

промисловість України. – 2011. – № 3. – С. 20–24. **7.** Лазненко Д. О. Дослідження масовіддачі в газовій фазі при роботі відцентрового масообмінного апарату [Електронний ресурс] / Д. О. Лазненко, С. В. Сидоренко // Наукові доповіді Національного університету біоресурсів і природокористування України. – 2010. – № 2(18). – Режим доступу до журн.: <http://www.nbu.gov.ua/e-journals/Nd/2010-2/10ldomta.pdf>. **8.** Packing characteristics for mass transfer in a rotating packed bed / Y. S. Chen, F. Y. Lin, C. C. Lin [and oth.] // Industrial Engineering and Chemistry Research – 2006. – № 45 (20). – P. 6846–6853. **9.** Process intensification in a trickle-bed reactor: experimental studies / S. K. Dhiman, Vishal Verma, D. P. Rao [and oth.] // AIChE Journal – 2005. – Vol. 51, № 12. – P. 3186–3192. **10.** Chandra A. Characteristics of flow in a rotating packed bed (HIGEE) with split packing / A. Chandra, P. S. Goswami, D. P. Rao // Industrial Engineering and Chemistry Research – 2005. – № 44. – P. 4051–4060. **11.** Рамм В. М. Абсорбция газов / В. М. Рамм. – [2-е изд. перераб. и доп.]. – М. : Химия, 1976. – 658 с.

Поступила в редколлегию 27.01.2012

УДК 628

В. А. ЮРЧЕНКО, докт.техн.наук., проф., ХНАДУ, Харьков

А. Ю. БАХАРЕВА, канд.техн.наук, ст. преп., НТУ «ХПИ», Харьков

ДВУХСЕКЦИОННЫЙ БИОРЕАКТОР С ОМЫВАЕМЫМ СЛОЕМ ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕТОКСИКАЦИИ МЕТАНА И СОПУТСТВУЮЩИХ ЕМУ ВЕЩЕСТВ (H_2S , SO_2 И NH_3) В ГАЗООБРАЗНЫХ ВЫБРОСАХ ИЗ КАНАЛИЗАЦИОННЫХ СЕТЕЙ Г. ХАРЬКОВА И ЕГО ЭКСПЛУАТАЦИЯ

Разработано технологическое предложение по биотехнологической детоксикации метана в газообразных выбросах из канализационных сетей в биореакторе с омываемым слоем.

Розроблено технологічну пропозицію з біотехнологічної детоксикації метану в газоподібних викидах з каналізаційних мереж у біореакторі з шаром, що омивається.

Technological proposition of biotechnological detoxication of methane in gasiform throw outs of sewerage networks in bioreactor with washing layer has been developed.

Проведенные экспериментальные исследования показали принципиальную возможность создания эффективной двухсекционной промышленной установки для биотехнологической детоксикации метана и сопутствующих ему веществ (H_2S , SO_2 и NH_3) в газообразных выбросах из канализационных сетей г. Харькова[1].

Для последовательной детоксикации CH_4 , H_2S , SO_2 и NH_3 в газообразных выбросах следует использовать биотехнологическую установку, высота которой позволяет пространственно разделить микробиоценозы, окисляющие H_2S , SO_2 и NH_3 (в которых доминируют тиобациллы и нитрифицирующие бактерии) и окисляющие CH_4 (в которых доминируют метанотрофы). Фактически такая установка будет включать два биореактора: один – для окисления хорошо растворяющихся в воде газообразных соединений (H_2S , SO_2 и NH_3), второй – для окисления плохо растворяющегося в воде метана, то есть будет являться двухсекционной. Рабочий объем такой установки будет составлять 4,044 м³ (для объема газообразных выбросов 10 м³/ч) и 18,22 м³ (для объема газообразных

выбросов $50 \text{ м}^3/\text{ч}$); с учетом того, что максимальные концентрации H_2S , SO_2 и NH_3 и CH_4 фиксируются в 30 % проб, объем составит $1,2 \text{ м}^3$ и $5,4 \text{ м}^3$ – соответственно для $10 \text{ м}^3/\text{ч}$ и $50 \text{ м}^3/\text{ч}$ газообразных выбросов из канализационных сетей г. Харькова. В каждой секции биореактора для повышения скорости процессов окисления используется загрузка из лавсановых ершей, масса которой была рассчитана для каждой секции, на которой иммобилизован специализированный микробиоценоз[1]. Установка подобного принципа (с двумя биореакторами) была использована [2] для очистки дымовых газов. Однако, установка для детоксикации CH_4 , H_2S , SO_2 и NH_3 в газообразных выбросах из канализационных сетей, по нашему мнению, должна иметь ряд существенных отличий (рис.). В стандартных биореакторах с полимерной насадкой,

применяемых в ФРГ для очистки воздуха на объектах интенсивного животноводства [3], потребление воды составляет $48 \text{ м}^3/\text{сут}$, а удельный расход воды в сутки составляет

$$0,032 \frac{\text{м}^3 \text{ воды}}{\text{м}^3 \text{ газа} \cdot \text{сут}}, \quad \text{при}$$

объеме установки $1,5 \text{ м}^3$. Можно предположить какое потребление и расход воды в сутки будет в предлагаемом разработанном биореакторе с полимерной загрузкой из лавсановых ершей для детоксикации CH_4 , H_2S , SO_2 и NH_3 в газообразных выбросах из канализационных сетей г. Харькова. Зная потребление и расход воды для биореактора, объемом $1,5 \text{ м}^3$, можно рассчитать какой расход и потребление воды будет в биореакторах другого объема.

Но концентрация CH_4 ,

H_2S , SO_2 и NH_3 в газообразных выбросах из канализационных сетей на 1-2 порядка ниже концентраций аналогичных соединений в газообразных выбросах из объектов животноводства [3]. Поэтому расход воды в установке для

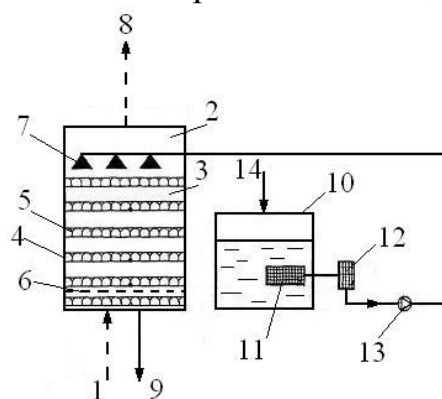


Рис. Схема двухсекционного биореактора с оmyваемым слоем для детоксикации метана и сопутствующих ему соединений в газообразных выбросах из канализационных сетей: 1 – газообразные выбросы из канализационных сетей, содержащие CH_4 , H_2S , SO_2 и NH_3 ; 2 – верхняя (вторая) секция двухсекционного биореактора; 3 – двухсекционный биореактор с оmyваемым слоем; 4 – нижняя (первая) секция двухсекционного биореактора; 5 – загрузка из лавсановых ершей, на которых иммобилизован специализированный микробиоценоз: в первой секции – тиобациллы и нитрифицирующие бактерии, во второй – метанотрофы; 6 – условная граница между зоной окисления H_2S , SO_2 и зоной окисления CH_4 , то есть граница между первой и второй секциями биореактора; 7 – форсунки для подачи питательной среды; 8 – очищенный газ; 9 – сливная вода; 10 – бак, куда поступает питательная среда; 11 – грубый фильтр; 12 – тонкий фильтр; 13 – насос; 14 – питательная среда

биотехнологической очистки газообразных выбросах можно рассчитать с учетом понижающего коэффициента 0,02.

Для установки объемом $4,04 \text{ м}^3$ (объем выбросов $10 \text{ м}^3/\text{ч}$) расход воды ($P_{в1}$) составит $P_{в1} = 4,04 \cdot 0,02 \cdot 48 / 1,5 = 2,59 \text{ м}^3/\text{сут}$.

Для установки объемом $18,22 \text{ м}^3$ (объем выбросов $50 \text{ м}^3/\text{ч}$) расход воды ($P_{в2}$) составит:

$$P_{в2} = \frac{18,22 \cdot 48 \cdot 0,02}{1,5} = 12,95 \text{ м}^3/\text{сут}.$$

Однако с учетом того, что газообразные выбросы из канализационных сетей имеют высокую влажность, расход воды на орошение в биореакторах можно снизить в 2 раза, то есть $P_{в1} = 1,3 \text{ м}^3/\text{сут}$; $P_{в2} = 6,48 \text{ м}^3/\text{сут}$.

Двухсекционный биореактор с омываемым слоем должен иметь цилиндрическую форму и его объем увеличивается за счет высоты, а не диаметра. Объем цилиндра определяется, исходя из следующего уравнения:

$$V_{\text{б}} = \pi r_{\text{б}}^2 H_{\text{б}}. \quad (1)$$

Из формулы (1) мы можем, зная рабочий объем установки, рассчитать рабочую высоту установки. Таким образом:

$$V'_{\text{б}} = 4,04 \text{ м}^3 - \text{принимаем } d'_{\text{б}} \text{ (диаметр установки)} = 1,5 \text{ м}; r'_{\text{б}} = \frac{1,5}{2} = 0,75 \text{ м}.$$

$$V''_{\text{б}} = 1,2 \text{ м}^3 \text{ (30\%)} - \text{принимаем } d''_{\text{б}} = 1 \text{ м}; r''_{\text{б}} = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ м}.$$

$$H'_{\text{б}} = \frac{V'_{\text{б}}}{\pi r_{\text{б}}'^2} = \frac{4,044}{3,14 \cdot (0,75)^2} = 2,29 \text{ м}.$$

$$H''_{\text{б}} = \frac{V''_{\text{б}}}{\pi r_{\text{б}}''^2} = \frac{1,2}{3,14 \cdot (0,5)^2} = 1,52 \text{ м}.$$

$$V_{\text{б3}} = 18,22 \text{ м}^3 - \text{принимаем } d_{\text{б3}} = 2 \text{ м}; r_{\text{б3}} = \frac{2}{2} = 1 \text{ м}.$$

$$V_{\text{б4}} = 5,4 \text{ м}^3 \text{ (30\%)} - \text{принимаем } d_{\text{б4}} = 1,5 \text{ м}; r_{\text{б4}} = \frac{1,5}{2} = 0,75 \text{ м}.$$

$$H_{\text{б3}} = \frac{V_{\text{б3}}}{\pi r_{\text{б3}}^2} = \frac{18,22}{3,14 \cdot (1)^2} = 5,8 \text{ м}.$$

$$H_{\text{б4}} = \frac{V_{\text{б4}}}{\pi r_{\text{б4}}^2} = \frac{5,4}{3,14 \cdot (0,75)^2} = 3 \text{ м}.$$

Двухсекционный биореактор с омываемым слоем (3) для биотехнологической детоксикации CH_4 , H_2S , SO_2 и NH_3 в газообразных выбросах из канализационных сетей должен располагаться над шахтой канализационного коллектора. Газообразные выбросы, содержащие CH_4 , H_2S , SO_2 и NH_3 (1), по вытяжной трубе шахтного колодца поступают в нижнюю (первую) секцию (4) двухсекционного биореактора, где в водной пленке, образовавшейся на загрузке из лавсановых ершей (5), растворяются H_2S , SO_2 и NH_3 . В этой секции

восстановленные соединения серы и азота окисляются автотрофным микробиоценозом (тиобациллы и нитрифицирующие бактерии), иммобилизованном на лавсановых ершах в первой секции (4), до SO_4^{2-} (H_2SO_4) и NO_3^- (HNO_3). Плохо растворимый в воде CH_4 , минуя первую секцию (4) двухсекционного биореактора, поступает во вторую (верхнюю) секцию (2) биореактора, где окисляется иммобилизованным на лавсановых ершах (5) гетеротрофным микробиоценозом (метанотрофы). Очищенный газ, в котором концентрации CH_4 , H_2S , SO_2 и NH_3 не превышают допустимые нормы ПДК_{р.з.} (8), выходит через патрубок, расположенный вверху биореактора.

Питательная среда (14) заливается в бак (10), откуда, пройдя через грубый (11) и тонкий (12) фильтры и смешавшись с водой, которая поступила из установки, с помощью насоса (13) подается на орошение посредством форсунок (7), которые находятся в верхней (второй) секции (2) биореактора, то есть питательная среда (14) циркулирует. В нижнюю (первую) секцию (4) биореактора специально питательную среду не подают. Водная пленка на загрузке (5) создается самими выбросами (1), имеющими высокую влажность, а также водной средой, омывающей загрузку (5) верхней (второй) секции (2) биореактора. Необходимые для автотрофных процессов биогенные элементы (в минеральных соединениях) поступают в нижнюю (первую) секцию (4) биореактора из верхней (второй) секции (2) биореактора с омывающей средой. Кроме того, азот и сера поступают с газообразными выбросами (1).

В водную среду для орошения необходимо вводить карбонат (бикарбонат натрия или карбонат кальция для стабилизации pH среды, поскольку окисление восстановленных серо- и азотсодержащих соединений до сильных неорганических кислот (H_2SO_4 и HNO_3) приводит к сильному подкислению водной пленки (хотя частично нейтрализуются HCO_3^- – продуктом окисления CH_4). Лавсановые ерши (5), которые служат загрузкой в двухсекционном биореакторе (3) с омываемым слоем, являются устойчивыми к высоким (до 10%) концентрациям H_2SO_4 и HNO_3 . Расчет по уравнению химических реакций, а также опыт эксплуатации установок биохимической нитрификации [4-6], свидетельствует, что расход карбонатов/биокарбонатов составляет: 0,12 мг-экв. на 1 мг N- NH_3 , 0,24 мг-экв. на 1 мг S- H_2S , то есть 0,24 мг-экв. на 1 мг серы, а так как у нас еще есть SO_2 , то, соответственно, 0,48 мг-экв. на 1 мг серы от H_2S и SO_2 . Ориентируясь на максимальные концентрации H_2S и SO_2 и NH_3 в газообразных выбросах (1) и объемы выбросов из канализационных сетей г. Харькова, концентрации HCO_3^- , вводимого в составе водной среды в течение суток, должны составлять:

Для H_2S и SO_2 : Максимальная концентрация $\text{H}_2\text{S}+\text{SO}_2$ в газообразных выбросах из канализационных сетей г. Харькова составляет $0,06 + 0,03 = 0,09$ г/м³. Таким образом:

$$x_1 = \frac{0,09 \cdot 0,48}{1} = 0,0432 \text{ г – экв. } \text{HCO}_3^- \text{ на м}^3 \text{ выбросов.}$$

В сутки объем выбросов по I варианту составляет $10 \cdot 24 = 240 \text{ м}^3$. Расход НСО_3^- в сутки составляет $0,0432 \cdot 240 = 10,4 \text{ г}$ – экв.

С учетом того, что максимальные концентрации фиксируются в 30% проб газообразных выбросов, в сутки расход НСО_3^- составит $10,4 \cdot 0,3 = 3,1 \text{ г}$ – экв.

Максимальная концентрация NH_3 в газообразных выбросах из канализационных сетей г. Харькова составляет $0,005 \text{ г/м}^3$: $x_1 = 0,005 \cdot 0,12/1 = 0,0006 \text{ г-экв. НСО}_3^-$ на 1 м^3 газообразных выбросов. В сутки расход НСО_3^- составит $0,0006 \cdot 240 = 0,144 \text{ г-экв.}$ С учетом понижающего коэффициента расход НСО_3^- на нейтрализацию продуктов окисления NH_3 составит $0,144 \cdot 0,3 = 0,04 \text{ г-экв.}$

Таким образом, общая концентрация НСО_3^- , вводимого в состав водной среды в течение суток для $240 \text{ м}^3/\text{сут}$ газообразного выброса, должна составлять: $10,64 \text{ г-экв. НСО}_3^-$, с учетом понижающего коэффициента $0,3$ – $3,2 \text{ г-экв. НСО}_3^-$. При объеме газообразных выбросов $50 \text{ м}^3/\text{ч}$, за сутки объем выброса равен 1200 м^3 . В сутки расход НСО_3^- на нейтрализацию продуктов окисления H_2S и SO_2 составит: $0,0432 \cdot 1200 = 51,84 \text{ г}$ – экв. (с учетом понижающего коэффициента $0,3$ – $15,55 \text{ г-экв.}$). В сутки расход НСО_3^- на нейтрализацию продуктов окисления NH_3 составит: $0,0006 \cdot 1200 = 0,72 \text{ г-экв}$ (с учетом понижающего коэффициента $0,3$ – $0,2 \text{ г-экв.}$).

Таким образом, общая концентрация НСО_3^- , вводимого в состав водной среды в течение суток для $1200 \text{ м}^3/\text{сут}$ газообразного выброса должна составлять: $52,42 \text{ г-экв. НСО}_3^-$ (с учетом понижающего коэффициента $0,3$ – $15,72 \text{ г-экв.}$)

Регенерацию загрузки (5), на которой иммобилизованы микробиоценозы, по опыту эксплуатации установок нитрификации необходимо выполнять 1 раз в 3 месяца. По опыту эксплуатации лабораторной установки можно отметить, что концентрация биомассы, иммобилизованной на ершах (5), как в первой (нижней) (4) секции, так и в верхней (второй) (2) секции биореактора невысокая ($0,6 - 1,0 \text{ г/дм}^3 = 0,6 - 1,0 \text{ кг/м}^3$). Отмершая биомасса частично минерализуется в иммобилизованном слое, а частично выносится из биореактора и поступает в канализационную сеть. Вынос биомассы не превышает $20-30 \text{ г/дм}^3 = 0,02-0,03 \text{ кг/м}^3$, то есть не превышает концентрацию взвешенных веществ, допустимую для сброса в сети водоотведения [7]. При регенерации удаляется до 50% иммобилизованной биомассы. Промывные воды регенерации можно отводить в канализацию, поскольку по своему химическому составу они соответствуют требованиям ПДС, либо осуществлять регенерацию в отдельной емкости. Для этого загрузку (5), на которой иммобилизованы микробиоценозы, необходимо компоновать в кассеты, заменяемые при регенерации.

Список литературы: 1. Бахарева А.Ю. Экологически безопасные методы очистки газообразных промышленных выбросов от формальдегида и метана: Дис... канд. техн. наук: 21.06.01 / Бахарева Анна Юрьевна. – Х., 2009. – 210 с. 2. Куликов Н.И. Установка для

исследования процессов биохимической очистки промышленных газовых выбросов / Н.И. Куликов, А.А. Эннан, В. В. Костик, М.Г. Бельдид // Хімія та технологія води. – К.: Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – 1995. – № 6 – С. 621-624. 3. *Уткин И.Б.* Биологические методы очистки воздуха / И.Б. Уткин, М.М. Якимов, Е.И. Козляк, И.С. Рогожин // Прикладная биохимия и микробиология. – М.: Институт биохимии им. А.Н. Баха АН СССР. – 1989. – Том 25. – С. 723-731. 4. *Юрченко В.А.* Оптимизация процесса очистки аммонийсодержащих сточных вод закрепленными на стекловолокне нитрифицирующими микроорганизмами / В.А. Юрченко, Л.П. Истомина, И.В. Зинченко, Е.В. Хрыпова // Хімія та технологія води. – К.: Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського АН УРСР. – 1989. – Том 11. – № 5. – С. 460-463. 5. *Юрченко В.А.* Экология микроорганизмов, участвующих в циклах серы и азота в водной фазе сооружений водоотведения / В.А. Юрченко // Коммунальное хозяйство городов. – К.: Техніка. – 2000. – Вып. 22. – С. 128-131. 6. *Юрченко В.А.* Оптимизация очистки сточных вод химических производств методом нитри-, денитрификации / В.А. Юрченко, Л.П. Истомина, З.А. Баранова, С.Т. Онилов // Тезисы докладов научно-технической конференции «Экология химических производств», 10-15 июня 1990г., Северодонецк. – Черкассы: ОНИИТЭХИМ, 1990. – С. 66-67. 7. Приймання стічних вод підприємств у міську систему каналізації: Інформаційно-аналітичний збірник (спецвипуск) / Державний комітет України з питань житлово-комунального господарства. – К., 2002. – 76 с.

Поступила в редколлегию 27.01.2012

УДК 666.611; 666.3-131.9; 541.1

Е.Ю. ФЕДОРЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХП», Харків

ТЕОРЕТИЧНІ ПРИНЦИПИ ОТРИМАННЯ ЩІЛЬНОСПЕЧЕНОЇ КЕРАМІКИ ЗА УМОВ ЕНЕРГООЩАДНОЇ ТЕРМООБРОБКИ

Обґрунтовано спосіб проектування оксидних композицій для отримання щільноспеченої кераміки різного функціонального призначення за умов енергозощадних режимів термообробки

Ключові слова: фізико-хімічний аналіз, системи оксидів, проектування складів мас

Обоснован способ проектирования оксидных композиций для получения плотноспеченной керамики разного функционального назначения в условиях энергосберегающих режимов термообработки

Ключевые слова: физико-химический анализ, системы оксидов, проектирование составов масс

The method of oxide compositions planning for the receipt of different setting hard sintered ceramic in the conditions of the energysaving heat treatment is grounded

Keywords: physical-chemical analysis, oxides systems, planning of masses compositions

1. Постановка проблеми та аналіз попередніх досліджень

Підвищення рівня фізико-механічних і хімічних властивостей кераміки істотно розширить сферу її застосування і забезпечить створення нових функціональних керамічних матеріалів. При цьому неодмінною умовою успішного функціонування вітчизняних підприємств керамічної галузі, яка є однією з найенергоємніших, є підвищення енергоефективності існуючих та впровадження нових енергозберігаючих технологій. Реалізація резервів енергозощадження в технології кераміки передбачає істотне зниження температури та скорочення циклу термообробки, перехід на однократний випал та заміна фритованих полив сирими.

Використання композицій, які при заданих температурах утворюють значну