверх, и концентрация распределяемого вещества в нем изменяется от Y_n до Y_k .

Рабочая линия представляется на диаграмме отрезком прямой; крайние точки его имеют координаты Y_n, X_k и Y_k, X_c соответственно. Значение X_c можно найти из уравнения материального баланса:

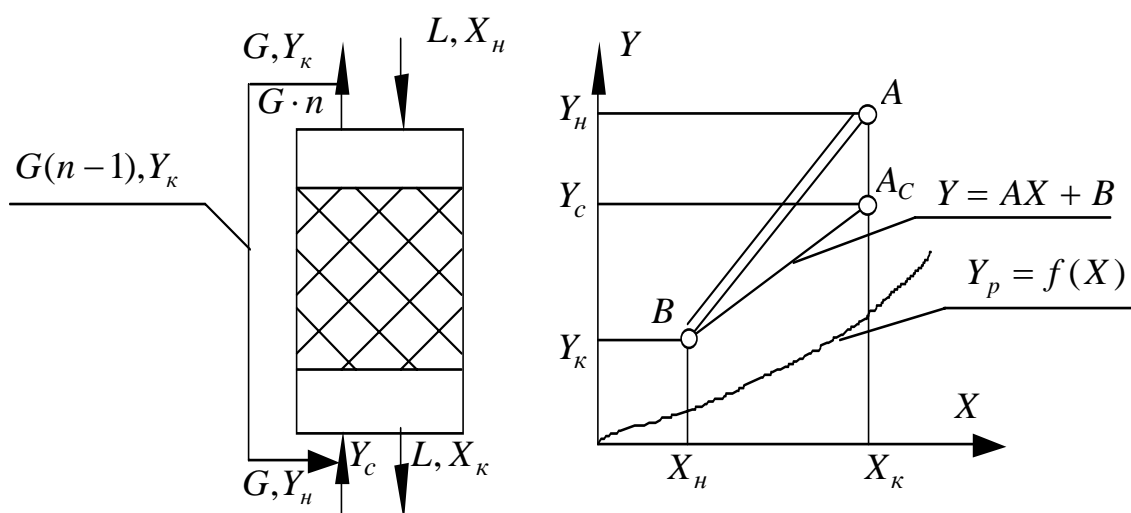
$$G(Y_n - Y_k) = L(X_k - X_n) = L \cdot n(X_k - X_c), \quad (4.55)$$

$$X_c = [X_k(n - 1) + X_n] / n, \quad (4.56)$$

где n - отношение количества поглощающей жидкости на входе в аппарат к количеству свежей поглощающей жидкости.



а) Схема с рециркуляцией жидкости



б) Схема с рециркуляцией газа

Рис. 4.8. Рециркуляционные схемы абсорбции

Материальные соотношения в схеме абсорбции с рециркуляцией газа (рис. 4.8б) аналогичны предыдущим. Положение рабочей линии определяют точки $A_c(Y_c, X_K)$ и $B(Y_K, X_H)$; ордината находится из уравнения материального баланса:

$$G(Y_H - Y_K) = G \cdot n(Y_c - Y_K) = L(X_K - X_H), \quad (4.57)$$

$$Y_c = [Y_K(n-1) + Y_H]/n. \quad (4.58)$$

Схемы с рециркуляцией могут быть противоточными и прямоточными.

Одноступенчатые схемы с рециркуляцией абсорбента или газа по сравнению со схемами без рециркуляции имеют следующую особенность.

В схеме с рециркуляцией поглотителя при одном и том же расходе свежего абсорбента количество жидкости, проходящей через аппарат, больше. Результатом этого является повышение коэффициента массопередачи за счет увеличения коэффициента массоотдачи в жидкой фазе и некоторое уменьшение движущей силы, что может привести к уменьшению габаритов аппарата. Рециркуляция жидкости всегда предпочтительнее при необходимости сопровождать процесс абсорбции охлаждением, так как в этом случае включение холодильника в ветвь рециркулирующего абсорбента позволяют легко отводить тепло от взаимодействующих веществ.

Многоступенчатые схемы с рециркуляцией могут включать прямой ток, противоток, рециркуляцию газа. Большое практическое значение имеет многоступенчатая противоточная схема с рециркуляцией жидкости в каждой ступени. Рабочие линии наносят на диаграмму отдельно для каждой ступени.

Многоступенчатые схемы с рециркуляцией газа и жидкости обладают всеми преимуществами одноступенчатых схем и вместе с тем обеспечивают большую движущую силу процесса. По указанной причине в большинстве случаев выбирают вариант многоступенчатых рециркуляционных схем.

4.1.7. Десорбция 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*. Количество вещества M , перешедшего из жидкой фазы в газовую, определяют по уравнению массопередачи:

$$M = K_y \cdot F \cdot \Delta C_{\text{ср}}, \quad (4.59)$$

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.

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.

4.2. Адсорбция газовых примесей

Адсорбцией называют процесс избирательного поглощения компонента газа, пара или раствора пористой поверхностью твердого тела (*адсорбента*). Адсорбцию применяют для очистки газов с невысоким содержанием газообразных или парообразных загрязнений до получения их очень низких объемных концентраций. Адсорбцию применяют для улавливания из газов, вентиляционных выбросов сернистых соединений, углеводородов, хлора, окислов азота, паров органических растворителей и др.

Процессы адсорбции являются избирательными и обратимыми. Каждый поглотитель обладает способностью поглощать лишь определенные вещества и не поглощать другие. Поглощенное вещество всегда может быть выделено из поглотителя путем *десорбции*.

В отличие от абсорбционных методов адсорбция позволяет проводить очистку газов при повышенных температурах.

Целевой поглощаемый компонент, 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.

Физическая адсорбция обуславливается силами межмолекулярного взаимодействия (дисперсионный, ориентационный и индукционный эффекты). 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 физической адсорбции поглощаемые молекулы газов и паров удерживаются силами Ван-дер-Ваальса, при хемосорбции - химическими силами. При физической адсорбции взаимодействие молекул с поверхностью адсорбента определяется сравнительно слабыми силами (дисперсными, индукционными, ориентационными). Для физической адсорбции характерна высокая скорость, малая прочность связи между поверхностью адсорбента и адсорбтивом, малая теплота адсорбции (до 60 кДж/моль).

Химическая адсорбция (хемосорбция) осуществляется за счет ненасыщенных валентных сил поверхностного слоя. При этом могут образовываться поверхностные химические соединения, свойства и строение которых еще мало изучены. Известно только, что они отличны от свойств объемных соединений. 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. При физической адсорбции взаимодействие молекул с поверхностью адсорбента определяется сравнительно слабыми силами (дисперсными, индукционными, ориентационными). Для физической адсорбции характерна высокая скорость, малая прочность связи между поверхностью адсорбента и адсорбтивом, малая теплота адсорбции (до 60 кДж/моль). 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...400 кДж/моль).

Величины физической и химической адсорбции с ростом температуры уменьшаются, однако при определенной температуре физическая адсорбция может скачкообразно перейти в активированную.

При адсорбции возможны очень большие скорости поглощения и полное извлечение компонентов, выделение которых путем абсорбции было бы невозможно из-за их малой концентрации в смеси.

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, техни-

ческих 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. (в пересчете на соединения с молекулярной массой ~ 100). Современные технические возможности не позволяют снижать концентрации загрязнителей посредством адсорбции до санитарных норм. Ориентировочно минимальные конечные концентрации загрязнителей, соответствующие приемлемым характеристикам адсорбционных аппаратов, на практике составляют $0,002...0,004\%$ об. Поэтому адсорбционная очистка газов с начальным содержанием загрязнителя менее $0,02\%$ уместна, если это дорогостоящий продукт или вещество высокого класса опасности.

Обработка отбросных газов с высокой (более $0,2...0,4\%$ об. в пересчете на соединения с молекулярной массой порядка $100...50$) 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. Так, потери адсорбента за счет уноса могут достигать при скоростях потока $1...1,5$ м/с до 5% в сутки.

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 вентиляционных выбросах можно повысить в десятки раз.

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

4.2.1. Теория адсорбции

Способность поверхностных частиц (ионов, атомов или молекул) конденсированных тел притягивать и удерживать молекулы газа обусловлена избытком энергии на поверхности (по сравнению со средней энергией частиц в объеме тела) и присуща всем твердым веществам и жидкостям. На практике в качестве адсорбентов выгодно использовать вещества с развитой удельной (на единицу объема) поверхностью.

Количество адсорбата, удерживаемое на единичной площади поверхности раздела фаз, в конечном счете определяется силой взаимодейст-

вия между молекулами адсорбируемого вещества и частицами, находящимися в приповерхностных слоях адсорбента.

Благодаря постоянным колебаниям центров зарядов (электронных оболочек и ядер) атомов около среднего положения непрерывно возникают и исчезают дипольные, квадрупольные, высшие мультипольные моменты. Они создают в пространстве вокруг атомов пульсирующие электрические поля, характеристики которых могут быть вычислены в простейших случаях по уравнениям квантовой механики. Силы, возникающие при взаимодействии квантовых электрических полей частиц, участвующих в процессе адсорбции, и называют *Ван-дер-ваальсовыми* или *дисперсионными силами*. Дисперсионные силы действуют на границе раздела фаз и аналогичны силам взаимодействия между молекулами в объеме газа (силам межмолекулярного взаимодействия), обуславливающим отклонение характеристик реальных газов от идеальных. Согласно квантовомеханическим расчетам, силы Ван-дер-Ваальса резко убывают с увеличением расстояния между центрами зарядов взаимодействующих частиц (обратно пропорциональны 6-й степени расстояния) и на несколько порядков слабее обменных сил, создающих химическую связь. Однако, в отличие от объемных сил, дисперсионные могут действовать на относительно больших расстояниях (превышающих размеры молекул) и характеризуются ненасыщаемостью. Поле, создаваемое мгновенными дипольными моментами одной молекулы, может взаимодействовать с полями многих других молекул.

Принимается, что при дисперсионных взаимодействиях обобществления электронов не происходит, и химическая связь не образуется. Одну из двух граничных моделей адсорбции, предполагающую, что при удержании молекул газа на поверхности адсорбента не происходит электронного обмена и образования химической связи, называют физической адсорбцией или зачастую просто адсорбцией.

В теоретических расчетах учитывают кроме дисперсионного притяжения силу отталкивания зарядов, принимая ее обратно пропорциональной 12-й степени расстояния между центрами зарядов. Если взаимодействующие частицы имеют постоянные дипольные моменты (например, молекулы воды или ионные поверхности) или свободные электроны (металлические поверхности), то между ними возникают и классические электростатические силы. Точный теоретический расчет их величины невозможен, хотя на практике они вносят существенный вклад в силу взаимодействия, а иногда и определяют характер процесса адсорбции. Так, например, гораздо более широкое применение в производственных условиях активированных углей по сравнению с синтетическими полярными адсорбентами - силикагелями, цеолитами, объясняется тем, что угли ввиду неполярности поверхностных частиц одинаково взаимодействуют как с полярными, так и с не-

полярными молекулами газовой фазы. Молекулы воды, обладая постоянным дипольным моментом, взаимно притягивают друг друга в паровой фазе, вследствие чего диффундируют к поверхности угля хуже неполярных молекул. Поэтому активированный уголь достаточно эффективно извлекает загрязнители из влажных газов, в то время как полярные адсорбенты способны извлекать из них лишь воду.

Результаты теоретических расчетов характеристик физической сорбции имеют низкую сходимость с опытными данными и пригодны только для качественной оценки процессов.

По другой модели адсорбции предполагается образование на поверхности химической связи между молекулой газа и частицей адсорбента. Такую модель называют *химической сорбцией* или *хемосорбцией*.

Энергия взаимодействия в процессе хемосорбции близка (но не равна) энергии химической связи молекулы, состоящей из соответствующих элементов. Для теоретических расчетов энергии процесса хемосорбции используют *уравнение Шредингера*. Его строгое и точное решение получено лишь для случая взаимодействия одного протона и одного электрона. Теоретические методы расчетов более сложных систем весьма громоздки, а их результаты плохо совпадают с опытными данными, вследствие чего непригодны для практического использования при проектировании адсорбционных устройств.

4.2.2. Адсорбенты

Технико-экономические показатели процесса адсорбционной обработки отбросных 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, в порах которого происходит адсорбция. Адсорбенты отличаются высокой пористостью, имеют большую удельную поверхность. Так, у наиболее распространенных адсорбентов она может достигать $1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

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 ад-

сорбентов 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 °А; *переходные (мезопоры)* с радиусом от 15 до 1000 °А; *микропоры* с радиусом до 15 °А.

Макропоры с размерами пор более 1000...2000 °А 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...0,6 см³/г, а удельная поверхность - до 500 м²/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 $380 \dots 600 \text{ кг/м}^3$.

Силикагель - синтетический минеральный адсорбент. Силикагели представляют собой гидратированные аморфные кремнеземы ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). 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 $400 \dots 900 \text{ кг/м}^3$. 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 трудновыполнимы. К последним относится и необходимость работы с влажными газами. Для большинства современных, адсорбентов требуется предварительная осушка подаваемых на очистку газовых выбросов.

Алюмогель - активная окись алюминия. Алюмогель ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) получают прокаливанием гидроксидов алюминия. Удельная поверхность алюмогелей составляет $170 \dots 220 \text{ м}^2/\text{кг}$, суммарный объем пор $0,6 \dots 1,0 \text{ см}^3/\text{г}$. 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, стой-

кость 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 марки 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 $d = 4$ мм, цилиндрических 4 мм, насыпная плотность 600...900 кг/м³.

Иониты – высокомолекулярные соединения природного и искусственного происхождения. Не нашли пока широкого применения для очистки отходящих газов.

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) используются 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.

4.2.3. Механизм процесса адсорбции

Адсорбционные явления развиваются на границе твердой или жидкой фазы с другой жидкой фазой или газом. Наибольшее практическое значение имеет рассматриваемая далее адсорбция на поверхности твердых частиц.

При прохождении потока газа через адсорбент (рис. 4.9) сначала участвует в работе лишь слой высотой H_0 , в котором начальная концентрация извлекаемого вещества снижается до нуля (*работающий слой* или *зона массопередачи*).

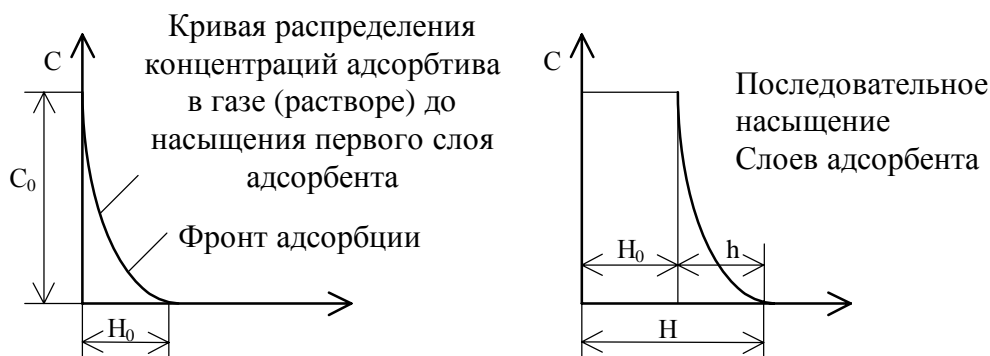


Рис. 4.9. К механизму процесса адсорбции.

В расчетах адсорберов с неподвижным адсорбентом широко используется *модель адсорбционной волны*, основанная на следующих предположениях. Полагают, что в начале процесса нижний слой адсорбента толщиной h_0 (рис. 4.10) быстро насыщается до состояния, близкого к равновесному.

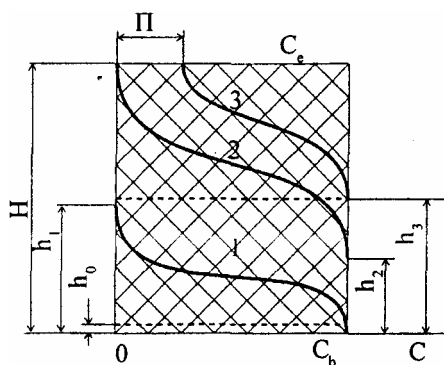


Рис. 4.10. Модель «адсорбционной волны».

Концентрация загрязнителя по мере прохождения отбросных газов через следующие слои адсорбента понижается по некоторому закону, выраженный графически кривой 1, и на определенной высоте h_1 становится равной 0 (нулю). Далее через слой чистого адсорбента высотой $(H - h_1)$ фильтруется чистый газ. Через определенное время волна насыщения адсорбента доходит до высоты h_2 а отбросные газы полностью освобождаются от загрязнителя на высоте H , т.е. на выходе из слоя адсорбента (кривая 2). Процесс адсорбции прекращают, когда концентрация загрязнителя в отбросных газах на выходе из слоя достигает заранее заданной величины проскока Π (кривая 3). При этом волна насыщения адсорбента достигает высоты h_3 и его направляют на регенерацию.

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 тем же количеством адсорбента за время от начала адсорбции до установления равновесия.

Динамическая активность всегда меньше статической, поэтому расход адсорбента определяется по его динамической активности.

От активности адсорбента зависят размеры адсорбционной аппаратуры, эффективность очистки газов.

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

Решение задачи по определению стационарного фронта сорбции при равновесном режиме адсорбции (уравнение Шилова):

$$\tau = k \cdot H - \tau_0 = k(H - h), \quad (4.60)$$

где $k = \frac{1}{w}$ - коэффициент защитного действия слоя; w - скорость перемещения фронта сорбции; $\tau_0 = K \cdot h$ - время потери защитного действия слоя; $h = (H - H_0)$ - высота неиспользованной емкости слоя адсорбента.

4.2.4. Равновесие при адсорбции

Поглотительная способность адсорбентов выражается концентрацией адсорбата в массовой или объемной единице адсорбента. Процесс адсорбции сопровождается выделением тепла, поэтому снижение температуры способствует его проведению.

Независимо от природы адсорбционных сил на величину адсорбции влияют следующие факторы: природа поглощаемого вещества; температура; давление; примеси в фазе, из которой поглощается вещество.

Природа поглощаемого вещества - считается, что равновесная концентрация в адсорбенте тем выше, чем больше молекулярный вес поглощаемого газа, а в случае растворов - чем меньше растворимость поглощаемого вещества в жидкости.

С повышением температуры при прочих равных условиях равновесная концентрация уменьшается.

С ростом давления в парогазовой фазе равновесная концентрация X увеличивается.

Примеси в фазе, из которой поглощается вещество. При наличии в фазе, из которой адсорбент поглощает вещество A , конкурирующего (вытесняющего) вещества B , т.е. вещества, также способного поглощаться этим адсорбентом, уменьшается равновесная концентрация вещества A в адсорбенте. В этом случае вещество B либо частично, либо полностью вытесняет или замещает вещество A в адсорбенте.

С течением времени при адсорбции наступает равновесие, при котором устанавливается определенная зависимость между концентрацией адсорбируемого вещества X (кг/кг адсорбента) и его концентрацией Y в газовой фазе:

$$X = A \cdot Y^{1/n}, \quad (4.61)$$

где Y - равновесная концентрация инертной части газовой смеси, кг/кг; A , n - коэффициенты, определяемые опытным путем (причем $n \geq 1$).

Зависимость (4.61) величины адсорбции целевого компонента в условиях равновесия между фазами при постоянной температуре называют *изотермой адсорбции*.

Существует пять типов изотерм физической адсорбции паров. Они приведены на рис. 4.11.

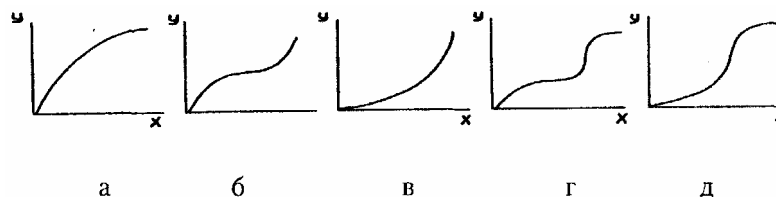


Рис. 4.11. Типы изотерм адсорбции.

Изотерма типа а) соответствует мономолекулярной ленгмюровской адсорбции; изотермы типа б), в) - мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции. Изотермы типа г) и д) соответствуют случаю, когда мономолекулярная и полимолекулярная адсорбции сопровождаются капиллярной конденсацией.

Уравнение (4.61) можно представить в другом виде (т.к. концентрация компонента в газовой смеси при постоянной температуре пропорционально его давлению):

$$X = A_1 \cdot P^{1/n}, \quad (4.62)$$

где A_1 - коэффициент; P - равновесное давление поглощаемого вещества в парогазовой смеси, Па.

Основные факторы, влияющие на адсорбцию – это свойства адсорбента, температура, давление, свойства поглощаемых веществ, состав фазы, из которой вещества адсорбируются.

Адсорбция ускоряется при понижении температуры или при повышении давления. Эти же факторы влияют на процесс десорбции в обратном направлении. Десорбция ускоряется с повышением температуры адсорбента и снижением давления, а также при пропускании через адсорбент паров, вытесняющих поглощенное вещество.

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

$$a^* = A_p \cdot p, \quad (4.63)$$

где a^* - количество поглощенного вещества, кг/кг (адсорбента) или кг/м³; A_p - константа фазового равновесия; p - парциальное давление компонента в газе.

В практических расчетах широко используется уравнение Фрейндлиха:

$$a^* = A_1 \cdot p^n, \quad (4.64)$$

где A_1 и n - коэффициенты.

Для мономолекулярной физической адсорбции используется уравнение Ленгмюра:

$$a^* = b \cdot a_m \cdot p / (1 + b \cdot p), \quad (4.65)$$

где b – коэффициент; a_m – предельная величина адсорбции.

Универсальный характер имеет уравнение Брунауер-Эммет-Теллер (БЭТ), описывающее мономолекулярную и многослойную адсорбцию:

$$a^* = \frac{c \cdot a_m \cdot p / p_s}{(1 - p / p_s)[1 + (c - 1)p / p_s]}. \quad (4.66)$$

На поглощаемые молекулы со стороны поверхности адсорбента действует сила притяжения, пропорциональная адсорбционному потенциалу:

$$E = R \cdot T \cdot \ln p_s / p. \quad (4.67)$$

Серьезным отклонением от реальных характеристик адсорбции является и предположение об изотермичности процесса. Адсорбция может быть изотермической только при соответствующей организации теплоотвода из зоны конденсации. В иных случаях тепло, выделяемое при конденсации адсорбата и смачивании поверхности адсорбента, пойдет на нагрев обрабатываемого газа, частиц адсорбента.

4.2.5. Материальный баланс процесса адсорбции

Процессы адсорбции проводят периодически или, если адсорбент движется через аппарат, непрерывно. Материальный баланс такого процесса выражается уравнением, общим для всех процессов массопередачи

$$G dY = L dX, \quad (4.68)$$

где G - расход парогазовой фазы или раствора, кг (инертной части)/с; L - расход адсорбента, кг (активной части)/с; Y - рабочие концентрации адсорбируемого вещества в парогазовой фазе или растворе, кг/кг (инертной части); X - рабочие концентрации адсорбируемого вещества в адсорбенте, кг/кг (адсорбента).

Адсорбция в слое неподвижного адсорбента является периодическим процессом, при котором концентрация поглощаемого вещества в адсорбенте и в парогазовой фазе меняется во времени и в пространстве (рис. 4.12).

Выделим в неподвижном адсорбенте элементарный слой с площадью поперечного сечения S и высотой dz (рис. 4.12), через который движется газ со скоростью w . Газ вводит в элемент при концентрации C , а выходит при концентрации $C + \frac{\partial C}{\partial z} dz$. Концентрация сорбируемого вещества в ад-

сорбенте за время $d\tau$ изменится от a до $(a + \frac{\partial a}{\partial \tau} d\tau)$. Количество сорбируемого вещества, входящее в элемент за время $d\tau$, составляет

$$M_z = w \cdot C \cdot S \cdot d\tau, \quad (4.69)$$

а количество выходящего сорбируемого вещества

$$M_{z+dz} = w \left(\bar{C} + \frac{dC}{dz} dz \right). \quad (4.70)$$

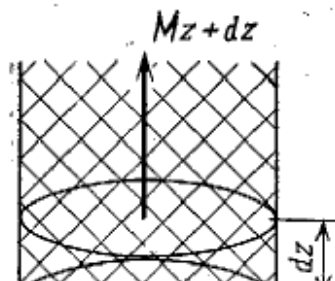


Рис. 4.12. Элемент неподвижного слоя адсорбента.

За время $d\tau$ в элементе сорбируется следующее количество вещества:

$$dM = M_z - M_{z+dz} = -w \frac{dC}{dz} dz \cdot S d\tau. \quad (4.71)$$

Это же количество сорбируемого вещества в элементе может быть выражено через изменения его концентраций в адсорбенте и в газовой фазе элемента за время $d\tau$:

$$dM = \frac{\partial a}{\partial \tau} d\tau \cdot S d\tau + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial \tau} d\tau S dz. \quad (4.72)$$

Общий материальный баланс по сорбируемому веществу в элементе за время $d\tau$ без учета продольного перемешивания газового потока выражается уравнением

$$-w \frac{\partial C}{\partial z} S dz d\tau = \frac{\partial \bar{a}}{\partial \tau} S dz d\tau + \varepsilon \frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} S dz d\tau. \quad (4.73)$$

или окончательно

$$\frac{\partial \bar{a}}{\partial \tau} = -\varepsilon \frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} - w \frac{\partial \bar{C}}{\partial z}. \quad (4.74)$$

Равенство (4.74) называют дифференциальным уравнением материального баланса периодического процесса адсорбции в слое неподвижного адсорбента.

4.2.6. Кинетика адсорбции

Процесс адсорбции складывается из последовательно протекающих стадий диффузии молекул поглощаемого вещества из потока газа к внешней поверхности адсорбента (внешняя диффузия), проникновения молекул

внутри пористого поглотителя (внутренняя диффузия) и сорбции (конденсации) молекул на внутренней поверхности пор.

Нестационарная одномерная диффузия может быть описана вторым законом Фика:

$$\frac{\partial(a+c)}{\partial \tau} = -D_e \cdot F \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \quad (4.75)$$

где $a = X$ и $c = Y$ – концентрации компонента соответственно в твердой и газовой фазах; D_e – эффективный коэффициент диффузии; F – поверхность, перпендикулярная направлению потока; $\partial^2 c / \partial z^2$ – частная производная по градиенту концентрации в направлении оси z .

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

Уравнение кинетики адсорбции:

$$\frac{da}{d\tau} = \beta_0 [C - C^*(a)], \quad (4.76)$$

где β_0 – коэффициент массопередачи, выражаемый через коэффициенты внешнего β_1 и внутреннего β_2 массообмена

$$\frac{1}{\beta_0} = \frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2} + \frac{D^*}{w^2}, \quad (4.77)$$

где D^* – коэффициент продольной диффузии; w – скорость потока газа.

Различают стационарные и нестационарные процессы адсорбции. В стационарном процессе концентрация адсорбата в каждой точке слоя поглотителя постоянна и непрерывна. В практике санитарной очистки газа наиболее распространены нестационарные периодические процессы.

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

$$a_d = C_0 \cdot w_0 \cdot \tau, \quad (4.78)$$

где C_0 – концентрация примеси в очищаемом газе на входе в адсорбер; w_0 – приведенная к сечению аппарата скорость газа; τ – время защитного действия слоя адсорбента.

Необходимая высота (длина) H слоя поглотителя может быть рассчитана по общему уравнению массопередачи:

$$w_0 \cdot dc = \beta_0 (c - c^*) \cdot dH; \quad (4.79)$$

откуда высота слоя

$$H = \frac{w_0}{\beta_0} \int_{c_k}^{c_0} \frac{dc}{c - c^*} = h_n \cdot N_Y, \quad (4.80)$$

где $h_n = w_0 / \beta_0$ - единица переноса; N_Y - число единиц переноса.

Число единиц переноса определяют по формуле

$$n_y = \int_{Y_k}^{Y_n} \frac{dy}{(Y - Y^*)} \quad \text{или} \quad n_x = \int_{X_n}^{X_k} \frac{dx}{(X^* - X)}. \quad (4.81)$$

Здесь Y_n, Y_k - начальная и конечная концентрация адсорбтива в парогазовой смеси, кг/м³; X_n, X_k - начальная и конечная концентрация адсорбата в твердой фазе, кг/м³; X, Y - текущая (рабочая) концентрация адсорбата и адсорбтива, соответственно, в твердой и парогазовой фазе, кг/м³; X^*, Y^* - равновесные концентрации адсорбата в твердой фазе и адсорбтива в парогазовой фазе при заданных значениях X и Y (определяются по кривой равновесия).

Уравнение (4.81) обычно решают методом графического интегрирования. Задавшись рядом значений Y в интервале $(Y_n - Y_k)$, строят график в координатах $1/(Y - Y^*)$, затем измеряют площадь криволинейной трапеции f , ограниченную кривой ab , осью абсцисс и прямыми, проведенными из точек Y_k и Y_n (рис. 4.13).

Число единиц переноса определяют из выражения

$$n_y = f M_1 M_2, \quad (4.82)$$

где M_1 - масштаб по оси $1/(Y - Y^*)$; M_2 - масштаб по оси y .

Величину масштабов можно определить по формуле

$$M_1 = l_1/h_1; \quad M_2 = l_2/h_2, \quad (4.83)$$

где l_1 - значение ординаты $1/(Y - Y^*)$ на графике, кг/м³; h_1 - значение той же ординаты, мм; l_2 - значение абсциссы Y на графике, кг/м³; h_2 - значение этой же абсциссы, мм.

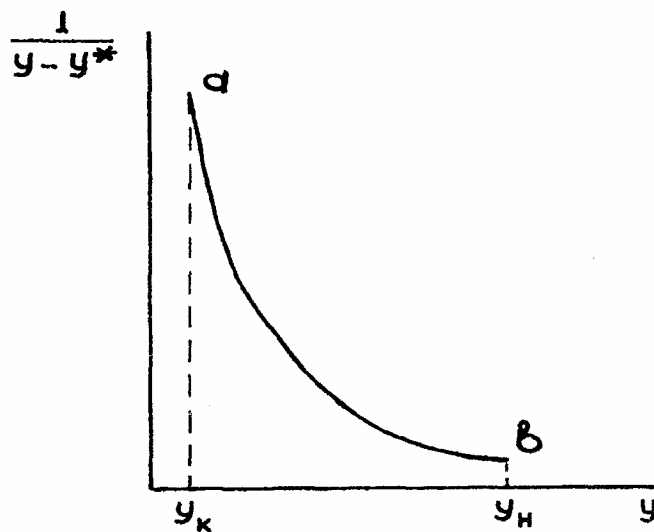


Рис. 4.13. Зависимость $1/(Y - Y^*) = f(Y)$.

Для определения Y^* (или X^*), необходимых для построения описанного выше графика, нужно построить рабочую линию процесса адсорбции и изотерму адсорбции (рис. 4.14).

Изотерму адсорбции строят на основании экспериментальных или справочных данных.

Если изотерма адсорбции неизвестна, ее можно построить по изотерме адсорбции стандартного вещества. В качестве стандартного вещества обычно выступает бензол.

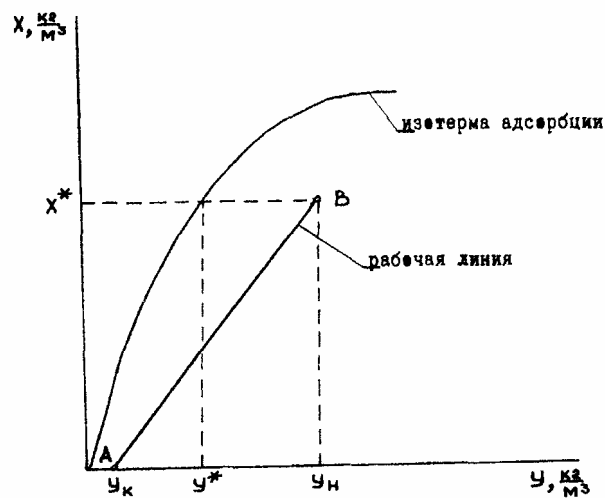


Рис. 4.14. Графическое изображение изотермы адсорбции и рабочей линии.

Величину адсорбции пересчитывают по формуле

$$X_2^* = X_1^* (V_1/V_2) = X_1^* (1/\beta_a), \quad (4.84)$$

где X_1^* - ордината изотермы стандартного вещества (обычно бензола), кг/кг; X_2^* - ордината определяемой изотермы, кг/кг; V_1, V_2 - мольные объемы стандартного и исследуемого вещества в жидком состоянии, м³/кмоль; $\beta_a = V_2/V_1$ - коэффициент аффинности.

Мольные объемы веществ можно определить по выражению:

$$V = M/\rho_{\text{ж}}, \quad (4.85)$$

где M - мольная масса вещества в жидком состоянии, кг/кмоль; $\rho_{\text{ж}}$ - плотность вещества в жидком состоянии, кг/м³.

Высоту единицы переноса h определяют по формуле:

$$h = G_{\Gamma}/(S_{\text{сл}} \beta_y) = V_{\Gamma} \rho_{\Gamma}/(S_{\text{сл}} \beta_y), \quad (4.86)$$

где G_T - массовый расход парогазовой смеси, кг/с; $S_{сл}$ - сечение слоя адсорбента, м²; β_y - объемный коэффициент массоотдачи в газовой смеси, 1/с; ρ_T - плотность парогазовой смеси, кг/м³.

Объемный коэффициент массопередачи K_y определяется по уравнению

$$1/K_y = (1/\beta_y) + (m/\beta_x), \quad (4.87)$$

где β_x - объемный коэффициент массоотдачи в твердой фазе, 1/с; $m = Y_H/X_K^*$ - коэффициент распределения (средний тангенс угла наклона линии равновесия к оси абсцисс);

Величина $m = Y_H/X_K^*$ обычно мала, поэтому

$$1/K_y \approx 1/\beta_y. \quad (4.88)$$

На этом основании в уравнении (4.86) вместо коэффициента массопередачи приведен коэффициент массоотдачи β_y .

Коэффициент массоотдачи определяют из выражения критерия Нуссельта (Nu'):

$$Nu' = \beta_y d_3^2 / D. \quad (4.89)$$

Критерий Нуссельта определяют в зависимости от численного значения модифицированного критерия Рейнольдса (Re) и диффузионного критерия Прандтля (Pr'):

$$Re = w_T d_3 \rho_T / (\varepsilon_H \mu_T); \quad (4.90) \quad Pr' = \mu_T / (\rho_T D), \quad (4.91)$$

где w_T - скорость парогазовой смеси, отнесенная к свободному сечению слоя адсорбента, м/с; μ_T - динамическая вязкость газа, Па·с; ε_H - порозность неподвижного слоя адсорбента; d_3 - эквивалентный диаметр зерна адсорбента, м; D - коэффициент молекулярной диффузии, м²/с.

Объем слоя адсорбента $V_{ад}$ определяют по формуле

$$V_{ад} = H S_{сл}. \quad (4.92)$$

Продолжительность τ (с) процесса адсорбции определяют в зависимости от вида изотермы адсорбции.

1) Если изотерма адсорбции выражена линейной зависимостью (точка Y_H находится в первой области изотермы адсорбции), то изотерма адсорбции приближенно отвечает закону Генри:

$$\tau^{1/2} = (X^* H / w_T Y_H)^{1/2} - b (X^* / \beta_y Y_H)^{1/2}, \quad (4.93)$$

где Y_H - начальная концентрация адсорбируемого вещества в парогазовом потоке, кг/м³; X^* - равновесное количество адсорбированного вещества, кг/кг (принимается по изотерме адсорбции и умножается на насыпную плотность адсорбента); H - высота слоя адсорбента, м; b - коэффициент, определяется по справочным данным.

2) Если зависимость между концентрацией газа и количеством поглощенного вещества является криволинейной (вторая область изотермы адсорбции):

$$\tau = (X^*/w_{\Gamma} \cdot Y_{\text{H}}) \{ H - w_{\Gamma}/\beta_y [(Y_1^*/Y_{\text{H}}) \cdot \ln([Y_{\text{H}}/Y_{\text{K}}] - 1) + \ln(Y_{\text{H}}/Y_{\text{K}}) - 1] \}. \quad (4.94)$$

Здесь Y_1^* - содержание вещества в газовом потоке, равновесное с количеством, равном половине вещества, максимально поглощаемого адсорбентом при данной температуре, т.е. при $X_{\text{max}}^*/2$, кг/м³.

3) Если количество вещества, поглощаемого адсорбентом, достигает предела и остается постоянным (третья область изотермы адсорбции):

$$\tau = (X^*/w_{\Gamma} \cdot Y_{\text{H}}) \{ H - w_{\Gamma}/\beta_y [\ln(Y_{\text{H}}/Y_{\text{K}}) - 1] \}. \quad (4.95)$$

4.2.7. Десорбция из адсорбентов поглощенных примесей

Адсорбционные процессы носят циклический характер, т.к. необходима периодическая регенерация насыщенных целевыми компонентами поглотителей.

Процесс извлечения адсорбированного вещества из адсорбента называется *десорбцией*. Освобожденный от поглощенного вещества адсорбент может быть использован вторично. Процесс десорбции ведут, используя повышение температуры, вытеснение адсорбата лучше сорбирующим веществом, снижение давления или комбинацию этих приемов.

При *термической десорбции* насыщенный адсорбент нагревают путем прямого контакта с потоком водяного пара, горячего воздуха или инертного газа, либо нагревают через стенку с подачей отдувочного инертного газа. Интервал температур 100...200°C обеспечивает десорбцию целевых компонентов, поглощенных активными углями, силикагелями и алюмогелями. Для десорбции примесей, поглощенных цеолитами, достаточны температуры от 200 до 400°C.

Вытеснительная десорбция (холодная десорбция) основана на сорбируемости целевого компонента и вещества, используемого в качестве вытеснителя (десорбента). Для десорбции органических веществ можно использовать диоксид углерода, аммиак, воду, некоторые органические вещества.

Десорбция снижением давления может быть реализована редуцированием давления в системе после насыщения поглотителя под избыточным давлением или созданием в системе разрежения при проведении стадии адсорбции под нормальным давлением.

Время десорбции целевых компонентов

$$\tau_{\partial} = \frac{1}{\frac{k_{\partial}}{(1 - \varepsilon_n) \cdot \rho_k}} \cdot \ln \frac{a_0}{a}, \quad (4.96)$$

где k_{∂} - константа скорости десорбции; ε_n - порозность слоя ($\varepsilon_n = 1 - \rho_n / \rho_k$); ρ_k - кажущаяся плотность адсорбента; ρ_n - насыпная плотность слоя гранул адсорбента; a_0 и a - соответственно начальная и текущая величина адсорбции.

4.3. Экстракция загрязнений из растворов и твердых тел

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.

При частичной взаимной растворимости фаз G и L каждая из фаз при экстракции будет представлять собой трехкомпонентный раствор, состав которого невозможно отложить на диаграмме с координатами x и y . Составы таких трехкомпонентных фаз удобно представить в треугольной диаграмме (рис. 4.15).

Вершины равностороннего треугольника L , G и M обозначают чистые компоненты: растворитель исходного раствора L , экстрагент G и распределяемое вещество M . Каждая точка на сторонах LM , MG и GL соответствует составу двухкомпонентных растворов.

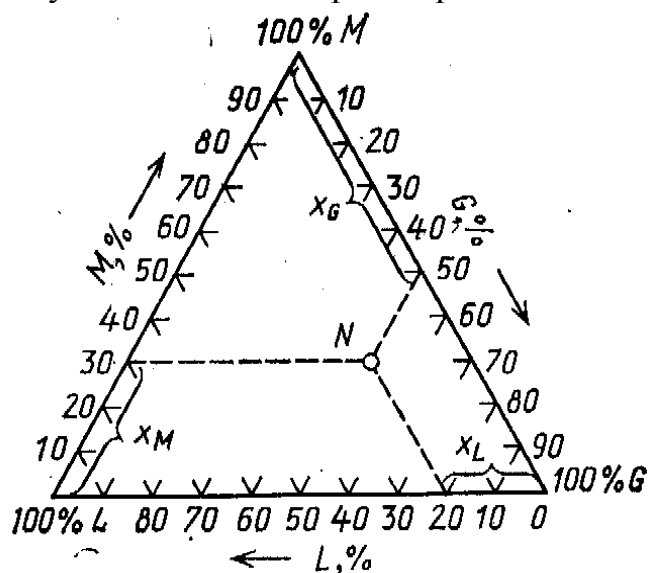


Рис. 4.15. Треугольная диаграмма растворимости компонента

Каждая точка на площади внутри диаграммы соответствует составу трехкомпонентного раствора (или тройной смеси). Для отсчета содержания каждого компонента в растворе на сторонах диаграммы нанесены шкалы, причем длина каждой стороны принята за 100% (массовых, объемных или мольных) или за единицу. Состав раствора или смеси определяется длиной отрезков, проведенных параллельно каждой из сторон треугольника до пересечения с двумя другими. Так, точка N характеризует тройную смесь, состоящую из 20% растворителя L , 50% растворителя G и 30% распределяемого вещества M .

Если участвующие в процессе экстракции фазы практически не растворимы, то материальный баланс процесса описывается общим уравнением

$$\Sigma G_{\text{н}} = \Sigma G_{\text{к}}. \quad (4.97)$$

При однократном взаимодействии фаз (периодическая экстракция) материальный баланс процесса по потокам принимает вид уравнения

$$G_{\text{н}} + L_{\text{н}} = G_{\text{к}} + L_{\text{к}} \quad (4.98)$$

или в принятых обозначениях

$$F + S = E + R, \quad (4.99)$$

где F, S - количества исходного раствора и экстрагента соответственно, кг; E, R - количество экстракта и рафината соответственно, кг.

Уравнение может быть использовано и для непрерывного процесса при условии, что все входящее в него величины выражаются в единицах расхода, например в кг/с. Для рассматриваемого случая уравнение рабочей линии процесса экстракции описывается общим для массообменных процессов уравнением:

$$Y_{\text{к}} = Y_{\text{н}} + (L/G)(X_{\text{н}} - X_{\text{к}}). \quad (4.100)$$

Для анализа и расчета процесса экстракции в условиях взаимной не растворимости 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.

Однако часто участвующие в исходной экстракции фазы обладают частичной взаимной растворимостью. Поэтому количества потоков по высоте экстрактора будут изменяться, а значит отношение L/G в уравнении

$$Y_{\text{ик}} = Y_{\text{ин}} + (L/G)(X_{\text{ин}} - X_{\text{ик}}) \quad (4.101)$$

не будет постоянным.

Тогда на диаграмме $y - x$ рабочая линия будет криволинейной. Поскольку в этом случае система является как минимум трехкомпонентной, то для анализа таких систем целесообразно воспользоваться треугольной диаграммой для построения не только равновесных, но и рабочих концентрационных зависимостей.

Для этого перепишем уравнение (4.99) следующим образом:

$$F + S = M = E + R. \quad (4.102)$$

Выражение позволяет представить материальный баланс на треугольной диаграмме (рис. 4.15), например, как процесс смешения потоков $F + S = M$ и затем разделения этой тройной смеси состава M на потоки $R + E$.

Материальный баланс компонентов A и B в потоках, например экстракта E и рафината R выразится:

$$R \cdot X_{AR} + R \cdot X_{AE} = M \cdot X_{AM}; \quad (4.103) \quad R \cdot X_{BR} + R \cdot X_{BE} = M \cdot X_{BM}. \quad (4.104)$$

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. Проведение такого процесса очистки затрудняет выбор экстрагента и его регенерацию.

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* (рис. 4.16) и *непрерывной противоточной экстракции* (рис. 4.17).

Схема многоступенчатой экстракционной установки представляет собой батарею смесителей и отстойников. Каждая ступень состоит из смесителя воды с экстрагентом и отстойника.

Свежий экстрагент и сточная вода поступают 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.

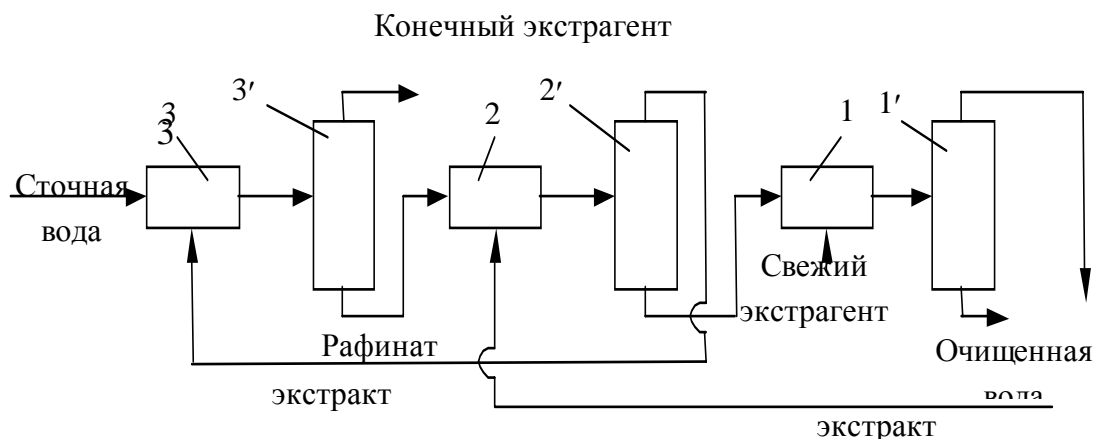


Рис. 4.16. Схема многоступенчатой противоточной экстракции:
1-3 – смесители; 1' - 3' - отстойники.

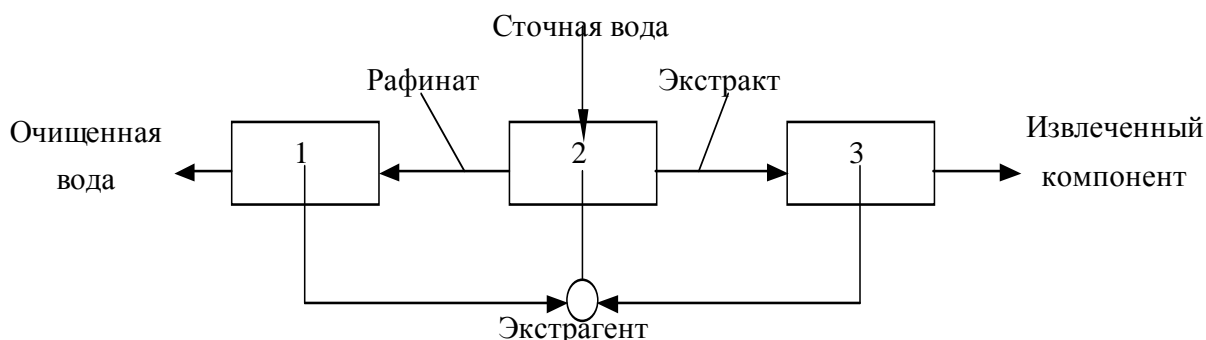


Рис. 4.17. Схема непрерывной противоточной экстракции с регенерацией
экстрагента из экстракта и рафината:
1 – система для удаления экстрагента из рафината; 2 – колонна;
3 – система для удаления экстрагента из экстракта.

Экстракция производится в аппаратах различной конструкции: распылительных, насадочных; тарельчатых колоннах, а также в центробежных экстракторах.

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:

$$dG/d\tau = -j S, \quad (4.105)$$

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); S – 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):

$$\Delta G = \Delta H_p - T \Delta S, \quad (4.106)$$

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:

$$dG/d\tau = K_m F(C_s - C_\tau), \quad (4.107)$$

где G – количество растворенного вещества, кг.; K_m – коэффициент массопередачи (константа скорости процесса); F – общая поверхность растворенных частиц в момент времени τ , м²; C_τ – концентрация раствора в момент времени τ , кг/м³.

4.4. Кристаллизация веществ из растворов

Для выделения веществ из концентрированных растворов используют методы кристаллизации и сушки.

Кристаллизация – это процесс выделения твердой фазы в виде кристаллов из насыщенных растворов, расплавов или паров.

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)

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, 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 – CaSO_4 , CaSiO_3 , и др.

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.

Кристаллизацию соли *высаливанием* проводят введением в концентрированный раствор веществ, уменьшающих ее растворимость. Это вещества, содержащие одинаковый ион с данной солью или связывающие воду.

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:

$$A = \frac{4}{3} \pi \cdot r^2 \cdot \sigma, \quad (4.108)$$

где r – размер зародыша; σ – коэффициент поверхностного натяжения.

Размер зародыша, находящегося в равновесии с пересыщенным раствором, обратно пропорционален логарифму степени пересыщения:

$$r = \frac{2 \sigma M}{[\rho R T \ln(C_{\text{п}}/C^*)]}, \quad (4.109)$$

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 растворенного кристалла с последующей в кристаллическую решетку.

Скорость диффузии частиц к поверхности кристалла определяется по уравнению

$$dM_{\tau}/d\tau = \beta \cdot F(C_{\pi} - C_{кр}), \quad (4.110)$$

а скорость роста кристалла

$$dM_{\tau}/d\tau = \beta_{кр} \cdot F(C_{кр} - C^*). \quad (4.111)$$

Общее уравнение скорости кристаллизации имеет вид

$$dM_{\tau}/d\tau = 1/(1/\beta + 1/\beta_{кр}) \cdot F(C_{\pi} - C^*) = K_{кр} \cdot F(C_{\pi} - C^*), \quad (4.112)$$

где M_{τ} – количество диффундирующего вещества; τ – время; β и $\beta_{кр}$ – коэффициент массоотдачи и процесса кристаллизации; F – площадь поверхности кристалла; $C_{кр}$ – концентрация вещества у поверхности кристалла; $K_{кр}$ – коэффициент скорости кристаллизации.

Некоторые примеси в растворе увеличивают скорость кристаллизации, другие уменьшают.

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.

Глава 5. Химические процессы защиты окружающей среды

5.1. Каталитические процессы очистки газовых выбросов

Термоокисление газообразных загрязнителей может происходить в газовой фазе (в объеме) или на границе раздела фаз (на поверхности). Для организации *процесса окисления на границе раздела фаз* используют катализаторы - конденсированные вещества, способные за счет активности поверхностных частиц ускорять процесс окисления того или иного загрязнителя при температурах ниже температуры воспламенения.

Каталитическое обезвреживание газовых выбросов используют обычно тогда, когда содержание горючих органических продуктов в отходящих газах мало, и не выгодно использовать для их обезвреживания метод прямого сжигания. В этом случае процесс протекает при 200...300°C, что значительно меньше температуры, требуемой для полного обезвреживания при прямом сжигании в печах и равной 950...1100°C.

Щелочные материалы и их соединения, нанесенные на различные носители (например, оксиды металлов), часто оказываются более эффективными и надежными, а также гораздо более дешевыми, чем катализаторы из благородных металлов. На таких катализаторах реакция окисления начинается при невысоких температурах (около 200°C), что значительно повышает возможность их использования для каталитического сжигания газов. В качестве носителя катализатора рекомендуются оксид алюминия, кизельгур и силикаты.

Каталитические методы очистки газов основаны на гетерогенном катализе и служат для превращения примесей в безвредные или легко удаляемые соединения. Суть каталитических процессов газоочистки заключается в реализации химических взаимодействий, приводящих к конверсии обезвреживаемых примесей в другие продукты в присутствии специальных катализаторов. Катализаторы не вызывают изменения энергетического уровня молекул взаимодействующих веществ и смещения равновесия простых реакций. Их роль сводится к увеличению скорости химических взаимодействий. Каталитические взаимодействия в гетерогенном катализе происходят на границе раздела фаз газовой смеси и поверхности катализатора. Катализатор обеспечивает взаимодействие на его поверхности конвертируемых веществ с образованием активированных комплексов в виде промежуточных поверхностных соединений катализатора и реагирующих веществ, формирующих затем продукты катализа, освобождающие и восстанавливающие поверхность катализатора. Схема этого процесса для газовой реакции $A + B \rightarrow C$ в присутствии катализатора K может быть представлен в виде:



где $K[AB]$ - активированное промежуточное соединение на поверхности катализатора.

Изменение пути химического взаимодействия в присутствии катализатора приводит к понижению его энергии активации, что выражается в ускоряющем действии катализатора. Это следует из уравнения Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E / RT) , \quad (5.2)$$

где k - константа скорости реакции; k_0 - предэкспоненциальный множитель; E - энергия активации; R - газовая постоянная; T - абсолютная температура.

Ускоряющее действие катализатора выражают его активностью A , характеризующей отношение констант скоростей реакций, происходящих с участием катализатора k_k и без него:

$$A = k_k/k = [k_0 \exp(E_k/RT)]\exp(E/RT)/k_0 = \exp(\Delta E/RT), \quad (5.3)$$

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

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

Особенность процессов каталитической очистки газов заключается в том, что они протекают при малых концентрациях удаляемых примесей. Основным достоинством каталитического метода очистки газов является то, что он дает высокую степень очистки, а недостатком - образование новых веществ, которые надо удалять из газа абсорбцией или адсорбцией.

Оценка активности катализатора в различных условиях проведения процесса каталитического превращения может быть выражена отношением количества образующихся в единицу времени продуктов G_n к объему V , массе G_k , работающей поверхности S катализатора:

$$A = G_n / V ; \quad A = G_n / G_k ; \quad A = G_n / S . \quad (5.4)$$

В процессе эксплуатации катализаторов они в той или иной степени подвергаются постепенной дезактивации или деструкции, которые вызываются химическими отравлениями, каталитическими ядами, механическим истиранием, спеканием, агрегатированием, что приводит к необходимости периодической регенерации (активации) или замены катализаторов.

Катализаторы должны обладать высокой активностью и теплопроводимостью, развитой пористой структурой, стойкостью к ядам, механической прочностью, селективностью, термостойкостью, иметь низкие темпе-

ратуры «зажигания», обладать низким гидравлическим сопротивлением, иметь низкую стоимость.

В процессах санитарной каталитической очистки отходящих газов высокой активностью обладают катализаторы на основе благородных металлов (платина, палладий, серебро и др.), оксидов марганца, меди, кобальта, а также оксидные контактные массы, активированные благородными металлами (1,0...1,5%).

5.1.1. Теория катализа

Роль катализаторов в технологических процессах исключительно велика. С их участием осуществляются такие процессы, как производство серной кислоты, синтез аммиака, получение из угля жидкого топлива, переработка нефти и природного газа, синтез искусственного каучука, пластмасс, гидрогенизация жиров, ряд процессов в растительных и животных организмах, протекающих с применением биологических катализаторов (*ферментов*) и другие технологии.

Катализом называют изменение скорости реакции или возбуждение ее, происходящее под действием веществ (катализаторов), которые участвуют в процессе, но в нем не расходуются и к концу реакции остаются химически неизменными, хотя физически могут изменяться. Наличие катализаторов не отражается стехиометрическими уравнениями химических реакций.

Катализаторы в равной степени изменяют скорость прямой и обратной реакций, иногда в миллионы и большее число раз. Равная степень воздействия на скорость прямой и обратной реакций обуславливает важнейшую особенность катализаторов: они не изменяют состояния химического равновесия, константы равновесия, а лишь ускоряют или замедляют достижение реакцией ее равновесного состояния.

Увеличение скорости реакции называют *положительным катализом* или просто катализом, а замедление скорости - *отрицательным катализом* (*ингибированием*). Механизм действия ингибиторов отличен от действия катализаторов.

Химические реакции, протекающие в присутствии катализаторов, получили название *каталитических*. Из их числа выделяют *автокаталитические* (самоускоряющиеся) реакции, в которых роль катализаторов выполняют один или несколько продуктов реакции.

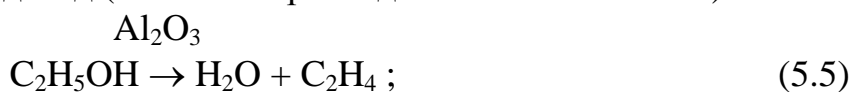
В свою очередь, на эффективность действия катализаторов зачастую влияют другие вещества (каталитические яды и промоторы).

Каталитические яды - это вещества, снижающие или полностью уничтожающие активность катализаторов. К ним относятся, например, соединения мышьяка, ртути, свинца, цианиды, отравляющие платиновые катализаторы. В производственных условиях реагирующие вещества стара-

ются очищать от каталитических ядов, а отравленные катализаторы регенерируют.

Промоторы - вещества, усиливающие действие катализаторов. Например, платиновые катализаторы промотируют добавками железа, алюминия и др.

Катализаторы могут обладать так называемым свойством *специфичности*. Специфичность катализатора состоит в том, что во многих случаях он избирательно увеличивает скорость только определенной реакции, не влияя заметно на скорость других, возможных в данной системе. Так, в зависимости от типа катализатора, из этилового спирта при 300°C можно получить воду и этилен (катализатор - оксид алюминия) или водород и уксусный альдегид (катализатор - медный или никелевый):



Однако специфичность не является общим свойством катализаторов. Так, металлические Ni, Pd или Pt катализируют целый ряд реакций гидрогенизации и дегидрогенизации.

Различают два вида катализа: гомогенный (однородный) и гетерогенный (неоднородный).

При *гомогенном катализе* реагирующие вещества и катализатор образуют однофазную систему (жидкую или газовую). Примером гомогенного катализа могут служить реакции горения водорода и оксида углерода, в которых роль катализаторов выполняют активированные частицы, а также реакция окисления диоксида серы в присутствии диоксида азота в камерном и башенном методах производства серной кислоты.

Установлено, что скорость химической реакции при гомогенном катализе пропорциональна концентрации катализатора.

При *гетерогенном катализе* катализатор составляет самостоятельную фазу (обычно твердую). Этот тип катализа получил очень широкое распространение в промышленности. Большую часть продукции, вырабатываемой химической и смежными отраслями промышленности, получают с помощью гетерогенного катализа, как правило газового, т.е. когда ускоряются реакции газовой фазы. Менее распространен гетерогенный катализ в жидкой фазе (гидрогенизация жиров).

Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора. Твердые катализаторы, которые наиболее распространены, чаще всего выпускают в виде зерен, таблеток, гранул. Это в основном металлы и их оксиды, например медь, серебро, платина, платиноиды, хром,

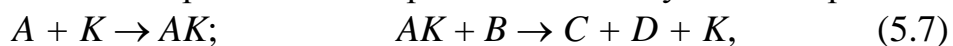
молибден, железо, никель, кобальт и др. Часто металлы используют в виде дисперсий на поверхности носителей.

Носители, или *трегеры*, представляют собой пористые, индифферентные вещества, в качестве которых применяют пемзу, силикагель, каолин, активированный уголь, алюмосиликаты и др. Носители увеличивают поверхность катализатора, а также прочность контактов. Механическая прочность катализаторов является их важнейшим свойством. В целом использование носителя снижает себестоимость катализатора.

Действие катализаторов сводится к уменьшению энергии активации реакции. Реакция разложения аммиака в отсутствие катализатора имеет энергию активации 297400 Дж/моль, а при наличии ванадиевого катализатора - только 163800 Дж/моль. Энергия активации процесса разложения оксида азота без катализатора и с платиновым катализатором - соответственно 245700 и 136500 Дж/моль.

Снижение энергии активации реакции в присутствии катализатора объясняется образованием промежуточных соединений (активированных комплексов). Вначале катализатор и реагирующее вещество образуют промежуточное соединение, которое затем реагирует с другим исходным веществом, давая конечные продукты реакции и высвобождая катализатор.

Промежуточное соединение в катализе - это не обычное устойчивое соединение, которое может быть выделено в чистом виде или существует в виде отдельной фазы. Промежуточные соединения очень нестойки, с малым периодом жизни, существуют только в процессе катализа. Их свойства резко отличаются от свойств аналогичных соединений, образующих объемную фазу. Схематично реакцию между исходными веществами A , B с участием катализатора K можно представить следующим образом:



где C и D - продукты реакции.

Одна частица катализатора многократно и с большой скоростью вступает во взаимодействие. Так, одна частица коллоидной платины в секунду может разложить 100000 молекул H_2O_2 , а одна частица фермента каталазы разлагает до 300000 молекул H_2O_2 .

Разработано значительное число теорий катализа. Наиболее многочисленны теории гетерогенного катализа. Общим для них является представление, что реакция осуществляется в той или иной форме через образование поверхностных промежуточных соединений. Это означает, что активность катализатора зависит от таких свойств его поверхности, как величина, химический состав, строение, состояние.

На поверхности раздела фаз в гетерогенном катализе могут протекать различные процессы: взаимодействие атомов кристаллической или аморфной поверхности, адсорбированных частиц газообразных молекул с

поверхностью, взаимодействие адсорбированных молекул между собой и т.д.

Центральной проблемой теории катализа является создание катализаторов с заранее заданными свойствами.

5.1.2. Кинетика реакций гетерогенного катализа.

Гетерогенное каталитическое превращение является сложным многоступенчатым процессом, включающим диффузию исходных реагентов из ядра газового потока к поверхности гранул катализатора (внешняя диффузия), проникание этих веществ в порах катализатора к активным центрам его внутренней поверхности (внутренняя диффузия), активированную адсорбцию продиффундировавших реагентов поверхностью катализатора с образованием поверхностных химических соединений, химическое взаимодействие адсорбированных веществ с образованием новых продуктов, десорбцию продуктов и их перенос к наружной поверхности гранул катализатора (внутренняя диффузия) и затем от этой поверхности в ядро газового потока (внешняя диффузия).

Во внешнедиффузионной области скорость реакции определяется скоростью $(dG_A / d\tau)$ переноса компонента к поверхности зерен катализатора:

$$\frac{1}{F_q} \cdot \frac{dG_A}{d\tau} = \beta_\Gamma (C_A - C_A^*), \quad (5.8)$$

где F_q - внешняя поверхность частицы катализатора; β_Γ - коэффициент массоотдачи в газовой фазе; C_A, C_A^* - концентрации компонента A в газовом потоке и его равновесная концентрация на поверхности частицы катализатора.

Интенсивность или скорость каталитического превращения может быть выражена через количество конвертируемой в единицу времени τ примеси G_A или количества образующегося в единицу времени продукта G_Π каталитического взаимодействия:

$$W = dG_A / d\tau = -k \cdot \Delta C; \quad W = dG_\Pi / d\tau = k \cdot \Delta C, \quad (5.9)$$

где k - константа скорости процесса; ΔC - движущая сила процесса, представляющая согласно закону действия масс произведение концентрацией реагирующих веществ.

Константа скорости каталитического превращения при данной температуре является функцией констант скоростей прямой, обратной и побочной реакций, а также коэффициентов диффузии исходных реагентов и продуктов их взаимодействия. Скорость гетерогенного каталитического процесса определяется относительными скоростями отдельных его стадий и лимитируется наиболее медленной из них.

Для внутридиффузионной области и реакции первого порядка суммарную скорость каталитического процесса находят, комбинируя уравнение массопередачи с уравнением диффузии и реакции внутри частицы:

$$\frac{1}{V_{\text{ч}}} \cdot \frac{dG_A}{d\tau} = k \cdot C_A^0 \cdot \mathcal{E}_C, \quad (5.10)$$

где $V_{\text{ч}}$ - объем частиц катализатора; k - константа скорости реакции, отнесенная к 1 м³ катализатора; $\mathcal{E}_C = \overline{C_A} / C_A^{\text{II}}$; $\overline{C_A}$ - средняя концентрация компонента A внутри поры; C_A^{II} - максимально возможная концентрация компонента A у поверхности катализатора; C_A^0 - начальная концентрация компонента.

5.2. Химические процессы 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.

5.2.1. 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, Na₂CO₃, NH₄OH (аммиачная вода), CaCO₃, MgCO₃, доломит (CaCO₃·MgCO₃), цемент. Наиболее доступным реагентом является гидроксид кальция (известковое молоко) с содержанием активной извести Са(ОН)₂ 5...10%. 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 (H₂CO₃, CH₃COOH);
- 2) воды, содержащие сильные кислоты (HCl, HNO₃);
- 3) воды, содержащие серную и сернистую кислоты.

При нейтрализации сточных вод, содержащих серную кислоту, известковым молоком в осадок выпадает гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 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:

$$M = \kappa \cdot \beta_{\text{жс}} \cdot F \cdot \Delta C, \quad (5.11)$$

где M – количество кислого газа, необходимого для нейтрализации; κ – фактор ускорения хемосорбции; $\beta_{\text{жс}}$ – 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.

5.2.2. 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: для озона – 2,07; для хлора – 0,94; для пероксида водорода – 0,68; для перманганата калия – 0,59.

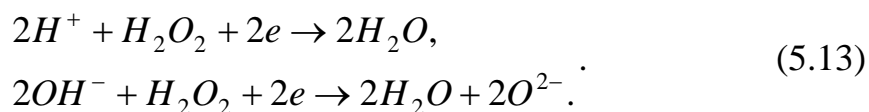
Хлор и вещества, содержащие «активный» хлор, являются наиболее распространенными окислителями. Их используют для очистки сточных вод от сероводорода, гидросульфида, метилсернистых соединений, фенолов, цианидов и др.

При введении хлора в воду образуется хлорноватистая и соляная кислоты:



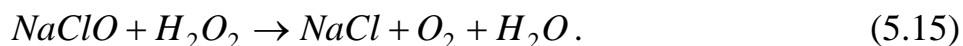
Пероксид водорода используется для окисления нитритов, альдегидов, фенолов, цианидов, серосодержащих отходов, активных красителей.

Пероксид водорода в кислой и щелочной средах разлагается по следующим схемам:



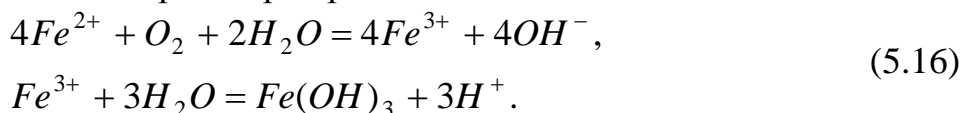
В разбавленных растворах процесс окисления органических веществ протекает медленно, поэтому используют катализаторы – ионы металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , CO^{2+} , Cr^{2+} , Ag^{2+}).

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:



Пиrolюзит 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 непрямое, а также осуществляться катализом и озонлизом.

Кинетика прямых реакций окисления может быть выражена уравнением:

$$-\ln[C_\tau]/[C_0] = k[O_3] \cdot \tau, \quad (5.18)$$

где $[C_0], [C_\tau]$ - начальная и конечная концентрация вещества, мг/л; k - константа скорости реакции, л/(моль·с); $[O_3]$ - 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 образованием 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:

$$M = \beta'_{жс} \cdot F \cdot \Delta C_{жс}, \quad (5.19)$$

где M – расход озона, переходящего из газовой фазы в жидкую, кг/с; $\beta'_{жс}$ - коэффициент массоотдачи в жидкой фазе при протекании в ней химической реакции, м/с; F - поверхность контакта фаз, м²; $\Delta C_{жс}$ - 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.

5.2.3. Очистка сточных вод восстановлением

Методы восстановительной очистки сточных вод применяют для удаления из сточных вод соединений ртути, хрома, мышьяка.

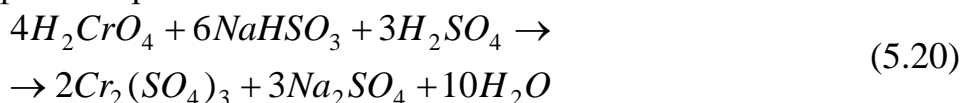
В процессе очистки неорганические соединения ртути восстанавливают до металлической ртути, которую отделяют от воды отстаиванием, фильтрованием или флотацией. Для восстановления ртути и ее соединений применяют сульфид железа, боргидрид натрия, гидросульфит натрия, гидразин, железный порошок, сероводород, 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.

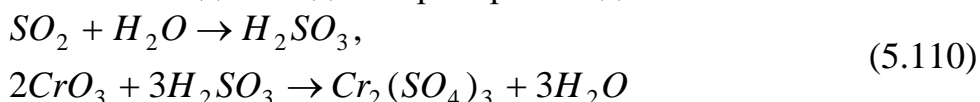
Для восстановления хрома наиболее часто используют растворы гидросульфита натрия:



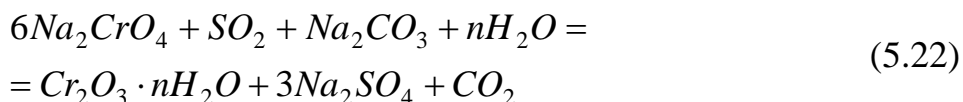
Для осаждения трехвалентного хрома применяют щелочные реагенты $Ca(OH)_2$, $NaOH$ и др.:



Восстановление диоксидом серы происходит по схеме:



В присутствии соды в сточных водах хром полностью удаляется из них:



5.2.4. Химическая 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.

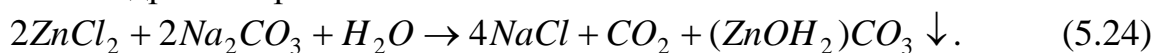
Наиболее широко используется гидроксид кальция. Осаждение металлов происходит в виде гидроксидов.

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 гидроксид-карбоната:

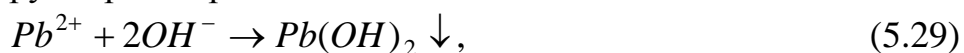


Возможен процесс извлечения меди из сточных вод осаждением ферроцианидом калия. Этот реагент может быть использован и для осаждения других ионов тяжелых металлов.

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.

Реакции нейтрализации имеют первый порядок:

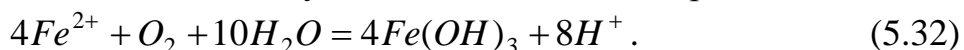
$$dc/d\tau = -k_1 \cdot C, \quad (5.31)$$

где C - концентрация соли металла; τ - время реакции; k_1 - константа скорости реакции.

Для очистки воды с высоким содержанием мышьяка применяют метод химического его осаждения в виде труднорастворимых соединений. Для очистки 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).

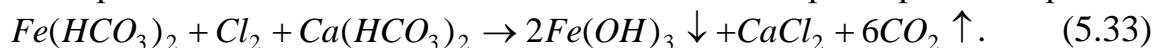
Соединения трехвалентного мышьяка перед осаждением окисляют до пятивалентного. В качестве окислителей используют хлорную известь, хлор, пероксид водорода, азотную кислоту, озон, пиросульфит.

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.

5.3. Дезодорация и химическая дегазация сточных вод

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 или диоксида хлора и фильтровании воды* через слой активного угля. Степень дезодорации сероводорода, метилмеркаптана и диметил-

сульфида зависит от их концентрации в сточной воде и изменяется от 80 до 100 %.

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.

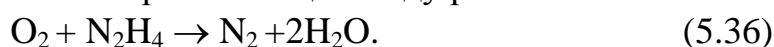
Для удаления кислорода из воды, ее фильтруют через легкоокисляющиеся стальные стружки. При фильтровании воды железо окисляется:



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.

Глава 6. Физико-химические процессы защиты окружающей среды

6.1. Осаждение частиц аэрозолей в электрическом поле

Осаждение взвешенных в газе твердых и жидких частиц под действием электрического поля имеет преимущества по сравнению с другими способами осаждения. Действие электрического поля на заряженную частицу определяется величиной ее электрического заряда. При электроосаждении частицам небольших размеров удается сообщить значительный электрический заряд и, благодаря этому, осуществить процесс осаждения очень малых частиц, который невозможно повести под действием силы тяжести или центробежной силы.

Принцип электрической очистки воздуха (газов) от взвешенных частиц заключается в зарядке частиц с последующим их выделением из взвешивающей среды под воздействием электрического поля.

Физическая сущность *электроосаждения* состоит в том, что газовый поток, содержащий взвешенные частицы, предварительно ионизируют, при этом содержащиеся в газе частицы приобретают электрический заряд. Зарядка частиц в поле коронного разряда происходит под воздействием электрического поля и вследствие диффузии ионов. Максимальная величина заряда частиц размером более 0,5 мкм пропорциональна квадрату диаметра частиц, а частиц размером меньше 0,2 мкм - диаметру частиц.

При обычных условиях большая часть молекул газа нейтральна, т. е. не несет электрического заряда того или иного знака; вследствие действия различных физических факторов в газе всегда имеется некоторое количество носителей электрических зарядов. К таким факторам относится сильный нагрев, радиоактивное излучение, трение, бомбардировка газа быстродвижущимися электронами или ионами и др.

Ионизация газа осуществляется двумя способами:

- 1) *самостоятельно*, при достаточно высокой разности потенциалов на электродах;
- 2) *несамостоятельно* - в результате воздействия излучения радиоактивных веществ, рентгеновских лучей.

В промышленности электроосаждение взвешенных частиц из газа проводится таким образом, что газовый поток направляется внутрь трубчатых (или между пластинчатыми) положительных электродов, которые заземляются (рис. 6.1). Внутри трубчатых электродов натягиваются тонкие проволочные или стержневые электроды, являющиеся катодами.

Если в электрическом поле между электродами создать определенное напряжение, то носители зарядов, т. е. ионы и электроны, получают значительное ускорение, и при их столкновении с молекулами происходит ионизация последних. Ионизация заключается в том, что с орбиты нейтральной молекулы выбивается один или несколько внешних электронов.

В результате происходит превращение нейтральной молекулы в положительный ион и свободные электроны. Этот процесс называется ударной ионизацией.

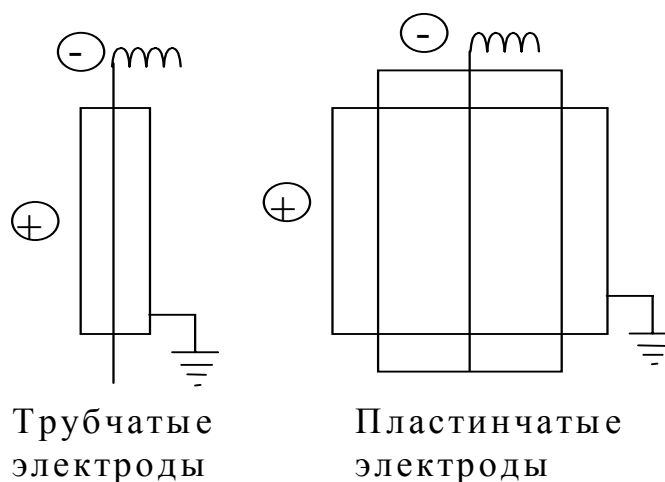


Рис. 6.1. Схемы электродов газоочистки.

При прохождении ионизированного потока газа в электрическом поле между двумя электродами заряженные частицы под действием электрического поля перемещаются к противоположно заряженным электродам и оседают на них.

Часть межэлектродного пространства, прилегающая к коронирующему электроду, в которой происходит ударная ионизация, называется коронирующей областью. Остальная часть межэлектродного пространства, т. е. между коронирующим и осадительным электродами - называется внешней областью.

Вокруг коронирующего электрода наблюдается голубовато-фиолетовое свечение (корона). Коронный разряд сопровождается также тихим потрескиванием. При коронном разряде происходит выделение озона и оксидов азота.

Образовавшиеся в результате ударной ионизации ионы и свободные электроны под действием поля также получают ускорение и ионизируют новые молекулы. Таким образом, процесс носит лавинообразный характер. Однако по мере удаления от коронирующего электрода напряженность электрического поля уже недостаточна для поддержания высоких скоростей, и процесс ударной ионизации постепенно затухает.

Носители электрических зарядов, перемещаясь под действием электрического поля, а также в результате броуновского движения, сталкива-

ются с пылевыми частицами, взвешенными в газовом потоке, проходящем через электрофильтр, и передают им электрический заряд.

При ионизации образуются как положительные, так и отрицательные ионы: положительные ионы остаются вблизи «короны» у катода, а отрицательные направляются с большой скоростью к аноду, встречая и заряжая на своем пути взвешенные в газе частицы.

Большая часть взвешенных частиц, проходящих в межэлектродном пространстве, получает заряд, противоположный знаку осадительных электродов, перемещается к этим электродам и осаждается на них. Некоторая часть пылевых частиц, находящихся в сфере действия короны, получает заряд, противоположный знаку коронирующего электрода, и осаждается на этом электроде.

Если создать на электродах разность потенциалов (4...6) кВ/см, и обеспечить плотность тока (0,05...0,5) мА/м длины катода, то запыленный газ при пропускании его между электродами почти полностью освобождается от взвешенных частиц.

Рассмотрим основные зависимости, характеризующие электрическую очистку газов (воздуха) от пылевых частиц.

Основной закон взаимодействия электрических зарядов - закон Кулона выражается формулой

$$F = k_1 (q_1 q_2 / r^2), \quad (6.1)$$

где q_1, q_2 - величины взаимодействующих точечных зарядов; r - расстояние между ними; k_1 - коэффициент пропорциональности ($k_1 > 0$).

Под точечными зарядами понимают заряды, находящиеся на телах любой формы, причем размеры тел малы по сравнению с расстоянием, на котором сказывается их действие.

Коэффициент пропорциональности k_1 зависит от свойств среды. Этот коэффициент может быть представлен в виде отношения двух коэффициентов

$$k_1 = k / \varepsilon \quad (6.2)$$

где k - коэффициент; ε - безразмерная величина, называемая относительной диэлектрической проницаемостью среды. Для вакуума $\varepsilon = 1$.

Закон Кулона может быть выражен также

$$F = k \frac{q_1 q_2}{\varepsilon r^2} \quad (6.3)$$

Коэффициент k в системе СИ принимают $k = 1/4 \pi \varepsilon_0$; здесь ε_0 - электрическая постоянная.

Подставим эту величину в формулу (2.52.)

$$F = q_1 q_2 / (4 \pi \varepsilon_0 \varepsilon r^2), \quad (6.4)$$

где $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2 / (\text{Н} \cdot \text{м}^2)$.

Для характеристики электрического поля применяют физическую величину - напряженность поля E . Напряженностью в какой-либо точке электрического поля называют силу, с которой это поле действует на одиночный положительный заряд, помещенный в эту точку.

Коронный разряд возникает при определенной напряженности поля. Эта величина называется критической напряженностью и для отрицательной полярности электрода может быть определена по эмпирической формуле

$$E_{кр} = 3,04(\beta + 0,0311\sqrt{\beta/r})10^6, \quad (6.5)$$

где r - радиус коронирующего электрода, м; β - отношение плотности газа в рабочих условиях к плотности газа в стандартных условиях ($t = 20^\circ\text{C}$; $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па):

$$\beta = \frac{B \pm p_r(273 + 20)}{1,013 \cdot 10^5 (273 + t)}, \quad (6.6)$$

Здесь B - барометрическое давление, Па; p_r - величина разрежения или абсолютного давления газов, Па; t - температура газов, $^\circ\text{C}$.

Формула (6.5) предназначена для воздуха, но с некоторым приближением может применяться и для дымовых газов.

Напряжение поля на расстоянии x от оси коронирующего электрода:

$$E_x = \frac{U}{\ln(R_2 / R_1)}, \quad (6.7)$$

где U - напряжение, приложенное к электродам; R_1 и R_2 - радиусы коронирующего и осадительного электродов.

Величина заряда q (кА), приобретаемого проводимой частицей сферической формы под воздействием электрического поля, рассчитывают по формуле:

$$q = 3 \cdot \pi \cdot d_q^2 \cdot \varepsilon \cdot E, \quad (6.8)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость среды; d_q - диаметр частицы; E - напряженность электрического поля коронного разряда.

Величина заряда, приобретаемого электронепроводящей частицей:

$$q = \frac{3\varepsilon_q}{\varepsilon_q + 2} \pi \cdot \varepsilon \cdot d_r^2 \cdot E, \quad (6.9)$$

где ε_q - относительная диэлектрическая проницаемость частицы.

Предельный заряд частиц диаметром более 1 мкм определяют по формуле

$$q_{пред} = n \cdot e = 0,19 \cdot 10^{-9} r^2 E, \quad (6.10)$$

где n - число элементарных зарядов; e - величина элементарного заряда, равная $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; r - радиус частицы, м; E - напряженность электрического поля, В/м.

Формула (6.10.) непосредственно применима, если диэлектрическая проницаемость вещества пыли ϵ равна 2,5. Для многих веществ значение ϵ значительно отличается: для газов $\epsilon = 1$; для гипса $\epsilon = 4$; для окислов металлов $\epsilon = 12 \dots 18$; для металлов $\epsilon = \infty$.

Если $\epsilon \neq 2,5$, то значение $q_{\text{пред}}$, полученное по формуле (6.10.), умножают на поправку, представляющую собой отношение

$$D_{e=m}/D_{e=2,5}, \quad (6.11)$$

где $D_{e=m}$ - значение $D = 1 + 2(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ при $\epsilon = m$; при $\epsilon = 2,5$, $D = 1,66$; при $\epsilon = 1$, $D = 1$.

Пыль с малой электрической проводимостью вызывает явление обратной «короны», которое сопровождается образованием положительно заряженных ионов, частично нейтрализующих отрицательный заряд частиц, вследствие чего они теряют способность перемещаться к осадительному электроду и осаждаются. На проводимость пыли оказывает влияние состав газа и пыли. С повышением влажности газов удельное электрическое сопротивление пыли снижается. При высоких температурах газа понижается электрическая прочность межэлектродного пространства, что приводит к ухудшению улавливания пыли.

В электрофильтре зарядка частиц происходит очень быстро: за время менее секунды заряд частиц приближается к своему предельному значению (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Соотношение заряда частиц от времени зарядки

Время зарядки, с	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1,0
Заряд, в % от предельного	13,8	61,0	94,0	99,5

Скорость движения заряженных частиц пыли диаметром более 1 мкм в электрическом поле, м/с, можно определить по формуле

$$v_q = 10^{-11} E^2 r / \mu_c, \quad (6.12)$$

где E - напряженность электрического поля, В/м; r - радиус частицы, м; μ_c - динамическая вязкость газа (воздуха), Па·с.

Скорость движения заряженных частиц пыли диаметром менее 1 мкм в электростатическом поле, м/с, может быть определена по формуле

$$v_q = 0,17 \cdot 10^{-11} E / \mu_c. \quad (6.13)$$

Скорость движения взвешенных частиц, получивших заряд, зависит от размера частиц и гидравлического сопротивления газовой среды.

Скорость осаждения частицы в электрическом поле при ламинарном режиме движения:

$$w_0 = n \cdot e_0 \cdot E_x / (3\pi \cdot d_q \cdot \mu_c), \quad (6.14)$$

где n - число зарядов, полученных частицей; e_0 - величина элементарного заряда; μ_c - коэффициент динамической вязкости газового потока.

Время осаждения может быть найдено из уравнения:

$$w_0 = \frac{dx}{d\tau}; \quad \tau_0 = \int_{R_1}^R \frac{dx}{w_0}, \quad (6.15)$$

где R - расстояние от оси коронирующего электрода до поверхности осадительного электрода; R_1 - радиус коронирующего электрода.

Величина w_0 изменяется с изменением величины x .

Степень эффективности очистки в электрофильтре может быть определена по формуле полученной теоретическим путем

$$\eta = 1 - \exp(-v_d f), \quad (6.16)$$

где v_d - скорость движения (дрейфа) заряженных частиц к осадительному электроду, м/с; f - удельная поверхность осаждения, т. е. поверхность осадительных электродов, приходящаяся на 1 м³/с очищаемого газа (воздуха), м².

Пыль с малой электрической проводимостью вызывает явление обратной «короны», которое сопровождается образованием положительно заряженных ионов, частично нейтрализующих отрицательный заряд частиц, вследствие чего они теряют способность перемещаться к осадительному электроду и осаждаются. На проводимость пыли оказывает влияние состав газа и пыли. С повышением влажности газов удельное электрическое сопротивление пыли снижается. При высоких температурах газа

понижается электрическая прочность межэлектродного пространства, что приводит к ухудшению улавливания пыли.

6.2. Термофорез взвешенных частиц аэрозолей

Термофорезом называют явление отталкивания частиц нагретыми телами. Происходит под действием сил со стороны газообразной фазы на взвешенные в ней неровно нагретые частицы. Действие сил в значительной мере зависит от отношения размера частиц $d_{\text{ч}}$ к средней длине свободного пробега молекул газа, $l_{\text{г}}$.

Термофоретическая сила возникает вследствие того, что от более нагретой стороны частицы молекулы газа отлетают с большей скоростью, чем от менее нагретой стороны, и таким образом сообщают частице импульс в направлении понижения температуры.

Если $d_{\text{ч}} < l_{\text{г}}$, термофоретическая сила $F_{\text{Т}}$ (Н), действующая на частицу, может быть определена по формуле:

$$F_{\text{Т}} = - d_{\text{ч}} p_{\text{г}} l_{\text{г}} \Delta T_{\text{г}} / T_{\text{г}}, \quad (6.17)$$

где $p_{\text{г}}$ - абсолютное давление газов, Па; $\Delta T_{\text{г}}$ - градиент температуры в газах, К/м; $T_{\text{г}}$ - абсолютная температура газа, К.

При названных выше условиях скорость частиц при термофорезе равна:

$$v_{\text{ч}} = 6 \mu_{\text{с}} \Delta T_{\text{г}} / [(8 + \pi \alpha) T_{\text{г}} \rho_{\text{с}}], \quad (6.18)$$

где α - доля рассеянных частицей молекул газа; для частиц неправильной формы и с очень гладкой поверхностью (аморфные и жидкие) $\alpha \approx 0,9$; для частиц, образованных механическим путем и с острыми углами, $\alpha \approx 1,0$.

Как видно из формулы (6.18.), скорость частиц при термофорезе не зависит от размера частиц.

Термофорез не имеет применения в промышленных целях. Однако действие термофореза мы наблюдаем на практике. Так, происходит осаждение пыли на наружных стенах против приборов центрального отопления. Нежелательным является осаждение частиц, взвешенных в горячих газах, на холодных стенках котлов и теплообменников. Образовавшийся слой обладает низкой теплопроводностью, что приводит к ухудшению теплотехнических характеристик аппаратов.

Частным случаем термофореза является фотофорез, который возникает вследствие неравномерного освещения сторон тел, а, следовательно, их нагрева.

6.3. Коагуляция в аэрозолях

Частицы аэрозолей со средней и хорошей смачиваемостью, не реагирующие со смачивающими жидкостями, могут образовывать с ними при перемешивании механические смеси, коллоидные растворы и истинные растворы. Истинные растворы отличаются от взвесей - коллоидов и механиче-

ских смесей размерами частиц, на которые распадается вещество при перемешивании. Истинные растворы содержат вещества в виде молекул, атомов, ионов и других частиц с характерными размерами 10^{-9} м и менее. К жидким коллоидным растворам относят высокодисперсные и грубодисперсные смеси с размерами частиц соответственно от 10^{-9} до 10^{-7} м и от 10^{-7} до 10^{-5} м. Грубодисперсные жидкие коллоиды с твердой дисперсной частью называют суспензиями, с жидкой - эмульсиями.

Диспергированные вещества могут образовывать взвеси и истинные растворы не только в жидкой, но и в газообразной среде. Взвеси твердых и жидких частиц в газах называют золями, в воздухе - аэрозолями. Тонкодисперсные взвеси твердых и жидких частиц называют соответственно дымами и туманами. Как правило, такие названия относятся к конденсационным аэрозолям, которые можно рассматривать как коллоидные растворы в газовой среде. При определенных условиях агрегированные частицы дымов и туманов могут распадаться до молекул и растворяться в газе-носителе. Примером истинного газового раствора может служить очищенный от твердых и жидких примесей воздух.

Общей чертой истинных растворов является их устойчивость. Коллоидные растворы, как жидкие, так и газообразные, неустойчивы, т.е. не могут сохраняться длительное время в первоначальном состоянии. Взвешенные частицы со временем коагулируются (сцепляются друг с другом) и оседают.

Аэрозоль — неустойчивая система. Он подвержен постоянным изменениям. С течением времени в аэрозоле происходит укрупнение взвешенных частиц. Этот процесс носит название коагуляции (агрегирования, агломерации); он происходит в результате взаимодействия частиц под влиянием различного рода физических факторов.

Коагуляция – это процесс укрупнения дисперсных частиц в результате их взаимодействия и объединения в агрегаты. Наибольшая роль в коагуляции пылей принадлежит молекулярным силам и силам электрического притяжения.

Коагуляция взвешенных в газах частиц существенно влияет на эффективность действия пылеулавливающих устройств. С точки зрения обеспыливания воздуха (газов) коагуляция весьма полезное явление, так как благодаря укрупнению пылевых частиц повышается эффективность их улавливания. Мелкодисперсная пыль, плохо или совсем не улавливаемая в более простых аппаратах, может быть задержана ими после коагуляции. Соединение и укрупнение частиц происходит при слипании их вследствие столкновения под действием гравитационных сил, сил инерции, броуновского движения, взаимного притяжения и т. д. Параллельно с процессом образования агломератов происходит процесс разрушения образовавшихся укрупненных частиц.

Коагуляция будет происходить тем интенсивнее, чем больше вероятность столкновения аэрозольных частиц. Эта вероятность увеличивается под действием указанных выше факторов. Мелкие частицы в большей степени подвержены коагуляции, чем крупные. Ускоряется также коагуляция при повышении концентрации пылевых частиц в газовой среде.

Имеет место естественная коагуляция, когда этот процесс происходит под действием естественных сил, т. е. в основном за счет броуновского движения и гравитационных сил, и искусственная коагуляция, когда этот процесс интенсифицируют, применяя дополнительные факторы, например, турбулизацию запыленного потока, его искусственную ионизацию и акустическую обработку. Процесс коагуляции в результате ускоряется во много раз, т. к. вероятность столкновения и взаимодействия частиц во много раз увеличивается.

Скорость коагуляции аэрозольных частиц подчиняется закону

$$1/n - 1/n_0 = K_k \tau, \quad (6.19)$$

где n - концентрация частиц в некоторый момент времени τ (в с), $1/\text{м}^3$; n_0 - начальная концентрация частиц, $1/\text{м}^3$; K_k - константа коагуляции, $\text{м}^3/\text{с}$.

Скорость убывания счетной концентрации частиц в результате процесса коагуляции определяется из выражения

$$N = -dn/d\tau = -K_k n^2, \quad (6.20)$$

где N - скорость коагуляции, соответствует числу встреч частиц в единице объема в единицу времени, $1/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Из выражения (6.19.) следует, что в начальный момент, когда концентрация частиц велика, коагуляция происходит с большей скоростью, но затем ее скорость быстро падает.

Тепловая (броуновская) коагуляция. В основе броуновской коагуляции лежит броуновское (хаотическое, беспорядочное) движение весьма малых частиц - до 0,1 мкм.

Процесс тепловой (броуновской) коагуляции мало зависит от природы пылевых частиц. Коагуляция происходит тем быстрее, чем больше диапазон размеров частиц, так как имеет место процесс поглощения крупными частицами мелких. Увеличение скорости коагуляции за счет полидисперсности, по сравнению с коагуляцией монодисперсной пыли, не превышает 10 %. Скорость тепловой коагуляции повышается с увеличением абсолютной температуры дисперсной среды. Скорость коагуляции малых частиц также вырастает с повышением давления. Замечено, что дисперсность пыли в технологических газах, поступающих на очистку, обычно выше, чем в источнике пылеобразования. Это можно объяснить тем, что броуновская коагуляция происходит почти мгновенно.

Градиентная коагуляция. Градиентная коагуляция обусловлена наличием градиента скорости в потоке запыленных газов. Наиболее харак-

терным примером является течение газов около твердой стенки канала. В соответствии с законами гидравлики, частица вблизи стенки движется с меньшей скоростью, чем частица, находящаяся ближе к продольной оси канала. Контакт частиц возможен, если расстояние между ними меньше суммы их размеров. Действие градиентной коагуляции ограничивается в основном пристенным слоем. Поэтому она играет существенную роль при значительной длине каналов и большой поверхности, по которой происходит контакт.

Турбулентная коагуляция. Скорость коагуляции частиц в дисперсной среде может быть искусственно повышена путем турбулизации аэрозоля. Вихревое движение среды, возникающее вследствие турбулизации, увеличивает вероятность столкновения частиц и, следовательно, повышает скорость коагуляции.

Турбулизацию пылегазовых потоков осуществляют для укрупнения пылевых частиц и повышения благодаря этому эффективности очистки. Вихревое движение, возникающее вследствие турбулизации, увеличивает вероятность столкновения и, следовательно, укрупнения частиц.

Кинематическая коагуляция. Процесс кинематической коагуляции происходит при относительном движении частиц различного размера под действием внешних сил — силы гравитации, центробежных сил и др. Частицы различного размера движутся с различными скоростями. Вследствие этого происходит их столкновение и укрупнение. Примером кинематической коагуляции является осаждение частиц на каплях, находящихся под действием силы тяжести (этот процесс называется также гравитационной коагуляцией). Кинематическая коагуляция происходит также при встречном движении распыленной воды и аэрозоля в мокрых пылеуловителях.

Электрическая коагуляция. Между заряженными частицами, а также между заряженными и незаряженными частицами возникают силы взаимодействия. Это в значительной мере определяет поведение частиц. Частицы сталкиваются, слипаются, образуя агрегаты.

Между частицами действуют следующие электрические силы взаимодействия: кулоновская сила притяжения или отталкивания, возникающая между двумя заряженными частицами, находящимися на определенном расстоянии друг от друга; сила индукции между заряженной частицей и соседней незаряженной; сила взаимодействия между заряженной частицей и другими частицами с тем же знаком; сила внешнего электрического поля (если оно имеется).

Электрическая коагуляция используется в технике пылеулавливания. Принципы электрической коагуляции используются также при искусственной ионизации газопылевых потоков с целью укрупнения пылевых частиц.

Акустическая коагуляция. Пылегазовый поток проходит через акустическое поле, создаваемое источником звука и ультразвука.

При определенных параметрах поля и характеристиках пылегазового потока вследствие колебания среды значительно возрастает число столкновений между пылевыми частицами, что приводит к их слипанию, т. е. к укрупнению пыли. Акустическая обработка осуществляется с целью повышения эффективности пылеулавливания.

6.4. Физико-химические процессы очистки сточных вод

К физико-химическим процессам очистки сточных вод относят коагуляцию, флокуляцию, флотацию, ионный обмен, обратный осмос, ультрафильтрацию 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.

6.4.1. Коагуляция и флокуляция загрязнений сточных вод

Частицы примесей со средней и хорошей смачиваемостью, не реагирующие со смачивающими жидкостями, могут образовывать с ними при перемешивании механические смеси, коллоидные растворы и истинные растворы. Истинные растворы отличаются от взвесей - коллоидов и механических смесей размерами частиц, на которые распадается вещество при перемешивании. Истинные растворы содержат вещества в виде молекул, атомов, ионов и других частиц с характерными размерами 10^{-9} м и менее. К жидким коллоидным растворам относят высокодисперсные и грубодисперсные

смеси с размерами частиц соответственно от 10^{-9} до 10^{-7} м и от 10^{-7} до 10^{-5} м. Грубодисперсные жидкие коллоиды с твердой дисперсной частью называют суспензиями, с жидкой – эмульсиями.

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, флоккулы).

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 химические средства. Сближение частиц происходит в результате броуновского 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 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, соли железа FeCl_3 или их смеси, полиакриламид, которые гидролизуюсь, образуют хлопьевидные гидраты окислов 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 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и хлорного железа FeCl_3 в соотношениях от 1:1 до 1:2 достигается лучший результат коагулирования, чем при раздельном 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 (рис. 6.2).

$$\frac{dn_x}{d\tau} = k(n_0 - n_x)^2. \quad (6.21)$$

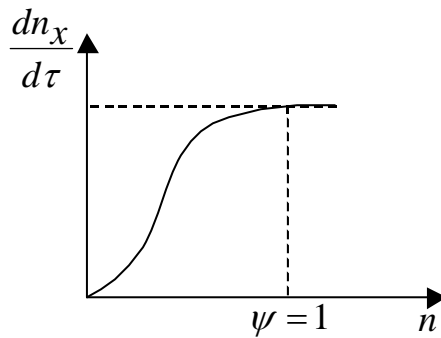


Рис. 6.2. Зависимость относительной скорости коагуляции от концентрации электролита

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 $\psi = 0$ 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:

$$\frac{dn_x}{d\tau} = k(n_0 - n_x)^2. \quad (6.22)$$

Количество частиц в единице объема воды за время τ для быстрой и медленной коагуляции определяется по формулам:

$$n_\tau = n_0 / (1 + \tau/T_{1/2}); \quad (6.20) \quad n_\tau = n_0 / [1 + \psi(\tau/T_{1/2})], \quad (6.23)$$

где k – константа коагуляции; n_x – число агрегатов частиц; n_0 – начальная концентрация частиц; T_S – 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, удлиненные 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.

$$d_3 = 0,136 \sqrt{\frac{\nu \cdot w_{oc}}{[(\rho_x - 1)K_\phi]}}, \quad (6.24)$$

где ν – кинематическая вязкость воды; ρ_x – плотность хлопьев; w_{oc} – скорость свободного осаждения хлопьев.

Плотность хлопьев определяется с учетом плотности воды ρ_v и твердой фазы ρ_t и объема твердого вещества в единице объема хлопьев δ_t :

$$\rho_x = \rho_v + \delta_t(\rho_t - \rho_v). \quad (6.25)$$

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 осаждения можно рассчитать

$$w_{cm} = w_{oc}(1 - 3,5C_0)/(1 - \varphi). \quad (6.26)$$

Отношение скорости стесненного осаждения к скорости свободного осаждения частиц равно

$$W_{cm} / W_{oc} = \sqrt{(1 - \varphi) \cdot \xi_0 / \xi_c}, \quad (6.27)$$

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, декстрины, 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 полиак-

риламид (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

$$\eta_{\text{ф}} = \frac{w_{\text{сф}} - w}{w \cdot q}, \quad (6.28)$$

где $w_{\text{сф}}$ и w – скорость осаждения сфлуккулированного и несфлуккулированного шлама, мм/с; q – расход флокулянта на 1 т твердого вещества, г.

Процесс очистки сточных вод коагуляцией и флокуляцией (рис. 6.3) состоит из стадий:

- 1) дозирование;
- 2) смешение реагентов со сточной водой;
- 3) хлопьеобразование;
- 4) осаждение хлопьев.

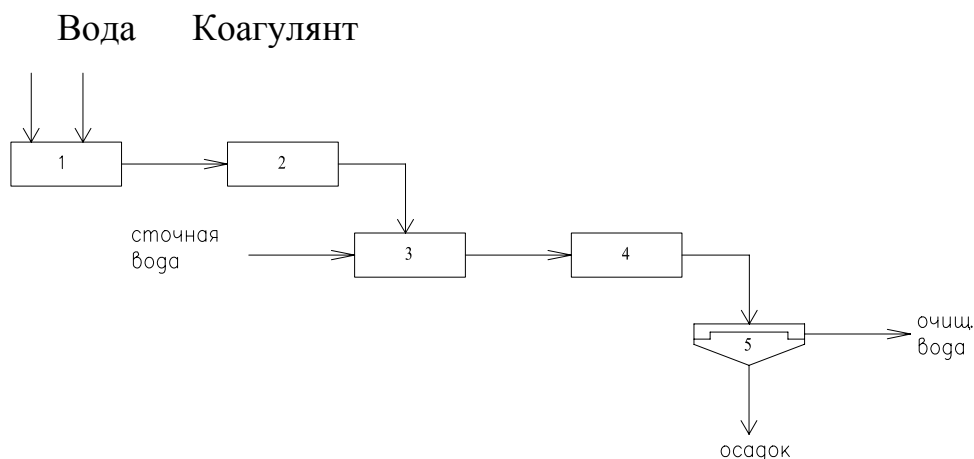


Рис. 6.3. Схема процессов коагуляции и флокуляции:

- 1 – емкость для приготовления раствора; 2 – дозатор; 3 – смеситель;
4 – камера хлопьеобразования; 5 – отстойник.

6.4.2. Процессы флотационной очистки 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 эксплуатационные 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, нефтепродуктов, 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, взвешанных 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. 6.4)

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.

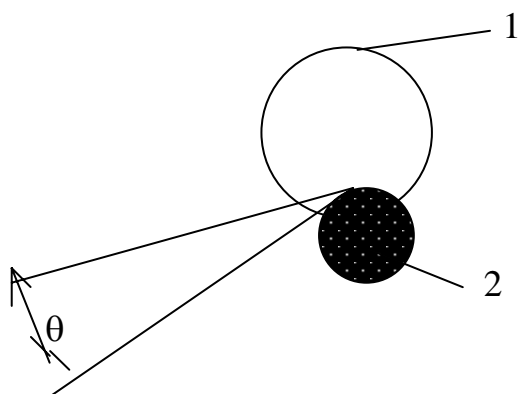


Рис. 6.4. Схема элементарного акта флотации:
1 – пузырек газа; 2 – твердая частица.

ПАВ – (реагенты-собиратели), адсорбируясь на частицах, понижают их смачиваемость, т.е. гидрофобными. В качестве реагентов-собирателей используют масла, жирные кислоты и их соли, меркантаны, ксантогенаты, алкилсульфаты, амины. Повышения гидрофобности частиц можно достичь также адсорбцией молекул растворенных газов на их поверхности.

Энергия образования комплекса «пузырек-частица» равна

$$A = \sigma (1 - \cos \theta), \quad (6.29)$$

где σ – поверхностное натяжение воды на границе с воздухом.

Для частиц, хорошо смачиваемых водой, $\theta > 0$, а $\cos \theta > 1$, 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.

Флотация может быть использована при сочетании с флокуляцией. Вероятность образования комплекса «пузырек-частица» может быть определена по формуле:

$$\omega = [n \frac{4}{3} \pi (R + r)^3 - n \frac{4}{3} \pi R^3] / V = C_r [(1 + r/R)^3 - 1], \quad (6.30)$$

где n – число пузырьков радиуса R в объеме V жидкости; r – радиус частицы; $C_r = n \frac{4}{3} \pi R^3 / V$ – объемная концентрация газовой фазы.

Плотность флотационной среды, состоящей из воды, пузырьков воздуха и твердых частиц, равна

$$\rho_c = \rho_{\text{ж}}(1 - C_{\text{ч}} - C_{\text{г}}) + \rho_{\text{ч}}C_{\text{ч}} + \rho_{\text{г}}C_{\text{г}}, \quad (6.31)$$

где $\rho_{\text{ж}}$, $\rho_{\text{ч}}$, $\rho_{\text{г}}$ – плотность жидкости, частиц и газа; $C_{\text{ч}}$, $C_{\text{г}}$ – объемная концентрация частиц и газа в воде.

Скорость движения частиц $v_{\text{ч}}$ и пузырьков $v_{\text{п}}$ относительно среды определяется по формулам:

$$v_{\text{ч}} = -2/9(g r^2 / \mu_c \rho_{\text{ж}})[(1 - C_{\text{ч}})(\rho_{\text{ч}}/\rho_{\text{ж}} - 1) + C_{\text{г}}]; \quad (6.32)$$

$$v_{\text{п}} = 1/9(g R^2 / \mu_c \rho_{\text{ж}})[1 + C_{\text{ч}}(\rho_{\text{ч}}/\rho_{\text{ж}} - 1) - C_{\text{г}}], \quad (6.33)$$

где g – ускорение свободного падения (силы тяжести); μ_c – динамическая вязкость флотационной среды.

Скорость процесса выделения частиц флотацией описывается уравнением реакции первого порядка:

$$dC_{\text{ч}}/d\tau = -k C_{\text{ч}}, \quad (6.34)$$

где k – коэффициент скорости флотации, зависящий от динамических и конструктивных параметров.

Наилучшие условия разделения достигаются при соотношении между твердой и газообразной фазами $G_{\text{г}}/G_{\text{ч}} = 0,01...0,1$. Это соотношение определяется по формуле:

$$G_r/G_q = 1,3 b(f * P - 1)Q_1/(C_q Q), \quad (6.35)$$

где G_r , G_q – масса воздуха и твердых частиц, г; b – растворимость воздуха в воде при атмосферном давлении и данной температуре, см³/л; f – степень насыщения (обычно $f = 0,5 \dots 0,8$); P – абсолютное давление, при котором вода насыщается воздухом; Q_1 – количество воды, насыщенной воздухом, м³/ч; Q – расход сточной воды, м³/ч.

Различают следующие способы флотационной обработки сточных вод:

- с выделением воздуха из растворов;
- с механическим диспергированием воздуха;
- с подачей воздуха через пористые материалы;
- электрофлотацию;
- химическую флотацию.

Флотация с выделением воздуха из раствора.

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

При вакуумной флотации – сточную воду предварительно насыщают воздухом при атмосферном давлении в аэрационной камере, а затем направляют во флотационную камеру, где вакуум-насосом поддерживается разрежение 29,9...39,3 кПа (225...300 мм рт. ст.). Выделяющиеся в камере мельчайшие пузырьки выносят часть загрязнений. Процесс флотации длится около 20 минут. Достоинствами этого способа являются: образование пузырьков газа и их слипание с частицами происходит в спокойной среде, что сводит к минимуму, вероятность разрушения агрегатов "пузырек-частица"; затрата энергии на процесс минимальна. Недостатки: незначительная степень насыщения стоков пузырьками газа, поэтому этот способ нельзя применять при высокой концентрации взвешенных частиц (не более 250...300 мг/л); необходимость создавать герметически закрытые флотаторы и размещать в них скребковые механизмы.

Напорные флотационные установки имеют большее распространение, чем вакуумные. Они просты и надежны в эксплуатации. Напорная флотация (рис. 6.5) позволяет очищать сточные воды с концентрацией взвесей до 4...5 г/л. Для увеличения степени очистки, в воду добавляются коагулянты. Аппараты напорной флотации обеспечивают по сравнению с нефтеловушками в 5...10 раз меньше остаточное содержание загрязнений

и имеют в 5...10 раз меньшие габариты. Процесс осуществляется в две стадии:

- 1) насыщение воды воздухом под давлением;
- 2) выделение растворенного газа под атмосферным давлением.

Напорные флотационные установки имеют производительность от 5-10 до 1000...2000 м³/ч. Они работают при давлении в напорной емкости 0,17...0,39 МПа, время пребывания в ней 14 минут, а во флотационной (емкости) камере 10...20 минут. Объем засасывания воздуха составляет 1,5...5% от объема очищаемой воды. В случае необходимости одновременного окисления загрязнений, воду насыщают воздухом, обогащенным кислородом или азотом. Для устранения процесса окисления вместо воздуха на флотацию подают инертные газы.

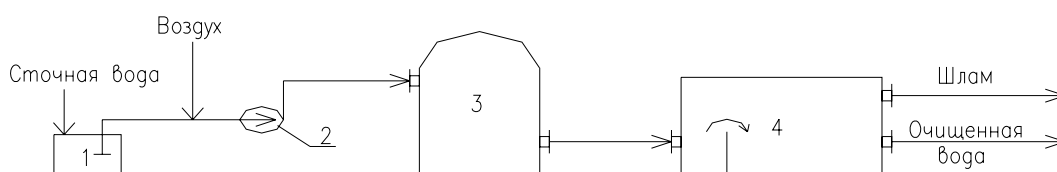


Рис. 6.5. Схема напорной флотации:

1 - емкость; 2 - насос; 3 - напорный бак; 4 - флотатор.

Эрлифтные установки применяют для очистки сточных вод в химической промышленности (рис. 6.6). Они просты по устройству, затрата энергии на проведение процесса в них в 2...4 раза меньше, чем в напорных установках. Недостаток этих установок – необходимость размещения флотационных камер на большой высоте:

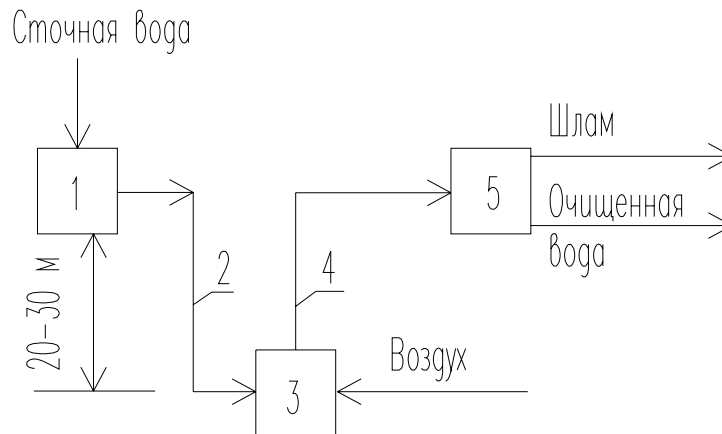


Рис. 6.6. Схема эрлифтной флотации:

1 – емкость; 2 – трубопровод; 3 – аэратор; 4 – труба эрлифта; 5 – флотатор.

Флотация с механическим дисперсированием воздуха.

Механическое диспергирование воздуха во флотационных машинах обеспечивается турбинками насосного типа – импеллерами, представляющими собой диск с радиальными обращенными вверх лопатками. Такие установки применяются для очистки сточных вод с высоким содержанием взвешенных частиц (более 2 г/л). Степень измельчения вихревых газовых потоков на пузырьки и эффективность очистки зависят от скорости вращения импеллера: чем больше скорость, тем меньше пузырек и тем больше эффективность процесса.

Пневматические установки применяют для очистки сточных вод, содержащих растворенные примеси, агрессивные к движущимся механизмам. Измельчение пузырьков воздуха достигается при пропускании его через специальные сопла с отверстиями диаметром 1...1,2 мм, с давлением перед ними 0,3...0,5 МПа. Скорость струи воздуха на выходе из сопла 100-200 м/с. Продолжительность флотации – в пределах 15...20 мин.

Флотация при помощи пористых пластин.

При пропускании воздуха через керамические пористые пластины или колпачки получают мелкие пузырьки, размер которых равен:

$$R = 6(r^2 \sigma)^{1/4}, \quad (6.36)$$

где R , r – радиусы пузырьков и отверстий; σ – поверхностное натяжение воды.

Давление, необходимое для преодоления сил поверхностного натяжения, определяется по формуле Лапласа:

$$\Delta P = 4\sigma/r. \quad (6.37)$$

Этот метод имеет следующие преимущества: простая конструкция флотационной камеры; меньшие затраты энергии из-за отсутствия насосов, импеллеров. Недостатки способа: частое засорение и зарастание отверстий пористого материала; неоднородность размеров отверстий пористого материала.

Эффект флотации этим способом зависит от величины отверстий материала, давления воздуха, расхода воздуха, продолжительности флотации, уровня воды во флотаторе. Размер отверстий должен быть 4...20 мкм, давление воздуха 0,1...0,2 МПа, расход воздуха 40...70 м³/(м² ч), продолжительность флотации 20...30 мин, уровень воды в камере до флотации 1,5...2 м.

6.4.3. Пенная сепарация поверхностно-активных веществ

Пенное фракционирование основано на селективной адсорбции одного или нескольких растворенных веществ на поверхности газовых пузырьков, которые поднимаются вверх через раствор. Образовавшаяся пена обогащается адсорбированным веществом, что и обеспечивает парциальную сепарацию компонентов раствора. Этот процесс используется для удаления ПАВ из сточной воды; он аналогичен процессу адсорбции на твердых сорбентах. Адсорбция органических веществ на поверхности раздела фаз «газ-жидкость» связана с изменением поверхностного натяжения σ и избыточной поверхностной концентрацией:

$$d\sigma = \Gamma_i dM_i, \quad (6.38)$$

где $d\sigma$ - изменение поверхностного натяжения σ ; Γ_i - избыточная концентрация веществ на поверхности; $M_i = RT \ln a_i$ - химический потенциал i -ой составляющей; R - газовая постоянная; T - температура; a_i - термодинамическая активность.

При больших разбавлениях раствора $a_i = C_i$ (где C_i - концентрация растворенного вещества). С учетом этого коэффициент распределения равен

$$\Gamma_i/C_i = (-1/RT)(d\sigma/dC_i) = K_i, \quad (6.39)$$

где $\Gamma_i/C_i = K_i$ - отношение концентраций в двух фазах, которое является коэффициентом распределения K_i .

В случае разбавленных растворов $d\sigma/dC_i$ очень незначительно зависит от концентрации и K_i для данной системы растворителя и растворенного вещества является практически постоянной.

Повышение скорости воздуха при флотации приводит к увеличению частоты образования пузырьков и росту объема пены, что влечет рост поверхности раздела фаз и количества адсорбированного на ней ПАВ.

Кинетика извлечения ПАВ определяется уравнением

$$\lg(C_K/C_0) = k\tau - \lg[(d\sigma/dC_K)/(d\sigma/dC_0)], \quad (6.40)$$

где C_k - остаточная концентрация растворенного ПАВ в объеме воды; C_0 - концентрация ПАВ в момент времени τ_0 (при $\tau_0 = 0$, $C_k = C_0$); k - константа.

При линейном изменении величины сточной воды от концентрации ПАВ уравнение кинетики процесса имеет вид

$$\lg(C_k/C_0) = -k \cdot \tau. \quad (6.41)$$

При учете изменения объема системы в процессе пенного конденсирования кинетика процесса описывается уравнением

$$(-1/V) \cdot dC/d\tau = k C^n, \quad (6.42)$$

где V – объем жидкости; n - (формальный) порядок реакции процесса перехода ПАВ в пену.

Степень извлечения ПАВ пеной равна

$$\delta_{\Pi} = 100(C_n - C_k)/C_n = C_{\Pi}/C_n, \quad (6.43)$$

где C_n – концентрация ПАВ в воде до извлечения; C_{Π} – концентрация ПАВ в пене.

Степень извлечения зависит от многих параметров. С увеличением исходной концентрации ПАВ в воде возрастает пенообразующая способность раствора и степень его извлечения. Небольшое количество добавок электролитов ($\leq 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) KCl, K_2SO_4 , $K_4P_2O_7$, KNO_3 , $NaNO_3$, NH_4NO_3 приводит к увеличению степени извлечения.

С повышением температуры устойчивость пены уменьшается, диаметр пузырьков увеличивается, измеряется растворимость ПАВ.

Коэффициент распределения ПАВ между пенным продуктом (пеноконденсатом) и сточной водой характеризует эффективность извлечения:

$$\varepsilon_{\Pi} = C_{\Pi}/C_k. \quad (6.44)$$

Коэффициент ε_{Π} всегда больше единицы. При проведении процесса стремятся, чтобы пеноконденсат имел наименьший объем с максимальной концентрацией ПАВ.

Степень изменения объема сточной воды в процессе пенной сепарации равна

$$R_V = V_{\Pi}/V_{ост}, \quad (6.45)$$

где V_{Π} - объем пеноконденсата; $V_{ост}$ – остаточный объем раствора.

Выделение ПАВ из сточной пены затруднительно, поэтому она является отходом.

Процесс разрушения пенного слоя протекает с небольшой скоростью F , которая выполняется по формуле

$$F = 245 \cdot V_{воз} (\lg L \cdot C_k)^{2,33} \tau^{3,24}. \quad (6.46)$$

где $V_{воз}$ - расход воздуха при барботировании через раствор ПАВ, м³/ч; L - расход сточной воды, м³/ч; τ - продолжительность барботирования, ч.

Для ускорения процесса разрушения пены применяют кремнийорганические и германийорганические соединения, но при их использовании происходит дополнительное загрязнение пеноконденсата. Поэтому целе-

сообразнее использовать термические, электрические и механические способы гашения пены.

Процесс очистки сточных вод от ПАВ методом пенного фракционирования имеет недостатки:

- 1) образуется обогащенный ПАВ конденсат, который медленно разрушается;
- 2) при увеличении концентрации ПАВ в сточной воде эффективность очистки снижается.

Предложен способ очистки сточных вод от ПАВ, сочетающий пенное фракционирование и радиационную деструкцию и исключающий отход пены. Метод позволяет очищать сточные воды с высоким содержанием ПАВ любого типа и строения. Поскольку полная деструкция ПАВ до воды и CO_2 экономически нецелесообразна, то радиационную деструкцию проводят до образования продуктов, легко окисляемых биологически.

6.4.4. Процесс ионного обмена в растворах

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 фторпатит $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]\text{F}$ и гидроксидпатит. 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, содержащих 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.

Сульфогли 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. Оно прекращается после того, как разность осмотических давлений до и после обмена уравнивается силами растяжения и сжатия 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 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. Реакции ионного обмена протекают вследствие разности химических потенциалов обменивающихся ионов. В общем виде эти реакции можно представить как:



Реакция ионного обмена протекает следующим образом:

- при контакте с катионитом





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 ядра 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 ядро потока 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 изображаются графически в безразмерных координатах \bar{a}_i - a_i :

$$\bar{a}_i = z_i \cdot \bar{c}_i / \sum_{i=1}^n z_i \cdot \bar{c}_i; \quad (6.50) \quad a_i = z_i \cdot c_i / \sum_{i=1}^n z_i \cdot c_i, \quad (6.51)$$

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 и в растворе в условиях равновесия системы, моль ионов на 1 г ионита; 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 $\overline{a_i}/a_i$ 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:

$$K_{A,B} = K_{PA} / K_{PB} = \overline{a_A} a_B / a_A \cdot \overline{a_B} = \overline{c_A} c_B / c_A \cdot \overline{c_B}. \quad (6.52)$$

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.

Если обменная реакция описывается уравнением в общем виде, то равновесие ионообменных процессов выражается формулой:

$$K_{A,B} = (\overline{c_A} / c_A)^n (c_B / \overline{c_B}) = (y_A / x_A)^n (x_B / y_B) (\theta / c_0)^{n-1}, \quad (6.53)$$

где $K_{A,B}$ – константа равновесия; \overline{c} – концентрация ионов в твердой фазе; c – концентрация ионов в жидкой фазе; $x = \overline{c}/c_0$ – безразмерная концентрация в жидкой фазе; $y = \overline{c}/\theta$ – безразмерная концентрация в твердой фазе; c_0 – общая “эквивалентная” концентрация ионов в жидкости; θ – обменная емкость смолы (значение θ находится в пределах n и 1).

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.

При концентрации вещества в сточных водах менее 0,003 моль/л, или при значении числа Био: $Bi = \beta r_0 / (k_{\Gamma} \cdot D) < 1$, скорость обмена определяется диффузией ионов через пленку жидкости (пленочная кинетика). При концентрации 0,1 моль/л (или $Bi \gg 1$) скорость процесса определяется диффузией ионов внутри зерна (гелевая кинетика). В области концентраций 0,003...0,1 моль/л определяющими являются оба вида диффузии.

Здесь β – коэффициент массоотдачи; r_0 – радиус зерна ионита; K_{Γ} – константа Генри; D – коэффициент массопроводности (диффузии).

Коэффициенты диффузии различных ионов в смоле имеют порядок $10^{-6} \dots 10^{-9}$ см²/с, а в воде $10^{-4} \dots 10^{-5}$ см²/с. Коэффициент диффузии снижается при увеличении размера гидратированных ионов в растворе и росте заряда обменивающихся противоионов смолы.

Для внешнедиффузионной области при значениях числа Re , от 2 до 30 для расчета коэффициента массоотдачи используется следующая зависимость:

$$Nu_3 = 0,725 \cdot Re_3^{0,47} \cdot Pr_D^{1/3}, \quad (6.54)$$

где $Nu_3 = \beta \cdot d_3 / D$ – число Нуссельта; $Re_3 = w \cdot d_3 / \rho$ – число Рейнольдса; $Pr_D = \nu / D$ – число Прандтля.

Регенерация ионитов. Катиониты регенерируют 2...8%-ми растворами кислот. Регенерационные растворы – *элюаты* содержат катионы. Затем после рыхления и промывки катиониты заряжаются путем пропуска через них раствора поваренной соли.

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.

Степень регенерации ионитов (в %) определяют по формуле:

$$\alpha = 100 \cdot \theta_B / \theta_{\Pi}, \quad (6.55)$$

где θ_B – восстановленная обменная емкость; θ_{Π} – полная обменная емкость.

На степень регенерации влияет тип ионита, состав насыщенного слоя, природа, концентрация и расход регенерирующего вещества, температура, время контакта и расход реагентов.

6.4.5. Обратный осмос и ультрафильтрация в растворах сточных

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

$$\pi = i R T C / M, \quad (6.56)$$

где $i = (1 + \alpha)$ – коэффициент Вант-Гоффа; α – степень диссоциации растворенного вещества; R – газовая постоянная; T – абсолютная температу-

ра раствора, K ; 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 ультрафильтрования 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: $d_{\text{чя}} = 0,0001 \dots 0,001$ 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 ультрафильтрование принципиально отличаются от обычного фильтрования. Если при обычном фильтровании осадок откладывается на фильтровальной перегородке, то при обратном осмосе и ультрафильтровании 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 (рис. 6.7) состоит из насоса высокого давления и модуля (мембранного элемента), соединенных последовательно.

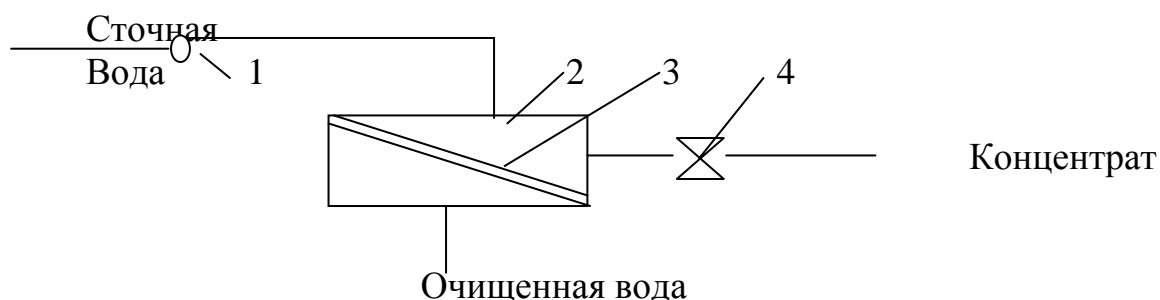


Рис. 6.7. Схема установки обратного осмоса: 1 – насос; 2 – модуль обратного осмоса; 3 – мембрана; 4 – выпускной клапан.

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.

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

$$\phi = 100(c_0 - c_\phi)/c_0 = 100(1 - c_\phi/c_0), \quad (6.57)$$

где c_0 и c_ϕ – концентрация растворенного вещества в исходном растворе (сточной воде) и фильтрате (очищенной воде).

Пористость β мембраны можно выразить соотношением

$$\beta = \pi d_{\text{ср}}^2 n / 4, \quad (6.58)$$

где $d_{\text{ср}}$ – средний диаметр пор, м; n – число пор на 1 м^2 площади мембраны.

Проницаемость определяется количеством фильтрата V_ϕ , полученного в единицу времени с единицы рабочей поверхности:

$$V_\phi = k_1 (\Delta P - \Delta P_0), \quad (6.59)$$

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:

$$S = k_2(c_0 - c_\phi), \quad (6.60)$$

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 полимерных 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.

6.4.6. Электрохимические процессы 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 (рис. 6.8). 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.

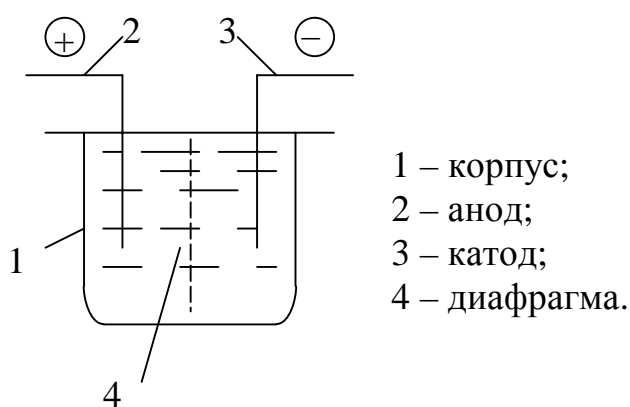


Рис. 6.8. Схема электролизера

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 (А/м^2 , А/см^2).

Напряжение электролизера (рис. 6.8) складывается из разности электродных потенциалов и падения напряжения в растворе:

$$U = e_a - e_k + \Delta e_a + \Delta e_k + \Delta U_{\text{эл}} + \Delta U_{\text{диаф}}, \quad (6.61)$$

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.

Падение напряжения в электролите (сточной воде) при отсутствии пузырьков газа определяют по закону Ома:

$$\Delta U_{\text{эл}} = i \cdot \rho \cdot \delta, \quad (6.62)$$

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. 6.7) 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* коагуляции 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...260 А/м², 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 кВт·ч/м³. 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.

6.5. Физико-химические методы обработки жидких отходов

В процессах биохимической очистки в 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 три группы:

- 1) осадки в основном минерального состава;
- 2) осадки в основном органического состава;
- 3) смешанные осадки, содержащие как минеральные, так и органические вещества.

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 аппаратов, 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 (реа-

гентная) обработка; тепловая обработка; жидкофазное окисление; замораживание и оттаивание.

Осадки характеризуются содержанием сухого вещества (в г/л или в %); содержанием беззольного вещества (в % от массы сухого вещества); элементным составом; кажущейся вязкостью и текучестью; гранулометрическим составом.

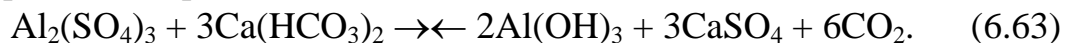
Осадки сточных вод представляют собой труднофильтруемые суспензии. Во вторичных отстойниках в осадке находится в основном избыточный активный ил, объем которого в 1,5...2 раза больше, чем объем осадка из первичного отстойника. Удельное сопротивление осадка ($r = 72 \cdot 10^{10} \dots 78,6 \cdot 10^{12}$ см/г) 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.

В практике обработки осадков промышленных сточных вод чаще всего применяются физико-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*.

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.

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:

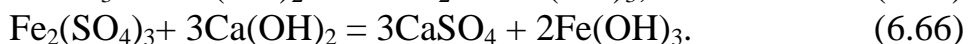
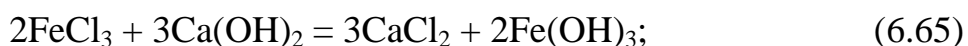


Если щелочность среды недостаточная, она увеличивается путем добавления извести, и тогда



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 $pH = 4 \dots 8,5$. С точки зрения полноты реакции и экономии реагента большое значение имеет хорошее и быстрое его смешение с обрабатываемым осадком.

Сернокислородное железо менее эффективный, но зато более дешевый и легкодоступный реагент.

Известь используют не только в сочетании с солями железа, но и как самостоятельный коагулянт, оказывающийся в ряде случаев весьма эффективным.

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 $(50 \dots 200) \cdot 10^3$. 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 положи-

тельно, 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 адсорбция происходит в разных местах несколькими частицами гидроксида, в результате чего последние оказываются связанными вместе.

Глава 7. Биохимические процессы защиты окружающей среды

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.

7.1. Основные показатели биохимических процессов очистки сточных вод

Контактируя с органическими веществами, микроорганизмы частично разрушают их, превращая в воду, диоксид углерода, нитрит- и сульфат-ионы и др. Другая часть вещества идет на образование биомассы. Разрушение органических веществ называют *биохимическим окислением*.

Биохимические показатели. Сточные воды, направляемые на биохимическую очистку, характеризующуюся 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 – выше 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 (МК_б) и на работу очистных сооружений (МК_{б.о.с.}). Для неорганических веществ, которые практически не поддаются биохимическому окислению, также устанавливают максимальные концентрации, при превышении которых воду нельзя подвергать биохимической очистке.

7.2. 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.

7.3. 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. Кинетика биохимического окисления

Скорость биохимических реакций определяется активностью ферментов, которая зависит от температуры, pH 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 мелко-дисперсном 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;

$$V = V_{\text{макс}}[S]/(K_M + [S]), \quad (7.1)$$

где $V = dP/d\tau$ - скорость образования продукта P из вещества S ; $V_{\text{макс}}$ - 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:

$$M = \beta_V V (C_p - C), \quad (7.2)$$

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...30°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.

7.5. 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 ($\text{БПК}_{\text{полн}} \approx 4...5$ г/л), содержащих органические вещества, которые разрушаются анаэробными бактериями в процессах брожения. В зависимости от конечного вида продукта различают виды брожения: спиртовое, пропионовокислородное, 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

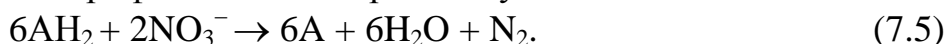


где H_2A - органическое вещество, содержащее H_2 .

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 ($30...35^\circ\text{C}$) и термофильных ($50...55^\circ\text{C}$) условиях. Полного сбраживания органических веществ в метантенках достичь нельзя. В среднем степень распада органических веществ составляет около 40 %.

7.6. 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 три 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 (в г/л или в %); содержанием беззольного вещества (в % от массы сухого 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 ($r = 72 \cdot 10^{10} \dots 78,6 \cdot 10^{12}$ см/г) 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 естественным путем и механическим способом;
- 7) сушку осадков;
- 8) сжигание осадков.

Глава 8. Тепловые процессы защиты окружающей среды

8.1. Конденсация парообразных примесей

Конденсационную обработку отбросных газов обычно включают в технологический цикл, если процесс сопровождается ощутимыми потерями приме-

жуточных или конечных продуктов. Часто посредством конденсации улавливают и возвращают в технологический процесс пары растворителей, удаляемых с поверхности изделий после нанесения функциональных, защитных и окрашивающих слоев. Иногда конденсацию применяют для извлечения из газового потока ценных (дорогостоящих) или особо опасных веществ. При экономически и технически приемлемых параметрах рабочей среды можно перевести в конденсированное состояние пары легкокипящих соединений (обычно используемых в качестве растворителей) с концентрациями не ниже $5...10 \text{ г/м}^3$. Конденсация более разбавленных загрязнителей представляет технически сложную задачу и требует значительных затрат.

Степень улавливания (глубина извлечения) загрязнителя зависит от степени охлаждения и сжатия газовых выбросов. В производственных условиях температуру и давление принимают такими, чтобы энергозатраты на конденсацию составляли незначительную долю общих затрат на технологию. Поэтому степень извлечения даже дорогостоящих продуктов назначают невысокой, как правило, в пределах 70...80%. По этой же причине использовать конденсацию в качестве самостоятельного средства санитарной очистки (т.е. с глубиной извлечения до санитарных норм) неприемлемо.

В то же время конденсационная обработка может успешно применяться в многоступенчатых схемах очистки выбросов. Существуют три направления в области газоочистки, где конденсация не только полезна, но и необходима. Это - предварительное осаждение основной массы паров загрязнителей перед адсорберами при высокой степени загрязнения выбросов;

- парциальное извлечение паров, содержащих соединения фосфора, мышьяка, тяжелых металлов, галогенов перед термообезвреживанием смеси загрязнителей;

- конденсация загрязнителей после химической обработки с целью перевода в легкоконденсируемые соединения, например, после хемосорбционных аппаратов.

Конденсация может быть применена для обработки систем, содержащих пары веществ при температурах, достаточно близких к их точке росы. Этот метод наиболее эффективен в случае углеводородов и других органических соединений, имеющих достаточно высокие температуры кипения, при обычных условиях и присутствующих в газовой фазе в относительно высоких концентрациях. Для удаления загрязнителей, имеющих достаточно низкое давление пара при обычных температурах, можно использовать конденсаторы с водяным и воздушным охлаждением. Для более летучих растворителей возможна двухстадийная конденсация с использованием водяного охлаждения на первой стадии и низкотемпературного - на второй. Максимальное снижение содержания инертных или неконденсирующихся газов в обрабатываемой смеси позволяет облегчить проведение процесса концентрации и повысить ее экономическую эффек-

тивность, поскольку дает возможность исключить необходимость охлаждения до очень низких температур, соответствующих точке росы.

Конденсация может быть применена для предварительной обработки газов, при которой выделяются ценные растворители и уменьшается количество загрязнителей перед последующей стадией обработки. Парциальная конденсация может найти применение в тех случаях, когда обрабатываемый газ не выбрасывается, а снова возвращается в процесс или используется в процессе дожигания. Предварительная обработка конденсацией целесообразна в тех случаях, когда перед основной обработкой газовой поток необходимо охладить, например, при осуществлении адсорбции.

При охлаждении многокомпонентной газовой смеси, содержащей обычные неконденсирующиеся газы, охлаждение смеси сначала происходит за счет конвекции, а теплосодержание передающей поверхности (стенка трубы в поверхностном конденсаторе либо капля или пленка хладагента при непосредственном контакте) уменьшается до тех пор, пока газовая фаза не насыщается одним или несколькими из ее конденсируемых компонентов. При дополнительном охлаждении конденсируемые газы диффундируют к теплопередающей поверхности, где происходит их конденсация с выделением скрытой теплоты. Начальная точка росы или температура насыщения для каждого компонента может быть определена из кривой зависимости температуры от давления пара для данного компонента при известной величине его мольной доли в парах:

$$y_A \cdot P = (P_A)_n, \quad (8.1)$$

где y_A – мольная доля компонента A в парах; P – суммарное абсолютное давление газа; $(P_A)_n$ – парциальное давление компонента A в парах.

Компонент A начинает конденсироваться, когда температура газа снижается до температуры, при которой компонент A имеет давление пара $P_A = (P_A)_n$.

После начала конденсации температура газа будет понижаться только по мере отвода соответствующего количества тепла и скрытой теплоты, вследствие которого в процессе снижения температуры газ будет оставаться насыщенным компонентом A .

Поскольку пары вещества A должны диффундировать к теплопередающей поверхности, процесс контролируется тепло- и массопереносом. В системе, содержащей другие конденсирующиеся компоненты (B , C и т.д.), каждый из этих компонентов начнет конденсироваться тогда, когда газ станет насыщен этим компонентом, и для него будет выполняться соотношение парциальных давлений, аналогичное $P_A = (P_A)_n$.

Для определения температуры, до которой нужно охладить газ, чтобы достичь после обработки требуемое содержание компонента A , используются следующие уравнения:

$$(v_A)_г = (y_A)_г; (y_A)_г \cdot P = (P_A)_г, \quad (8.2)$$

где $(v_A)_г$ - допустимая объемная доля компонента A в газовых выбросах; $(y_A)_г$ - допустимая мольная доля компонента A в выбросах; P - абсолютное парциальное давление газа; $(P_A)_г$ - допустимое давление пара компонента.

Необходимая температура газа представляет собой температуру, при которой давление пара компонента A равно величине $(P_A)_г$ на кривой давления пара. В присутствии нескольких компонентов улавливание осуществляется по компоненту, требующему наиболее низкой температуры.

8.2. Высокотемпературное обезвреживание газов

Очистка промышленных газообразных выбросов, содержащих токсичные вещества, в настоящее время является неперенным требованием во всех производствах.

Помимо механических, физико-химических и химических методов очистки газов широко применяют термические методы.

Методы сжигания вредных примесей, способных окисляться, находят все большее применение для очистки дренажных и вентиляционных выбросов. Эти методы выгодно отличаются от других (например, мокрой очистки в скрубберах) более высокой степенью очистки, отсутствием в большинстве случаев коррозионных сред и исключением сточных вод. Как правило, примеси сжигают в камерных топках с использованием газообразного или жидкого топлива. Иногда на практике представляется возможным окислять органические вещества, находящиеся в газовых выбросах, на поверхности катализатора, что дает возможность понизить температуру процесса.

Химические реакции между ингредиентами газовых выбросов, которые в обычных условиях практически незаметны, значительно ускоряются с повышением температуры. Система, содержащая токсичные вещества, может быть обезврежена посредством термообработки, если реакции, происходящие в ней, приведут к образованию менее токсичных компонентов.

Из всех *термоокислительных процессов* для термообезвреживания пригодны исключительно реакции с кислородом, поскольку при участии иных окислителей принципиально невозможно получить безвредные продукты окисления. Поэтому далее под термином "окисление" подразумевается процесс, окислителем в котором служит кислород.

Газофазный процесс осуществляют непосредственной огневой обработкой (сжиганием в пламени) газовых выбросов при температурах, превышающих температуру воспламенения горючих компонентов выбросов.

Огневой обработкой, как и термокаталитическим окислением, принципиально возможно обезвредить лишь вещества, молекулы которых не содержат каких-либо других элементов, кроме водорода H_2 , углерода C и кислорода O . Это следующие химические соединения: водород H_2 оксид

углерода CO, углеводороды C_mH_n и кислородные производные углеводородов $C_mH_nO_p$. Посредством сжигания возможно обезвреживание перечисленных веществ в газообразном, жидком и твердом состояниях, диспергированных или компактных, а посредством термokatалитического окисления - только в газообразном. Термокatalиз неприемлем и для обработки газов (паров) высокомолекулярных и высококипящих соединений, которые, плохо испаряясь с катализатора, коксуются и "отравляют" его, т.е. заполняют активную поверхность сажистыми продуктами неполного окисления.

Загрязнители, содержащие какие-либо элементы, кроме H, C и O - серу S, фосфор P, 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 CO₂ и паров воды H₂O. В дымовых газах всегда присутствуют оксид углерода CO 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.

Суть высокотемпературной очистки газов заключается в окислении обезвреживаемых компонентов кислородом. Они применимы практически для обезвреживания любых паров и газов, продукты сжигания которых менее токсичны, чем исходные вещества. Прямое сжигание используют в тех случаях, когда концентрация горючих веществ в отходящих газах не выходит за пределы воспламенения.

При обработке горючих газов для разрушения токсичных органических веществ может быть использовано дожигание, однако применение этого метода затруднено тем, что концентрация органических примесей, распределенных в большом объеме воздуха, очень низка.

Дожигание представляет собой метод очистки газов путем термического окисления углеводородных компонентов до CO₂ и H₂O. В ходе процесса дожигания другие компоненты газовой смеси, например, галоген- и серосодержащие органические соединения, также претерпевают химиче-

ские изменения и в новой форме могут эффективно удаляться или извлекаться из газовых потоков.

Для того, чтобы нагреть такие большие количества воздуха до температур, при которых проводится дожигание, расходуется очень большое количество энергии. Экономичность процесса дожигания может быть значительно повышена благодаря адсорбционному концентрированию загрязнений перед дожиганием. Обработываемые газы пропускают через слой адсорбента, а насыщенный адсорбент продувают воздухом, который затем поступает на дожигание. Такой метод позволяет повысить концентрацию загрязнителя в 40 раз.

Большое распространение для уничтожения токсичных веществ в отходящих газах получили установки факельного сжигания. К факельным установкам предъявляются высокие требования в отношении обеспечения безопасной и надежной работы в условиях пожаро- и взрывоопасности химических производств.

8.3. Термические процессы обработки 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.

8.3.1. Концентрирование растворов 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:

$$q = r + l_p. \quad (8.3)$$

Поскольку при выпаривании с кристаллизацией теплота кристаллизации $r_{кр}$, то затраты энергии на выпаривание будут

$$q^* = q - r_{кр}. \quad (8.4)$$

При выпаривании низкоконцентрированных растворов с кристаллизацией значение $l_{кр}$ мало, поэтому затраты энергии на выпаривание составят

$$q = r - r_{кр}. \quad (8.5)$$

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 Δt_3 :

$$\Delta t_3 = t_3^* - t_3. \quad (8.6)$$

Понижение температуры замерзания для разбавленных растворов неэлектролитов пропорционально концентрации раствора:

$$\Delta t_3 = k m, \quad (8.7)$$

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 специального холодильного агрегата.

Наиболее распространенными хладоагентами являются аммиак, диоксид углерода, бутан, пропан, изобутан, хладоны (CCl_2F_2 , CCl_3F , CClF_3) и их оксиды.

8.3.2. Термоокислительное обезвреживание 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 °С 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 применяют 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 целесо-

образен, 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 , K_2O , Na_2O и др.). При диссоциации хлоридов в дымовых газах содержится хлор и хлороводород. Органические соединения, содержащие серу, фосфор, галогены, могут образовывать SO_2 , SO_3 , P_2O_5 , HCl , Cl_2 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.

8.4. Термические процессы обработки отходов

8.4.1. Термическое обезвреживание 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.

На первой стадии применяют выпарные установки различных типов: поверхностные, контактные, холодильные концентраторы. На второй стадии - сушилки, печи и кристаллизаторы.

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 гидrofобному 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. Концентрированно 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.

8.4.2. Термическое кондиционирование 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°C 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 водоотдающие свойства. Осадок после тепловой обработки быстро уплотняется до влажности 92-94 %, и его объем составляет 20...30 % исходного.

Сущность *жидкофазного окисления* заключается в окислении органической части осадка кислородом воздуха при высоких температуре 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°C, на 70 % и более — 250...800°C.

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.

8.4.3. 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 ПО, 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, если $\Delta P = P_{ц*} - P_{д"}$, 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 по-

верхности 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.

8.4.4. 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 ПО, 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 или 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:

- при нем происходит более интенсивное преобразование исходного продукта;
- скорость реакций возрастает с экспоненциальным 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 имеют размер 8...18 мм. Сцепление частиц в них обеспечивают в основном капиллярные силы. Их упрочнения достигают обжигом при 1250...1300°C, что повышает прочность на сжатие до 200...500 кг/окатыш.

Глава 9. Механические процессы защиты литосферы

9.1. 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.

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°С, что ниже температуры хрупкости большинства полимерных материалов. При таком способе дробления резко возрастает степень измельчения, повышается производительность процесса, снижаются удельные энергозатраты, предотвращается окисление продукта.

Таблица 9.1

Классификация методов измельчения

Класс измельчения	Размер кусков до измельчения, мм	Размер кусков после измельчения, мм
<i>Дробление</i>		
крупное	1000	250
среднее	250	20
мелкое	20	1...5
<i>Помол</i>		
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

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 :

$$A = k_1 \Delta F, \quad (9.1)$$

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 :

$$i = d_n / d_k. \quad (9.2)$$

Работа внутренних сил упругости при отсутствии потерь равна работе внешних сил, вызвавших упругую деформацию тела:

$$A = \sigma^2 V / (2 E), \quad (9.3)$$

где σ – напряжение, возникающее при деформации; V – Объем деформированного тела; E – модуль упругости (модуль Юнга).

Работа измельчения одного куса размером D равна

$$A = k_2 D^3, \quad (9.4)$$

где k_2 – коэффициент пропорциональности.

В обобщенном виде работа, затрачиваемая на деформацию разрушаемых кусков и образование новых поверхностей, равна

$$A = \gamma \Delta V + \sigma \Delta F, \quad (9.5)$$

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 :

$$A = k_B(VS), \quad (9.6)$$

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 %):

$$E = 10 (\alpha - \nu) / \alpha (100 - \nu), \quad (9.7)$$

где α и ν – содержание нижнего класса в исходном материале и надрешетном продукте, %.

Для разделения твердых материалов в виде пульп используются *классификаторы* грубой и тонкой классификации.

Полноту разделения при классификации характеризуют коэффициентом разделения:

$$K_E = \beta - \nu, \quad (9.8)$$

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 формированию характеризуют значениями коэффициентов их гранулируемости:

$$K_1 = (\gamma/\gamma_0)P_{\text{пл}}; K_2 = \sigma/P_{\text{пл}}, \quad (9.9)$$

где γ и γ_0 – текущая и исходная плотность гранулируемого материала т/м³; σ – предел прочности гранул при сжатии, Па; $P_{\text{пл}}$ – 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 >80 МПа и с добавками связующих при давлении ≤ 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.

9.2. 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 обогащенные отсадкой под действием переменных по направлению вертикальных струй воды (воздуха); 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, 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 $H \cong 800 \dots 1600 \text{ кА/м}$), сильномагнитные – в слабых полях ($H \cong 70 \dots 160 \text{ кА/м}$).

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 воздуха 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.

Глава 10. Процессы защиты окружающей среды от энергетических воздействий

10.1. Теоретические основы защиты 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.

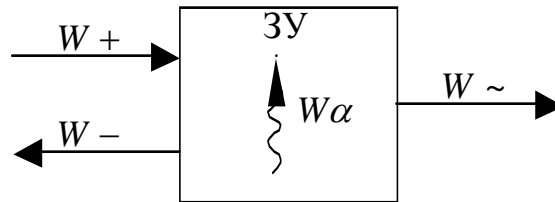


Рис. 10.1. Энергетический баланс защитного устройства

Из общего потока энергии $W+$, поступающего к ЗУ, часть $W\alpha$ 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 $W\nu$, 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 (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 $\rho \rightarrow 1$.

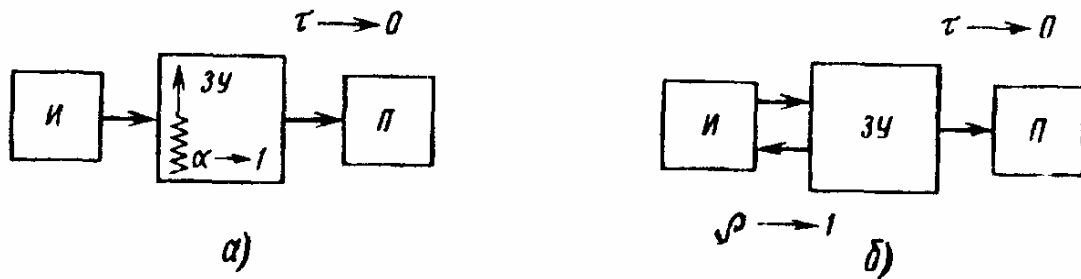


Рис. 10.2. Методы изоляции при расположении источника и приемника с разных сторон от ЗУ.

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 .

Т.к. 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 распространении колебаний наряду с коэффициентом α используют коэффициент потерь η , который характеризует количество энергии рассеянной ЗУ:

$$\eta = W_S / \omega \cdot \varepsilon = \varepsilon_S / (2\pi \cdot \varepsilon), \quad (10.2)$$

где W_S и ε_S – средние за период колебаний T мощность потерь и рассеянная за тоже время энергия; $\omega = 2\pi/T$ – круговая частота; ε – энергия, запасенная системой.

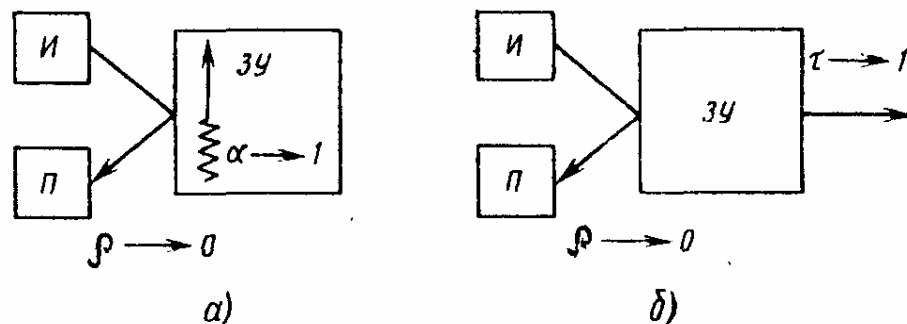


Рис. 10.3. Методы поглощения при расположении источника и приемника с одной стороны от ЗУ:
а) энергия отбирается; б) энергия пропускается

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 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 :

$$F_M = - M dv/dt, \quad (10.4)$$

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

$$F_G = Gx, \quad (10.5)$$

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

$$\eta = \omega S/G. \quad (10.7)$$

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 (вибродемпфирование)* 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 динамическим коэффициентом защиты k_X , равным отношению амплитуды смещения источника к амплитуде смещения приемника.

В общем случае энергетический коэффициент защиты можно выразить в виде

$$k_W = k_F \cdot k_X. \quad (10.10)$$

В общем случае эффективность виброизоляции

$$\varepsilon_{\text{и}} = 10 \lg k_W = 10 \lg [\eta^2 + (\omega^2/\omega_0^2 - 1)^2] - 10 \lg (1 + \eta^2). \quad (10.11)$$

Если потери в защитном устройстве отсутствуют ($\eta = 0$), то эффективность

$$\varepsilon_{\text{и}} = 20 \lg (\omega^2/\omega_0^2 - 1). \quad (10.12)$$

Шум - это беспорядочное сочетание звуков различной частоты и интенсивности (силы), возникающих при механических колебаниях в твердых, жидких и газообразных средах.

По природе возникновения шумов 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 $P_{\text{ср}}$ в данный момент, и атмосферным давлением $P_{\text{атм}}$, называется звуковым давлением:

$$P_{\text{зв}} = P_{\text{ср}} - P_{\text{атм}}. \quad (10.13)$$

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 ($\text{Вт}/\text{м}^2$)

$$I = P_{\text{зв}}^2 / z_A, \quad (10.14)$$

где z_A - акустическое сопротивление среды, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Поверхность тела, совершающая колебания, является излучателем (источником) звуковой энергии, который создают акустическое поле.

Акустическим полем называют область упругой среды, которая является средством передачи акустических волн. Акустическое поле характеризуется звуковым давлением $P_{\text{зв}}$ 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:

$$\epsilon_{\text{и}} = 10 \lg(1/\tau) = 10 \lg(W^+/W^-) = 10 \lg(I_{\text{пад}}/I_{\text{пр}}). \quad (10.24)$$

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:

$$\epsilon_{\text{и}} = 10 \lg(S_0/S), \quad (10.25)$$

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:

$$A = \alpha \cdot S \text{ [сб]}, \quad (10.26)$$

где S - площадь данного материала, м^2 .

Ослабление шума в помещении при увеличении звукопоглощения стен:

$$\Delta L = 10 \lg(A_2/A_1) = 10 \lg(\alpha_2/\alpha_1) = 10 \lg(I_{\text{погл.2}}/I_{\text{погл.1}}), \quad (10.27)$$

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. Наибольшую скорость электромагнитных волн характерна для вакуума (скорость света 300 тыс. км/с). Энергия электромагнитных полей (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.

Излучение с различной длиной волны сильно отличаются друг от друга по интенсивности и степени поглощения их веществом. Наиболее интенсивное ионизирующее излучение, особенно гамма-излучения, 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 - непревышение 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 ($< 4 \cdot 10^{-7} \dots 10^{-9}$ 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/м²). 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

$$R > 2\pi\lambda. \quad (10.31)$$

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:

$$\mathcal{E}\mathcal{E}_E = E^2 \cdot T \text{ [(В/м)}^2 \cdot \text{ч)];} \quad (10.32)$$

$$\mathcal{E}\mathcal{E}_H = H^2 \cdot T \text{ [(А/м)}^2 \cdot \text{ч)].} \quad (10.33)$$

В диапазоне частот ЭМИ РЧ 300 МГц...300 ГГц энергетическая экспозиция определяется как произведение плотности потока энергии на время воздействия на человека

$$\mathcal{E}\mathcal{E}_{\text{ппэ}} = \text{ППЭ} \cdot T \text{ [(Вт/м}^2 \cdot \text{ч)], [(мкВт/см}^2 \cdot \text{ч)].} \quad (10.34)$$

Предельно допустимые значения интенсивности ЭМИ РЧ в зависимости времени воздействия и допустимое время воздействия в зависимости от интенсивности ЭМИ определяются по формулам:

$$E_{\text{пду}} = (\mathcal{E}\mathcal{E}_E / T)^{1/2}; \quad (10.35) \quad T_E = \mathcal{E}\mathcal{E}_E / E^2; \quad (10.36)$$

$$H_{\text{пду}} = (\mathcal{E}\mathcal{E}_H / T)^{1/2}; \quad (10.37) \quad T_H = \mathcal{E}\mathcal{E}_H / H^2; \quad (10.38)$$

$$\text{ППЭ}_{\text{пду}} = \mathcal{E}\mathcal{E}_{\text{ппэ}} / T; \quad (10.39) \quad T_{\text{ппэ}} = \mathcal{E}\mathcal{E}_{\text{ппэ}} / \text{ППЭ}. \quad (10.40)$$

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:

$$\sum_{i=1}^n (E_i^2 \cdot T_i) \leq \mathcal{E}\mathcal{E}_{E \text{ пду}}; \quad \sum_{i=1}^n (E_i^2)^{1/2} \leq E. \quad (10.41)$$

$$\sum_{i=1}^n (H_i^2 \cdot T_i) \leq \mathcal{E}\mathcal{E}_{H \text{ пду}}; \quad \sum_{i=1}^n (H_i^2)^{1/2} \leq H. \quad (10.42)$$

$$\sum_{i=1}^n (\text{ППЭ}_i \cdot T_i) \leq \text{ЭЭ}_{\text{ппэ.пду}}; \quad \sum_{i=1}^n \text{ППЭ}_i \leq \text{ППЭ}_{\text{пду}}. \quad (10.43)$$

При одновременном облучении от нескольких источников ЭМИ, для которых установлены разные ПДУ, должны соблюдаться следующие условия:

$$\sum_{i=1}^n (E_i / E_{i \text{ пду}})^2 + \sum_{i=1}^n (H_i / H_{i \text{ пду}})^2 + \sum_{i=1}^n (\text{ППЭ}_i / \text{ППЭ}_{i \text{ пду}}) \leq 1; \quad (10.44)$$

$$\sum_{i=1}^n (\mathcal{E}\mathcal{E}_i / \mathcal{E}\mathcal{E}_{\text{пду}}) \leq 1. \quad (10.45)$$

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 (сели-тебной) 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:

$$\mathcal{E} = 20 \lg (\text{ППЭ}_{\text{пад}} / \text{ППЭ}_{\text{втр}}), \quad (10.46)$$

где $\text{ППЭ}_{\text{пад}}$ и $\text{ППЭ}_{\text{втр}}$ – соответственно плотность потока энергии на внешней и внутренней поверхностях конструкции.

Заключение

Исторически сложилось так, что, преследуя определенные цели: добычу ресурсов, изготовление продуктов, прокладки дорог - люди старались выполнить только конкретную задачу. Просто не думали об экологических последствиях, оказываемых при этом побочных воздействиях на окружающую среду. Такой подход годился для производства создаваемых человеком материальных благ. И пока народонаселение и масштабы производства были малы по сравнению с размерами Земли, экологические последствия воспринимались как приемлемый компромисс.

Загрязнения окружающей среды является серьезной проблемой для всех стран мира. По мере роста народонаселения и масштабов производства экологические последствия становятся все более серьезными и распространенными, а нетронутые природные пространства непрерывно сокращаются. Стало ясно, что снижение качества окружающей среды уже нельзя считать приемлемым компромиссом.

Экологические проблемы настолько обострились, что без их учета нельзя не только решать политические и экономические задачи, но и получить представление о тенденциях социального развития человечества. Все это не может не оказывать отрицательного воздействия на здоровье человека.

Инженерная защита окружающей среды является одним из направлений экологической безопасности, направленной на повышение качества жизни. Технократический подход не является универсальным решением экологических проблем, но позволяет существенно сократить деградацию окружающей среды на урбанизированных территориях.

Дальнейшее развитие инженерной защиты окружающей среды находится в направлении совершенствования основных технологий производства и минимизации их воздействия на окружающую среду, что потребует дальнейшего развития и повышения качества технических природоохранных методов и средств. Это, в свою очередь, ставит задачи углубления теоретических основ техники и технологии защиты окружающей среды.

Литература

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. - Л.: Химия, 1974.
2. Лотош В.Е. Экология природопользования. - Екатеринбург, Изд-во УГЭУ, 2000.
3. Лотош В.Е. Технологии основных производств в природопользовании. - Екатеринбург, Изд-во УГЭУ, 1999.
4. Панин В.Ф., Сечин А.И., Федосова В.Д. Экология для инженера. /Под редакцией В.Ф.Панина. – М.: Издательский дом «Ноосфера», 2001.
5. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. - М.: Химия, 1973.
6. Стабников В.Н., Баранцев В.И. Процессы и аппараты пищевых производств. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1983.
7. Рамм В.М. Абсорбция газов. – М.: Химия, 1976.
8. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1987.
9. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. – М.: Химия, 1989.
10. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности (Основы энвайронменталистики). - Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000.
11. Безопасность жизнедеятельности. /Под ред. С.В.Белова. - М.: Высшая школа, 1999.
12. Безопасность жизнедеятельности. Безопасность технологических процессов и производств (Охрана труда). П.П.Кукин, и др. – М.: Высшая школа, 1999.
13. Охрана окружающей среды. /Под ред. С.В.Белова. - М.: Высшая школа, 1991.
14. Штокман Е.А. Очистка воздуха. - М.: Изд-во АСВ, 1999.
15. Систер В.Г., Муштаев В.И., Тимонин А.С. Экология и техника сушки дисперсных материалов. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 1999.
16. Зиганшин М.Г., Колесник А.А., Посохин В.Н. Проектирование аппаратов пылегазоочистки. – М.: «Экопресс – 3М», 1998.
17. Защита атмосферы от промышленных загрязнений. В 2-х ч. Ч.1: /Под ред. Калверта С., Инглунда Г.М. - М.: Металлургия, 1988.
18. Очистка производственных сточных вод. /Под ред. С.В.Яковлева. – М.: Стройиздат, 1985.
19. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. – М.: Стройиздат, 1990.
20. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд. – М.: Химия, 1984.

21. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. - М.: Химия, 1986.
22. Жуков А.И., Монгайт К.Л., Родзиллер И.Л. Методы очистки производственных сточных вод. М. -: Стройиздат, 1977.
23. Аверкин А.Г. Аппараты для физико-химической очистки воздуха. Учеб. пособие. В 2-х частях. Ч.1. Абсорберы. Пенза: ПГАСА, 2000.
24. Аверкин А.Г. Аппараты для физико-химической очистки воздуха. Учеб. пособие. В 2-х частях. Ч.2 Адсорберы. Пенза: ПГАСА, 1999.