

*I.V. Volf, A.N. Nikolaev, E.V. Rugen, I.V. Nilova*

## **Sediments Processing into Adsorbents for Adsorption-coagulation-biological Treatment of Wastewater**

The sulfonation mode of the aluminum-containing sediments is developed, providing obtaining the adsorbents and regenerating coagulating agents for the adsorption-coagulation-biological treatment of wastewater.

УДК 543.272.32

*Л.Н. Григорьев, Е.А. Есина, Т.И. Буренина*

Григорьев Лев Николаевич родился в 1941 г., окончил в 1965 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, кандидат технических наук, доцент кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 126 научных трудов в области химической очистки выбросов в атмосферу и утилизации промышленных отходов.



Буренина Татьяна Ивановна родилась в 1951 г., окончила в 1973 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, старший преподаватель кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 35 научных трудов в области химической очистки газовых выбросов в атмосферу и утилизации промышленных отходов.



## **СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СПОСОБОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ПРИ АНАЛИЗЕ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ**

Приведены результаты исследований кинетики хемосорбции диоксида азота раствором иодида калия, а также динамики и статистики адсорбции  $\text{NO}_2$  на лигнинном активном угле; показаны преимущества адсорбционного метода концентрирования  $\text{NO}_2$  из выбросов в атмосферу; предложено уравнение для расчета основных параметров адсорбционного метода отбора проб газов, загрязненных оксидами азота.

Для газообразных выбросов целлюлозно-бумажных предприятий наиболее характерными загрязняющими веществами (ЗВ) являются диоксид серы, сероводород и метилсернистые соединения. В связи с повышением

требований к качеству очистки выбросов в последние годы к контролируемым ЗВ были отнесены также и оксиды азота ( $\text{NO}_x$ ), образующиеся, в основном, при сжигании энергетического топлива и черного шелока.

В соответствии с нормативными требованиями применяемые методики определения концентраций ЗВ [11, 12, 14] должны обеспечивать погрешность не более 8 ... 25 % (в зависимости от назначения) и степень отбора (концентрирования) ЗВ из газового потока не менее 95 %. При этом стадия отбора проб вносит, как правило, наибольший вклад в общую погрешность определения концентрации ЗВ. Однако в литературе изучению этой стадии уделяется недостаточное внимание.

В задачу данной работы входило изучение влияния условий контакта  $\text{NO}_x$ -содержащих газов с жидким или твердым сорбентом с целью выбора наиболее эффективного способа анализа газов.

Для определения концентрации  $\text{NO}_x$  в отечественной практике наиболее часто используют способ, включающий пропускание их через окислительный порошок (для окисления монооксида азота  $\text{NO}$  в диоксид азота  $\text{NO}_2$ ) и поглотительные сосуды (абсорберы), заполненные раствором иодида калия, с последующим добавлением к раствору реактива Грисса–Илосвая и фотометрическим измерением интенсивности образующейся окраски [8].

Имеющиеся сведения о механизме абсорбции  $\text{NO}_2$  немногочисленны и противоречивы. В частности, в [9] отмечается, что  $\text{NO}_2$ , поглотившийся раствором иодида калия, восстанавливается до  $\text{NO}$ , который мгновенно окисляется до  $\text{NO}_2$ . С другой стороны, в [16] показано, что окисления нитрит-ионов при поглощении малых количеств  $\text{NO}_2$  не наблюдается; в этой же работе отмечается, что растворенный  $\text{NO}_2$  полностью реагирует с иодидом калия. Однако данные, подтверждающие полноту протекания процесса не приведены.

Процесс окисления  $\text{NO}$ , имеющий место при пропускании потока газа через слой окислительного порошка, в данной работе не рассмотрен, так как ранее [7] нами было показано, что при окислении  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$  имеет место адсорбция и хемосорбция последнего на поверхности окислительного порошка, что обуславливает заниженные результаты анализа. С учетом этого предложены условия окисления  $\text{NO}$ , обеспечивающие снижение погрешности определения.

В данной работе сопоставлены два способа поглощения  $\text{NO}_x$  из газов: раствором  $\text{KI}$  и активным углем.

Изучение абсорбции  $\text{NO}_2$  проводили на типовой проточной установке, включающей моностаг, колонку с алонжем и хлоридом кальция для обеспыливания и сушки воздуха, стандартный барботажный абсорбер с пористой пластинкой (ПП), заполненный 8 %-м раствором иодида калия (объем 6 мл), калиброванный реометр и тягодутьевое устройство. Диоксид азота получали по прописи [4]; газоздушную смесь (ГВС) готовили путем ввода чистого  $\text{NO}_2$  в предварительно вакуумированный до остаточного давления (7,0 Па) баллон, в который затем нагнетали компрессором воздух до давления  $4 \cdot 10^5$  Па. После выдержки в течение 1 ч в ГВС из баллона опре-

деляли концентрацию  $\text{NO}_2$  путем абсорбции его непосредственно реактивом Грисса–Иловая [15] в трех последовательно расположенных абсорберах с ПП при объемной скорости отбора 0,15 л/мин. Отбор прекращали при появлении окраски в третьем абсорбере. Растворы фотометрировали на спектрофотометре СФ-46.

Расхождение результатов (расчетных и полученных в ходе анализа  $\text{NO}_2$  в исходной ГВС) не превышало 5,86 %. В опытах изменяли концентрацию диоксида азота  $C$ , объемную скорость подачи газовой смеси  $Q$  и число абсорберов  $n$ ; при этом увеличение числа абсорберов на единицу соответствовало повышению объема поглотительного раствора на 6 мл. Продолжительность отбора проб составляла 5 мин. Концентрацию  $\text{NO}_2$  определяли в потоке ГВС на входе и выходе из абсорберов. Влияние сопутствующих ЗВ, характерных для промышленных выбросов, на данном этапе исследований не изучалось.

Влияние объема абсорбента  $V$  (или числа абсорберов) и объемной скорости ГВС на эффективность абсорбции  $\text{NO}_2$  (степень адсорбции –  $C_a$ ; степень окисления  $\text{NO}$  –  $C_o$ ) показано на рис. 1. Данные рис. 1 позволили определить коэффициент массопередачи ( $K_v = 0,545 \text{ с}^{-1}$ ) и рассчитать с использованием теории обновления поверхности и уравнения аддитивности фазовых сопротивлений [10] коэффициенты массоотдачи в газовой ( $\beta_g = 95,14 \text{ с}^{-1}$ ) и жидкой ( $\beta_{ж} = 0,43 \text{ с}^{-1}$ ) фазах, а также коэффициент ускорения ( $\gamma = 3,07$ ) массоотдачи в жидкой фазе за счет химической реакции.

Полученные значения коэффициентов свидетельствуют о том, что при сорбции  $\text{NO}_2$  раствором КJ основное сопротивление процессу массопереноса сосредоточено в жидкой фазе. В этом отношении применение абсорберов барботажного типа при отборе проб газов, содержащих  $\text{NO}_2$ , является вполне оправданным. Из сравнения кривых 2–5 (рис. 1) следует, что при абсорбции  $\text{NO}_2$ , как и в случае других газов [13], абсорбер с ПП является наиболее эффективным из известных типовых конструкций барботажных абсорберов.

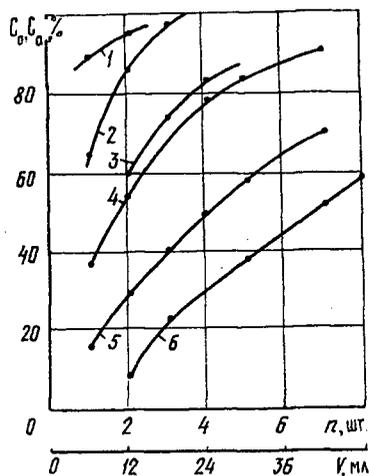
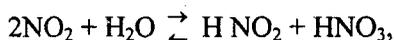


Рис. 1. Влияние гидродинамических факторов на эффективность хемосорбции  $\text{NO}_2$  в абсорбере с ПП (1, 2, 4, 6) и абсорбере Зайцева (3, 5): 1 –  $Q = 0,1 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$ ; 2, 3 – 0,2; 4, 5, 6 –  $0,5 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$

Невысокие значения коэффициента ускорения свидетельствуют о том, что реакция, вследствие которой свободно-растворенный  $\text{NO}_2$  переходит в связанное состояние, протекает, в основном, в объеме жидкости [1]. Повышение эффективности хемосорбции  $\text{NO}_2$  при уменьшении объемной скорости ГВС можно отнести за счет того, что сопротивление в жидкой фазе лимитируется химической реакцией. Вероятнее всего такой реакцией является



для которой константа скорости прямой реакции имеет достаточно низкое значение –  $3,8 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [5, 13].

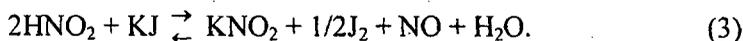
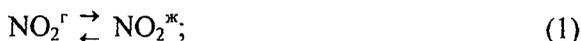
Из рис. 1 следует, что объемная скорость ГВС существенно влияет на эффективность поглощения  $\text{NO}_2$  8 %-м раствором КJ. При этом значение эффективности поглощения 95 % достигается при обычно рекомендуемой скорости 0,2 л/мин (кривые 2–4) только при использовании 3 абсорберов. Следовательно, известные условия отбора ГВС, предусматривающие использование 1-2 абсорберов, не обеспечивают нормативную эффективность поглощения и обуславливают получение заниженных результатов. Применение 1-2 абсорберов при отборе ГВС возможно только при снижении объемной скорости до 0,1 л/мин или увеличении объема поглотительного раствора в абсорберах. Влияния концентрации  $\text{NO}_2$  в ГВС (в диапазоне 0,01 ... 0,12 г·м<sup>-3</sup>) на эффективность его поглощения нами замечено не было. Расчет эффективности  $\eta$  поглощения  $\text{NO}_2$ , достигаемой при заданных условиях, может быть выполнен по формуле

$$\eta = 1 - 10^{-VK_f / 2,3Q},$$

где  $Q$  – объемная скорость ГВС, мл/с;

$V$  – объем абсорбента, мл.

С учетом полученных данных, а также результатов расчета и сравнения величин изобарно-изотермического потенциала возможных реакций взаимодействия иодида калия с азотистой кислотой представляется возможной следующая схема хемосорбции  $\text{NO}_2$ :



Предложенная схема позволяет выявить ряд особенностей, характерных для рассматриваемой методики.

Из рис. 1 (кривая б) видно, что  $\text{NO}$ , образующийся по реакции (3), в присутствии кислорода частично может окисляться, что способствует накоплению в растворе нитрит-ионов и, следовательно, получению завышенных результатов. С другой стороны, при увеличении продолжительности отбора пробы и повышенной концентрации кислорода в ГВС (например при отборе вентиляционных выбросов) возможно окисление нитрит-ионов, образующихся по реакции (2), до нитрат-ионов и получение вследствие этого зани-

женных результатов. Следует также отметить, что заметное выделение иода, имеющее место при относительно высоких концентрациях  $\text{NO}_2$  в ГВС, может способствовать смещению максимума светопоглощения и изменению конечного результата.

Некоторые из отмеченных особенностей (образование  $\text{NO}$  по реакции (3) и его окисление, выделение иода) могут быть исключены при замене иодида калия на другие активные компоненты, в частности на реактив Грисса–Илосвая [14]. Однако реакция (2) и в этом случае остается лимитирующей и, следовательно, отмеченные выше (рис. 1) гидродинамические закономерности сохраняются.

Во второй части работы нами были изучены условия адсорбции  $\text{NO}_2$  на активном угле, полученном из гидролизного лигнина и имеющем следующие параметры: истинная плотность  $1,11 \text{ г/см}^3$ , удельный объем адсорбционного пространства  $0,17 \text{ см}^3/\text{г}$ , структурная константа  $0,17 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-2}$ , удельная поверхность мезопор  $63,80 \text{ м}^2/\text{г}$ . Динамику адсорбции  $\text{NO}_2$  изучали в диапазоне концентраций  $10 \dots 400 \text{ мг/м}^3$  аналогично тому, как это делалось при изучении абсорбции (абсорбер был заменен адсорбером – сорбционной трубкой с внутренним диаметром  $4 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ , длиной  $0,08 \text{ м}$ ; фракция угля –  $(0,6 \dots 1,0) \cdot 10^{-3} \text{ м}$  (навеску угля перед исследованием выдерживали при температуре  $523 \text{ К}$  в течение  $2 \text{ ч}$  в токе гелия, затем охлаждали до температуры опытов). Изотермы адсорбции  $\text{NO}_2$  строили по результатам расчета выходных кривых, снятых при различных начальных концентрациях  $\text{NO}_2$  в модельных смесях.

Из рис. 2 можно видеть, что в принятом интервале концентраций изотерма адсорбции  $\text{NO}_2$  линейна. Характер изменения величины равновесной адсорбции  $a$  при различных температурах  $T$  свидетельствует о физическом механизме адсорбции  $\text{NO}_2$  на лигнинном активном угле.

В области изученных значений начальных концентраций  $C_0$ , соответствующих линейному участку изотермы, динамика адсорбции  $\text{NO}_2$  (рис. 3) представлена прямыми линиями во всем интервале относительных проскоковых концентраций  $C/C_0$ . Для изученного интервала высоты слоя сорбента перемещение этих линий происходит параллельно, что свидетельствует об одинаковой скорости перемещения  $\text{NO}_2$  по длине слоя.

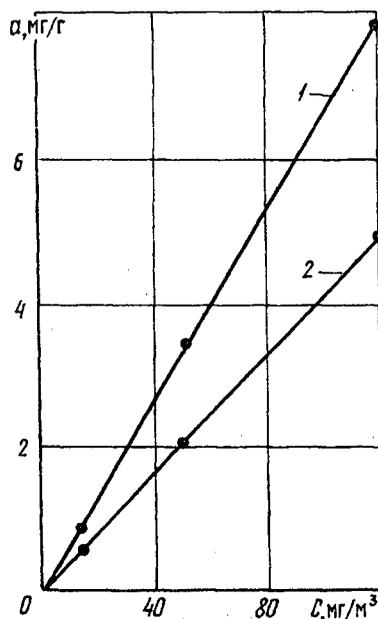


Рис. 2. Изотермы адсорбции  $\text{NO}_2$ :  
1 –  $T = 291 \text{ К}$ ; 2 –  $302 \text{ К}$

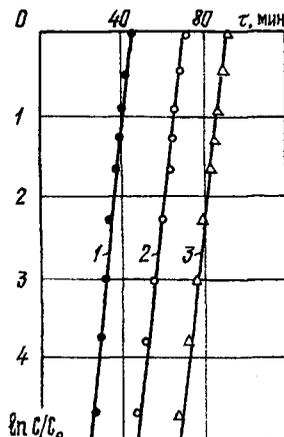


Рис. 3. Выходные кривые адсорбции  $\text{NO}_2$ : 1 –  $C_0 = 52,4 \text{ мг/м}^3$ ,  $T = 302 \text{ К}$ ,  $\omega = 0,16 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $L = 0,03 \text{ м}$ ; 2 – 44,1; 291; 0,25; 0,05; 3 – 64,5  $\text{мг/м}^3$ ; 302 К; 0,16  $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ ; 0,06 м

По данным рис. 3 и уравнению [6]  $E = -0,434 L\beta/\omega$  (здесь  $E$  – отрезок, отсекаемый на оси ординат;  $L$  – длина слоя угля, м;  $\omega$  – линейная скорость потока газа в свободном сечении концентрационной трубки, м/с) рассчитаны коэффициенты массопередачи  $\beta$  при адсорбции  $\text{NO}_2$ .

В зависимости от длины слоя относительная погрешность изменения  $\beta$  при адсорбции  $\text{NO}_2$  составляет 1,7 %, от начальной концентрации – 3,4 %. Прямолинейный характер выходных кривых и невысокая погрешность позволяют допустить, что кинетика процесса в области низких начальных и проскоковых концентраций определяется в основном сопротивлениями в газовой фазе и является следствием продольного переноса. Для оценки распределения концентрации  $\text{NO}_2$  во времени может быть использовано уравнение Дубинина [6]

$$\lg C / C_0 = -0,434 \frac{\beta}{\omega} L + 0,434 \frac{\beta C_0}{\alpha a_0} \tau_{\text{пр}}, \quad (4)$$

где  $\alpha$  – коэффициент, определяемый по выходной кривой.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 2, 3, и результаты их обработки могут быть применены для расчета концентраторов с использованием принятых при отборе проб газов показателей, например объема до проскока  $V_{\text{пр}}$  [3], представляющего собой отношение объема пропускаемого через концентратор потока газа с ЗВ до появления проскоковой концентрации ЗВ к массе адсорбента  $m$  в концентрационной трубке:

$$V_{\text{пр}} = \frac{Q\tau_{\text{пр}}}{m}, \quad (5)$$

где  $Q$  – объемная скорость потока отбираемого газа,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;

$\tau_{\text{пр}}$  – время появления заданной проскоковой концентрации, с.

Подставляя в соотношение (5) значение  $\tau_{\text{пр}}$  из уравнения (4), получим

$$V_{\text{пр}} = \frac{Q}{\omega} \frac{\alpha}{c_0} \left[ 4 - \frac{\omega}{\beta} \ln \left( \frac{C_0}{C} \right) \right]. \quad (6)$$

Основные параметры концентрирования NO<sub>2</sub>

Начальная концентрация диоксида азота C <sub>0</sub> , мг/м <sup>3</sup>	Линейная скорость потока газа ω, м · с <sup>-1</sup>	Длина слоя угля L, м	Температура T, К	Количество NO <sub>2</sub> , мг				Относительная погрешность, %	
				поступившее	адсорбированное	десорбированное	определенное	определения концентрации NO <sub>2</sub>	расчета объема допроскока V <sub>пр</sub>
52,4	0,16	0,03	302	0,855	0,769	0,760	0,729	11,24	13,63
44,1	0,25	0,05	291	2,017	1,815	1,688	1,644	14,37	13,32
64,5	0,25	0,06	291	3,966	3,569	3,462	3,358	11,71	11,28

С учетом линейного характера изотермы адсорбции NO<sub>2</sub> для данных адсорбента и температуры пробоотбора соотношение  $a_0/C_0 = \text{const}$ . Следовательно, значение  $V_{\text{пр}}$  не зависит от величины начальной концентрации NO<sub>2</sub>. Используя уравнение (6), можно определить, с учетом температуры газа, для концентрационной трубки произвольного диаметра значения объемной скорости и длины слоя адсорбента, обеспечивающие такую величину  $V_{\text{пр}}$ , которая бы соответствовала заданной эффективности поглощения NO<sub>2</sub>.

Следует отметить, что при расчете сечения концентрационной трубки  $Q/\omega$  и ее внутреннего диаметра определяющим параметром в уравнении (6) является величина  $\omega$ .

В таблице представлены основные условия концентрирования NO<sub>2</sub> адсорбционным методом. При этом десорбцию NO<sub>2</sub> осуществляли путем пропускания инертного газа через слой навески угля, помещенной в испаритель хроматографа «Chrom-5» [2].

Из данных таблицы видно, что общая относительная погрешность определения концентрации NO<sub>2</sub> с использованием адсорбционного метода концентрирования не превышает 14,37 %, а погрешность расчета величины  $V_{\text{пр}}$  – 13,63 %.

Итак, адсорбционный метод поглощения NO<sub>2</sub> при анализе газовых выбросов является более технологичным в сравнении с абсорбционным методом. В качестве адсорбента для концентрирования NO<sub>2</sub> представляется возможным использовать активный уголь, полученный из гидролизного лигнина.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксельрод Ю.В. Газожидкостные хемосорбционные процессы. Кинетика и моделирование. – М.: Химия, 1969. – 240 с.
2. Аранович Г.И., Коршунов Ю.Н., Ляликов Ю.С. Справочник по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды. – Л.: Судостроение, 1979. – 648 с.
3. Другов Ю.В. и др. Методы анализа загрязнений воздуха. – М.: Химия, 1984. – 384 с.
4. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы. – М.: Госхимиздат, 1955. – 583 с.

5. Кинд Р. Моделирование абсорбции окислов азота // Информ. «Защита атмосферы» (Дрезден). – 1987. – С. 155–159.
6. Николаев К.М., Дубинин М.М., Поляков Н.С. Кинетика и динамика физической адсорбции. – М.: Наука, 1973. – 360 с.
7. Определение оксидов азота. / Э.Н. Вальская, Л.Н. Григорьев, А.Б. Дягилева, Л.М. Матвеева // Технология судостроения. – 1985. – № 10. – С. 76–78.
8. Перегуд Е.А., Горелик Д.О. Инструментальные методы контроля загрязнения атмосферы. – Л.: Химия, 1981. – 384 с.
9. Полетаев Н.Г., Гирина В.В. Методика определения сернистого газа и двуокси азота в атмосферном воздухе // Гигиена и санитария. – 1949. – № 11. – С. 26–29.
10. Рамм В.М. Абсорбция газов. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
11. РД 52.04.186–89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. – М., 1991. – 693 с.
12. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Книга 2 / М.И. Буковский, М.И. Колесник, С.И. Муравьева, Г.А. Дьякова. – М.: Химия, 1993. – 416 с.
13. Рыхтер Э.В. Основные показатели работы поглотительных приборов // Гигиена и санитария. – 1974. – № 2. – С. 20–24.
14. Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. – Л.: Гидрометеоиздат, 1987. – 270 с.
15. Сигал И.Я., Цирульников Л.М., Колюхов В.Г. Определение концентраций окислов азота в дымовых газах котлов // Электрические станции. – 1975. – № 7. – С. 19–21.
16. Шустов Д.А., Бакулина Л.А. Упрощенный метод определения озона и двуокси азота при совместном их присутствии в воздухе // Гигиена и санитария. – 1975. – № 12 (69). – С. 69–71.

С.-Петербургский государственный технологический университет  
растительных полимеров

Поступила 16.10.97

*L.N. Grigorjev, E.A. Esina, T.I. Burenina*

### **Comparative Study of Adsorption Methods for Nitric Oxide when Analyzing the Gas Emissions**

The research data on kinetics of nitrogen dioxide chemisorption by potassium iodide solution are provided as well as data on dynamics and static of nitrogen dioxide adsorption on the lignin active coal. The advantages of the adsorption method of concentrating nitrogen dioxide from the emissions into the air are demonstrated; the equation for calculating the main parameters of adsorption method for gas sampling, polluted with nitric oxides, is suggested.