

В. А. ЮРЧЕНКО, докт. техн. наук, проф., ХНАДУ, Харьков
А.Ю. БАХАРЕВА, канд.техн.наук, ст. преп., НТУ «ХПИ», Харьков

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ФИЛЬТРА ИЗ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ДЕГАЗАТОРА ПРИ ОЧИСТКЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЫБРОСОВ ИЗ КАНАЛИЗАЦИОННЫХ СЕТЕЙ ОТ МЕТАНА

Встановлено причини низької ефективності очистки від метану газоподібних викидів з каналізаційних мереж. Запропоновано ефективну біотехнологію очистки газоподібних викидів з каналізаційних мереж в біореакторі з шаром, що омивається.

Установлены причины низкой эффективности очистки от метана газообразных выбросов из канализационных сетей. Предложена эффективная биотехнология очистки газообразных выбросов из канализационных сетей в биореакторе с омываемым слоем.

The cases of low effective of gasiform throw outs treatment out of sewerage networks from methane have been established. The effective biotechnology of gasiform throw outs treatment out of sewerage networks in bioreactor with washing layer has been proposed.

Для установления природы и происхождения агрессивных сред, разрушающих адсорбент в фильтре и снижающих эффект газоочистки, анализировали химический состав атмосферы канализационных коллекторов и газообразных выбросов [1-5], химический состав пленочной влаги на активированном угле и бетоне, провели микробиологическое обследование активированного угля и бетона канализационных коллекторов.

Газовые выбросы из канализационных сетей имеют высокую относительную влажность (60-70%), поэтому в процессе эксплуатации фильтра на сорбенте образуется водная пленка, что изменяет сам принцип очистки (сухая фильтрация), заложенный в конструкции. В то же время, влажность, являющаяся одним из обязательных условий развития микроорганизмов, может инициировать размножение и жизнедеятельность спонтанных микробных сообществ.

Доминирование отдельных видов и групп микроорганизмов обусловлено химическим составом среды (концентрацией биогенных элементов и природой, содержащих их химических соединений), которая формируется на твердых субстратах (бетоне и активированном угле). Хорошая растворимость H_2S , SO_2 , CO_2 и NH_3 приводит к тому, что эти газообразные соединения накапливаются в пленочной влаге и инициируют развитие специфического микробиоценоза, в котором из-за низкой концентрации органических субстратов могут преобладать бактерии либо с олигокарбофильным, либо с хемилитоавтотрофным типом обмена веществ. Теоретически высокая концентрация сероводорода и диоксида серы должны инициировать развитие тиобацилл (главным образом автотрофных), а высокая концентрация метана – развитие метилотрофных бактерий (в том числе метанотрофных).

Присутствие в среде аммиака, концентрация которого значительно ниже концентрации H_2S и CH_4 , должно вызвать развитие нитрифицирующих бактерий. Удаление метилмеркаптана могут осуществлять как тиобациллы, окисляя SH^- – группу до SO_4^{2-} и высвобождая CH_4 , так и метилотрофы, которые окисляют CH_3 – группу и высвобождают H_2S . Однако, концентрация метилмеркаптана в газовых выбросах из канализационных сетей имеет значения, лимитирующие его окисление метилотрофами, в то время как для тионовых бактерий K_s по метилмеркаптану имеет существенно более низкие значения [8, 10, 11, 1-3].

Проверить выдвинутые предположения можно с помощью микробиологического исследования твердых субстратов, находящихся в атмосфере подсводового пространства канализационных коллекторов. Результаты микробиологических исследований бетона из канализационных коллекторов, приведенные в табл. 1, подтвердили изложенные выше теоретические предположения. В бетоне – основном конструктиве канализационных коллекторов происходит интенсивное развитие микроорганизмов различных эколого-трофических групп круговоротов углерода, серы и азота.

Из результатов эксперимента следует, что в динамике эксплуатации бетона, которую отражает снижение рН образцов, концентрация ацидофильных тиобацилл стабильно возрастает, в то время как концентрация микроорганизмов других эколого-трофических групп стабильно снижается. Среди факторов, негативно влияющих на развитие метилотрофных бактерий при длительной эксплуатации коллекторов, можно выделить низкие значения рН среды, обусловленные накоплением серной кислоты, которую образуют тиобациллы, а также высокую минерализацию пленочной влаги [6, 8, 1, 4].

Таблица 1. Микробиологические характеристики бетона из канализационных коллекторов

рН бетона сводовой части канализационног о коллектора	Концентрация бактерий, кл./Г сухого бетона				Минерализа ция пленочной влаги, г/дм ³
	Тионовых, окисляющих		Нитрифицир ующих, окисляющих NH_4^+	Метилот рофных	
	S^{2-} до S^0	S^{2-} до SO_4			
9,0	$1,2 \cdot 10^4$	$6,8 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^5$	$\approx 1,0$
6,0	$2,1 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	$0,8 \cdot 10^4$	$\approx 10,0$
3,5	0	$7,2 \cdot 10^7$	$4,2 \cdot 10^2$	0	$\approx 50,0$

Микробиологические исследования активированного угля из лабораторной установки (рис. 1), имитирующей дегазаторы на канализационных шахтах, выполняли через 1, 2 и 3 месяца эксплуатации (табл. 2, 3).

Лабораторное моделирование процессов, формирующих газообразную среду в сетях водоотведения, и процессов, происходящих в фильтре из активированного угля при ее очистке, выполняли в установке объемом 5 дм³ (колонна из оргстекла), схема которой представлена на рис. 1.

Для ускорения формирования биологической пленки на сорбенте

(активированном угле) его инокулировали микрофлорой, выделенной в накопительную культуру из активированного угля промышленного фильтра очистки газовых выбросов шахт канализационных коллекторов и бетона канализационных шахт.

В нижнюю часть установки помещали сточную жидкость, первичные осадки сточных вод и активный ил. Для инициации анаэробных процессов, происходящих в сточных водах при транспортировании канализационными коллекторами, и образующих H_2S , CH_4 , SO_2 и NH_3 , в сточной воде понижали окислительно-восстановительный потенциал и концентрацию кислорода введением сульфида натрия. Формирование газовой среды, имитирующей газообразные выбросы

из канализационных коллекторов, ускоряли добавлением в сточную воду кроме Na_2S - гидроксида аммония, а в газообразную среду над водой – CH_4 . При исследовании эффективности газоочистки на установке газовую смесь известного состава нагнетали в установку через штуцер 5.

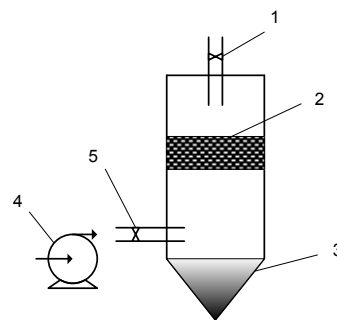


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки, моделирующей очистку газообразных соединений, образующихся при транспортировке сточных вод: 1 – штуцер для отведения газа, прошедшего биотехнологическую очистку, и для отбора проб; 2 – сорбент из активированного угля; 3 – осадки сточных вод; 4 – компрессор; 5 – штуцер для отбора проб газовой среды, образуемой в сточных водах донными отложениями, и для введения в сточные воды дополнительных соединений

Таблица 2. Микрофлора, иммобилизованная на активированном угле лабораторного фильтра

Продолжительность эксплуатации фильтра, мес	Концентрация бактерий, ед./Г _{загрузки}		
	Тионовых, окисляющих S^{2-} до SO_4	Нитрифицирующих, окисляющих NH_4^+	Метилотрофных
1	10^4	10^5	$0,8 \cdot 10^5$
2	10^5	10^4	$6,4 \cdot 10^2$
3	10^7	10^2	0

Как видно, из данных табл. 2, концентрация метилотрофных бактерий в микробиоценозе, сформировавшемся на загрузке из активированного угля в процессе эксплуатации, устойчиво снижалась, также как и в бетоне в динамике эксплуатации канализационных коллекторов. Вероятно, это было обусловлено активным развитием тиобацилл – продуцентов серной кислоты, концентрация которых стабильно возрастала и достигала значений 10^7 кл./Г_{загрузки}. Причем, по сравнению с бетоном (табл. 1), при одних и тех же значениях рН (6,0) на активированном угле концентрация метилотрофных бактерий была ниже. Это, вероятно, обусловлено тем, что бетон является химически активным субстратом, который нейтрализует кислоты, а активированный уголь – инертен и не защищает бактерии от воздействия кислот. Жизнедеятельность тиобацилл

приводит к накоплению серной кислоты в пленочной влаге на активированном угле и снижению рН, что подтвердили данные физико-химического исследования загрузки, приведенные в табл. 3.

Таблица 3. Физико-химические характеристики сорбента из фильтра газоочистки в динамике эксплуатации

Продолжительность эксплуатации, мес	рН	Влажность, %
1	7,4	10,0
2	6,0	13,2
3	4,5	15,9

При этом подавляется развитие нейтральных и ацидофобных видов бактерий, таких как метилотрофные и нитрифицирующие. Необходимо отметить, что метанотрофные бактерии обладают аммонийоокисляющей способностью и, при учете нитрифицирующих бактерий, могут увеличить показатели концентрации бактерий этой эколого-трофической группы. Но это явление не влияет на справедливость установленных тенденций воздействия ассоциации тиобацилл на другие эколого-трофические группы.

Результаты исследования эффективности очистки газообразной среды от H_2S , CH_4 и NH_3 представлены в табл. 4.

Таблица 4. Эффективность очистки газовой среды в лабораторной установке

Период эксплуатации, мес	Этап контроля	Вид газообразного загрязнения					
		H_2S		CH_4		NH_3	
		Концентрация, мг/м ³	Эффект очистки, %	Концентрация, об. %	Эффект очистки, %	Концентрация, мг/м ³	Эффект очистки, %
1	До очистки	20,0	50,0	4,0	12,0	5,0	60,0
	После очистки	10,0		3,5		2,0	
2	До очистки	22,0	72,7	3,5	3,0	–	–
	После очистки	6,0		3,4		–	
3	До очистки	22,1	95,5	4,0	0,0	–	–
	После очистки	1,0		4,0		–	

Очистка газообразной среды от CH_4 после фильтрации через загрузку из активированного угля происходила только в первый месяц эксплуатации установки. При дальнейшей работе фильтра эффект удаления этого соединения стал снижаться и через три месяца упал до нуля. В то же время, эффект удаления H_2S стабильно возрастал и через три месяца достиг практически ста процентов. Эти данные хорошо согласуются с данными микробиологических исследований, показывающих динамику развития микробиоценозов, способных окислять сероводород и метан (табл. 2).

Таким образом, до удаления H_2S из очищаемой газовой среды, метаболизм тиобацилл будет подавлять развитие метилотрофных бактерий. Поэтому для очистки газообразных выбросов из канализационных сетей от метана необходимо пространственно и во времени разделить зону развития ацидофильных тиобацилл, окисляющих серосодержащие соединения, и зону развития метилотрофных бактерий, окисляющих метан.

Для реализации такой последовательной очистки газообразных выбросов, содержащих H_2S , SO_2 , NH_3 и CH_4 , можно использовать установку (биореактор с омываемым слоем), высота которой позволяет пространственно разделить микробиоценозы, окисляющие H_2S и NH_3 (в которых доминируют тиобациллы и нитрифицирующие) и окисляющие CH_4 (в которых доминируют метанотрофные микроорганизмы) или установку, включающую два биореактора: один для окисления хорошо растворяющихся в воде газообразных примесей (H_2S , SO_2 , NH_3), второй – для окисления плохо растворяющихся газообразных соединений (CH_4). В каждом реакторе для повышения скорости процессов необходимо использовать загрузку с иммобилизованными микроорганизмами.

Установка подобного принципа (с двумя биореакторами) была использована [7] для очистки дымовых газов. Однако, установка для очистки газовых выбросов из канализационных сетей, по нашему мнению, должна иметь ряд существенных отличий (рис. 2). В такой установке (рис. 2) очищаемый газ подается (как и при сухой фильтрации) в нижнюю часть установки (1) – нижний

Биореактор с иммобилизованными микроорганизмами. По своим технологическим характеристикам он совмещает свойства биофильтра и биореактора с омываемым слоем. В качестве фильтрующей загрузки и подложки для иммобилизации микроорганизмов в нижнем биореакторе можно использовать различные носители, устойчивые к высоким (до 10%) концентрациям серной кислоты. В лабораторной

установке использовали лавсановые ерши, плотно упакованные в установке. Влажности газовых выбросов из канализационных сетей достаточно для создания оптимальных условий развития микроорганизмов в пленочной влаге. Кроме того, в этом биофильтре можно предусмотреть увлажнение питательной средой, подаваемой в верхний биореактор. Хорошо растворяющиеся в воде газы - H_2S и NH_3 , как свидетельствует опыт применения биоскрубберов [9], легко переходят в

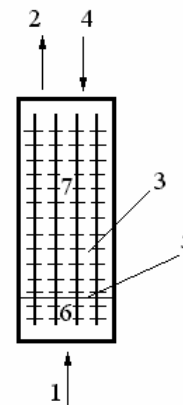


Рис. 2. Принципиальная схема установки для биотехнологической очистки газовых выбросов из канализационных сетей: 1 – подаваемые газовые выбросы; 2 – отведение очищенного газового выброса; 3 – биореактор с иммобилизованными микроорганизмами; 4 – дозатор питательной среды; 5 – условная граница между зоной окисления H_2S , SO_2 и NH_3 и зоной окисления CH_4 ; 6 – зона окисления H_2S , SO_2 и NH_3 – первая секция (нижний биореактор); 7 – зона окисления CH_4 – вторая секция (верхний биореактор)

водную фазу. Плохо растворимый в воде CH_4 , минуя нижний биореактор поступает в верхний биореактор с омываемым слоем и иммобилизованными на нем микроорганизмами.

Питательную среду подают дозатором через спринклерное устройство (4) сверху навстречу потоку газа. Очищенный газ отводят через штуцер в верхней части биореактора (2). В первом биореакторе (6) после инокуляции путем автоселекции в среде с H_2S и NH_3 формируется микробиоценоз, в котором доминируют хемолитоавтотрофные бактерии – тиобациллы и нитрифицирующие. Во втором биореакторе с омываемым слоем (7), необходимо использовать метанотрофные бактерии.

Список литературы: 1. Троценко Ю.А. Биохимия и физиология метилотрофов / Троценко Ю.А. – Пушино: НЦБИАН ССР, 1987. – 177 с. 2. Кондратьева Е.Н. Хемолитотрофы и метилотрофы / Кондратьева Е.Н. – Учебное пособие. – М.: МГУ, 1983. – 172 с. 3. Малашенко Ю.Р. Метаноокисляющие микроорганизмы / Малашенко Ю.Р. – М.: Наука, 1978. – 197 с. 4. Рост микроорганизмов на C_1 -соединениях / Коллектив авторов. – Пушино: НЦБИАН ССР, 1977. – 234 с. 5. Бахарева А.Ю. Химический состав газообразных выбросов из канализационных сетей / А.Ю. Бахарева, В.А. Юрченко, Е.В. Бригада // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ. – 2008. – Вип. 46. – С. 223-228. 6. Мякенький В.И. Микробиологическое окисление метана угольных шахт / Мякенький В.И., Курдиш И.К. – К : Наук. думка, 1991. – 148 с. 7. 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. 8. Биология метанобразующих и метаноокисляющих микроорганизмов / Малашенко Ю.Р., Хайер Ю., Бергер У. и др. – К: Наукова думка, 1993. – 255 с. 9. Волошина О.С. Исследование очистки газовых выбросов сульфат-целлюлозного производства методом микробиологического дезодорирования / О.С. Волошина, С.Ю. Иванян // Тезисы докладов семинара «Обезвреживание отходов химических производств с использованием биологических систем», 5-10 декабря 1987г., Донецк. – Черкассы: ОНИИТЭХИМ, 1987. – С. 46-48. 10. Шлегель Г. Общая микробиология / Шлегель Г. – М.: Мир, 1987. – 566 с. 11. Каравайко Г.И. Микроорганизмы и их роль в биогеотехнологии металлов / Каравайко Г.И. – М.: Центр международных проектов ГКНТ. – 1989. – 149с.

Поступила в редколлегию 23.11.2011

УДК 621.793

О.В. ЦЫГАНКОВА, асп., ЗГИА, Запорожье

С.Г. ЕГОРОВ, канд.техн.наук, доц., ЗГИА, Запорожье

И.Ф. ЧЕРВОНЫЙ, докт. техн. наук, проф., зав.каф., ЗГИА, Запорожье

Р.Н. ВОЛЯР, ст. преп., ЗГИА, Запорожье

О ПОТЕНЦИАЛЕ ОГНЕВОГО РАФИНИРОВАНИЯ МЕДИ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Робота присвячена аналізу виробництва міді з вторинної сировини на підприємствах України. Показане, що в певних умовах технологія одержання високоякісної міді може закінчуватися на операції вогневого рафінування.

Ключові слова: розплав, вогневе рафінування, домішки