

УДК 66.074.5(75.8)

ББК 35.11.73

М662

А. К. Митин

Москва, Россия

Н. Е. Николайкина

Москва, Россия

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ВЫБРОСОВ ОТ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ОБСЛУЖИВАНИИ АВИАТЕХНИКИ

Представлены результаты исследования оригинальной конструкции полимерной насадки для очистки выбросов от летучих органических соединений. Устройство рекомендуется для улавливания паров растворителей лакокрасочных покрытий при техническом обслуживании и ремонте. Эффективность очистки до 99%. Описаны результаты исследований гидродинамики, даны рекомендации по выбору рабочего режима биофильтров и по использованию в гражданской авиации.

Ключевые слова: биофильтры; летучие органические соединения; очистка выбросов, защита окружающей среды; обслуживание авиатехники.

A. K. Mitin

Moscow, Russia

N. E. Nikolaykina

Moscow, Russia

ENVIRONMENTALLY-FRIENDLY METHOD OF CLEANING THE VOLATILE ORGANIC EMISSIONS AT MAINTENANCE OF AVIATION EQUIPMENT

The research results of an original-design polymeric nozzle for cleaning the emissions of volatile organic compounds are presented. The device is recommended for vapor recovery of paint coat solvents at maintenance and repair. Cleaning efficiency is up to 99%. Results of hydrodynamic research are described, recommendations about a choice of biofilters operating mode and about their use in civil aviation are made.

Keywords: biofilters; volatile organic compounds; emissions cleaning, environmental protection; aviation equipment service.

Очистка газов от летучих органических соединений (ЛОС) – одна из актуальных проблем любых производств и предприятий обслуживания техники, выделяющих в воздушный бассейн значительные количества газообразных органических загрязнений. Необходимость контроля и очистки газов от ЛОС, являющихся по данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) опасными для здоровья, закреплены на законодательном уровне РФ и других стран: Федеральный закон № 96-ФЗ «Об охране атмосферного воздуха», приказ Минприроды РФ № 579, Женевский Протокол «Об ограничении выбросов летучих органических соединений или их трансграничных потоков» и другие.

Метод биологической очистки газа (биофильтрация) может быть применен при очистке выбросов, содержащих пары органических растворителей, при техническом обслуживании авиатехники, например, на участках окраски авиаремонтных заводов. В процессе биофильтрации не продуцируются вторичные загрязнения, поэтому процесс является экологически безопасным. Важным преимуществом биофильтрации являются малые капитальные и эксплуатационные затраты [Митин, 2015]. В России в системах очистки выбросов редко применяют биологические методы, хотя в большинстве европейских стран они находят широкое применение. Эффективность очистки и производительность отечественных биофильтров по очищаемому газу остается ограниченной, что свидетельствует о несовершенстве используемых в биофильтрах нерегулярных

насадок. В Московском политехническом университете проведена разработка новых эффективных конструкций насадок для биофильтров и проводится системное изучение гидродинамических и массообменных характеристик насадок в процессе биофильтрации газов с целью совершенствования оборудования для проведения биологической очистки газов, повышения экологической безопасности и увеличения эффективности очистки.

На экспериментальных установках: стенде по определению гидравлического сопротивления и коэффициента массоотдачи в газовой фазе и лабораторном биореакторе, где осуществлялся рост микроорганизмов-деструкторов на насадках и определялась эффективность очистки газовой смеси (ГВС) от дихлорметана (ДХМ) и летучих органических соединений (ЛОС), выбранных в качестве модельных загрязнителей, при изменяющихся гидродинамических параметрах процесса. Для проведения экспериментов использовались стандартные методики проведения гидродинамических и массообменных испытаний, измерения геометрических характеристик насадок, а также известные методики приготовления питательного раствора для микроорганизмов и их иммобилизация на поверхность насадки. Разработана методика подбора конструкции и материала биофильтрационной насадки, основанная на совместимости поверхностных свойств насадки и микроорганизмов.



Рис. 1. Насадки для биофильтров:

а – новая конструкция комбинированной насадки из полимерных материалов (КПН); б – насадка из пенополиуретана (ППУ)

Объектами исследования являлись разработанная конструкция комбинированной полимерной насадки – КПН [4] (*рис. 1, а*) и насадка из пенополиуретана – ППУ (*рис. 1, б*), выбранная как альтернатива КПН, по предложенной нами методике подбора для проведения сравнительного анализа.

Насадка КПН выполнена из сетки из лавсановых монопоней в виде блока спирали прямоугольного или круглого сечения с расстоянием между витками, равным от 2 до 20 толщин сетки. Внутри спирали размещено полиамидное волокно, являющееся основным объёмом для образования биомассы. ППУ исследовалась при её регулярной загрузке, в отличие от широко используемой, нерегулярной загрузки кусков ППУ. Также была испытана насадка в виде зёрен угля марки 207ЕС диаметром 3–5 мм, как обладающая адсорбционными свойствами, для сравнения её эффективности с неадсорбционными насадками КПН и ППУ. В результате экспериментов установлено влияние следующих параметров на эффективность процесса биофильтрации: скорости газа, концентрации загрязняющего вещества, плотности орошения и pH орошающего раствора.

Для описания механизма процесса биофильтрации нами предложено выделять две фазы: – подвижная газовая фаза (ГФ); – неподвижная фаза влажная биоплёнка (ВБ). Было определено, что коэффициент массоотдачи в ГФ на порядок больше, чем в неподвижной фазе ВБ, поэтому влияние на процесс массопередачи сопротивления в ГФ не учитывалось. Также установлено, что наличие плёнки жидкости на насадке с биоплёнкой уменьшает эффективность процесса биофильтрации, поскольку плёнка жидкости представляет собой дополнительный барьер, который необходимо преодолеть диффундирующему загрязняющему веществу из газовой через жидкую фазу к биоплёнке. При этом постоянное орошение насадки с биоплёнкой вызывает излишний смыв биомассы и является стрессовым фактором для микроорганизмов. Однако жидкость необходима для осуществления метаболических процессов. В этой связи минимизация орошения посредством гравитационного стекания ограниченного объёма жидкости наиболее рациональное решение, позволяющее минимизировать толщину плёнки жидкости. Таким образом, массопередача при биофильтрации может

быть ограничена во влажной биоплёнке или скоростью биodeградации. На основании изложенного, для расчёта коэффициента массопередачи предлагается использовать зависимость: $1/K_r \approx 1/\beta_{\text{био}}$.

Движущая сила процесса биофилтрации определяется разностью концентраций ЗВ в газе и равновесной концентрации ЗВ в биоплёнке. Поскольку микроорганизмы располагаются на границе раздела фаз, то мгновенное равновесие не устанавливается. При скоростях очищаемой ГВС менее максимальных значений (W_{max}), определяемых по времени протекания реакции биodeградации, равновесие не устанавливается в связи с постоянным поглощением ЗВ микроорганизмами. При скоростях ГВС более W_{max} в биоплёнке происходит накопление ЗВ, поскольку скорость биodeградации ограничена. Поэтому движущая сила процесса биофилтрации может быть определена, как средняя концентрация ЗВ в газе с лимитированием, связанным ингибированием ферментативной реакции при перенасыщении биоплёнки загрязняющим веществом. Тогда количество переносимого загрязняющего вещества, подвергшегося биodeградации, может быть описано уравнением массопередачи:

$$M = K_V \cdot V \cdot \Delta C_{\text{ср}},$$

где $\Delta C_{\text{ср}} \rightarrow C_{\text{вх}}$ при $W_0 < W_{\text{max}}$ и $\Delta C_{\text{ср}} \rightarrow 0$ при $W_0 > W_{\text{max}}$,

$$K_V = K_r \cdot a.$$

Увеличение скорости газового потока приводит к интенсификации конвективной диффузии, но уменьшает время контакта, необходимое для протекания ферментативной реакции в биоплёнке. Эффективность биофилтрации от ДХМ уменьшается при увеличении скорости газового потока (*рис. 2*), что связано с лимитированием стадии биodeградации и приводит к проскоку неочищенного газа.

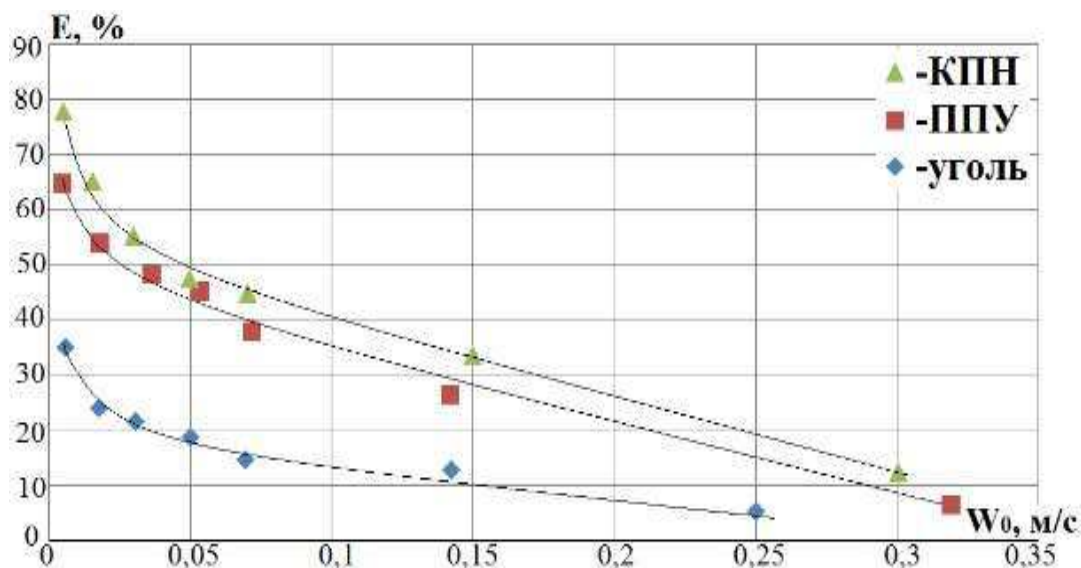


Рис. 2. Влияние скорости газового потока на эффективность биофильтрации ГВС от ДХМ для исследуемых насадок

Эффективность насадки КПН в среднем выше на 10%, что объясняется большей удельной поверхностью насадки и, как следствие, большим количеством активной биомассы. Несмотря на заявленную высокую удельную поверхность угольной насадки (до $1260 \text{ м}^2/\text{м}^3$), эффективность очистки была в 2,5 раза ниже, по сравнению с насадками типа КПН и ППУ, что связано с зарастанием микропор на поверхности частиц угля. При этом глубинные слои угольной насадки перестают получать питательные вещества, в том числе кислород. В результате рабочая поверхность уменьшается в разы, что сказывается на количестве активной биомассы и эффективности очистки.

Экспериментально установлено, что зависимость K_V от W_0 носит экстремальный характер, что связано с лимитированием процесса стадией биodeградации, в том числе ингибированием ферментативной реакции в клетках (рис. 3). При этом увеличение K_V до предельных величин не соответствует увеличению эффективности, поскольку биомасса не справляется с биodeградацией увеличенной концентрации ЗВ во влажной биоплёнке за счёт интенсификации массообмена увеличением скорости газового потока.

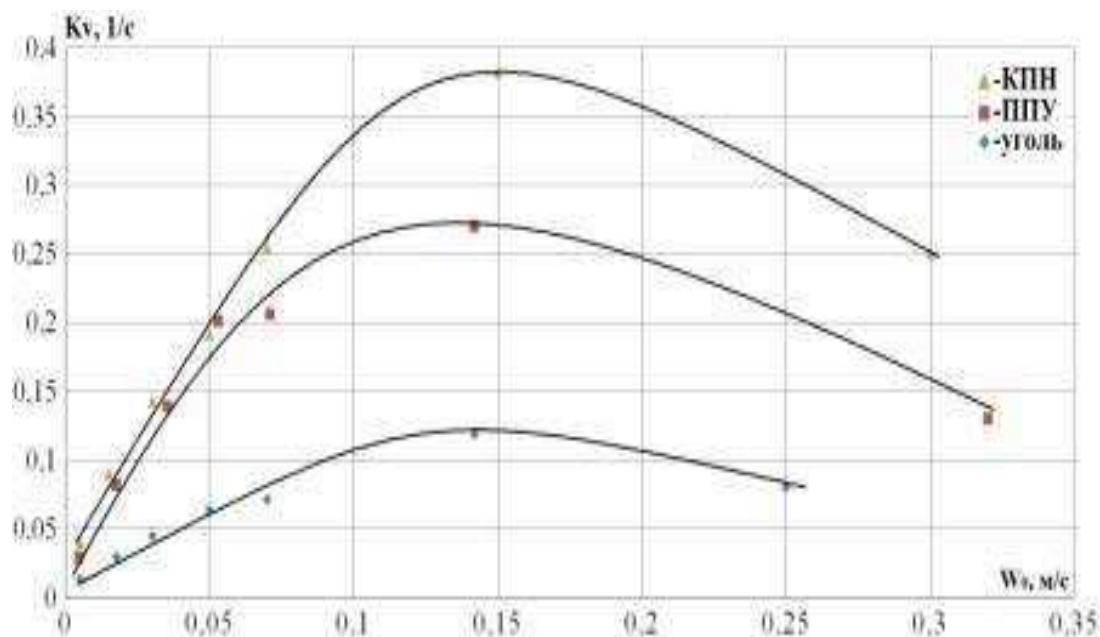


Рис. 3. Зависимость коэффициента массопередачи от скорости газового потока для исследуемых насадок при биофильтрации от ДХМ

Отличительной особенностью процесса биофильтрации является влияние субстратного ингибирования на эффективность очистки. Выявить предельные концентрации ЗВ в очищаемом газе возможно по отклонению реальных концентрационных кривых от линейной зависимости, соответствующей 100 % эффективности очистки газа. Для этого были проведены серии опытов с разными значениями концентраций ДХМ (50–1000 мг/м³) и вычислены концентрационные нагрузки и деструкционная способность по уравнениям:

$$IL = C_{\text{вх}} \cdot Q/V$$

$$EC = (C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}) \cdot Q/V.$$

На рис. 4 представлены полученные экспериментально зависимости деструкционной способности насадок КПН, ППУ и угля от концентрации дихлорметана в очищаемом газовом потоке в сравнении с литературными данными [Ravi, 2010].

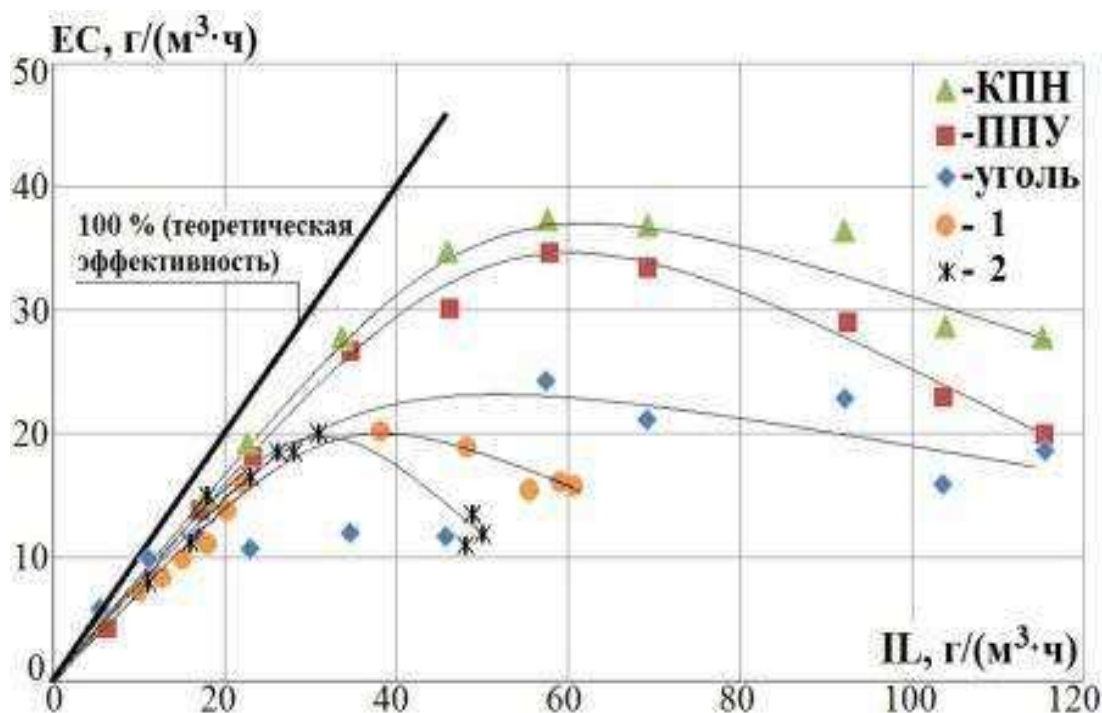


Рис. 4. Сравнение насадок по зависимостям ЕС от ИЛ: 1 – полистироловые сферы; 2 – смесь компоста и керамических зерен (по данным R. Ravi)

Для насадок была установлена величина максимальной концентрационной нагрузки по ДХМ, равная $58 \text{ г}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$. При данном значении нагрузки деструкционная способность КПН выше на 7 % насадки ППУ и на 40 % угольной насадки, что объясняется развитой удельной поверхностью насадки КПН, а также равномерным распределением газо-жидкостных потоков ко всему объему биоплёнки, находящейся на насадке. Для насадок КПН и ППУ были получены зависимости, устанавливающие связь между ЕС, ИЛ и E .

Для КПН: $\ln EC = \ln E + \ln IL - 0,023$.

Для ППУ: $\ln EC = 0,9 \ln E + \ln IL - 0,021$.

По представленным зависимостям эффективности биофильтрации от времени пребывания ЗВ в объёме насадочного слоя, следует, что время пребывания в объёме насадок КПН, ППУ и угля, соответствующее максимальной 78, 67 и 35 % эффективности данных насадок равняется 30 с, причём резкое увеличение эффективности наблюдается в период от 0 до 10 с, что соответствует насыщению биоплёнки загрязняющим веществом, поэтому дальнейшее увеличение времени пребывания не приведёт к повышению эффективности биофильтрации, однако уменьшит производительность биофильтра.

Установлено, что при увеличении плотности орошения происходит увеличение эффективности удаления загрязняющих веществ, но при достижении значений более $2 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ наблюдается спад эффективности очистки, что объясняется уменьшением коэффициента массоотдачи в связи с утолщением плёнки жидкости, а также снижением биодegradации в связи с уменьшением поступления кислорода к клеткам (рис. 5).

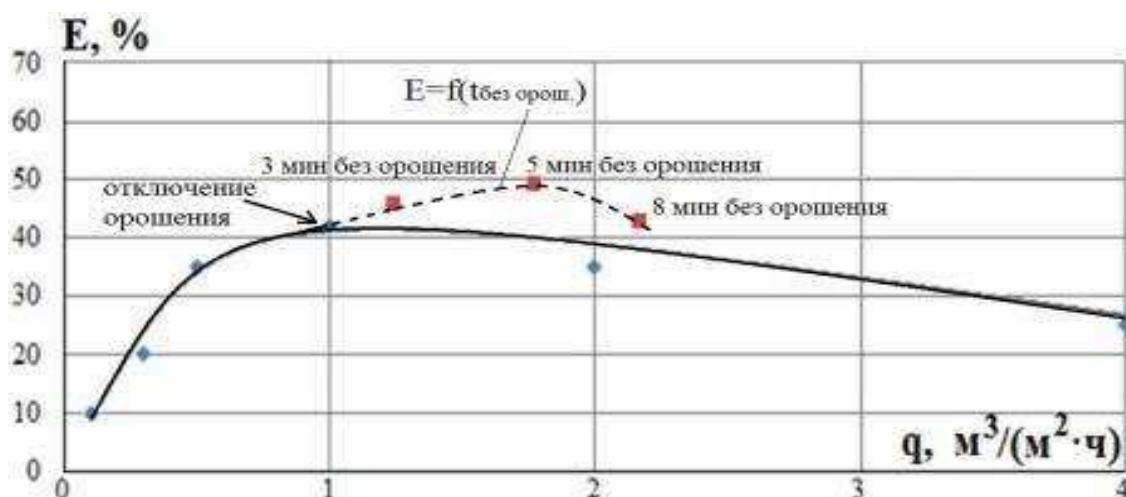


Рис. 5. Зависимость эффективности удаления ДХМ от плотности орошения

По результатам экспериментов был предложен способ проведения процесса биофильтрации при периодичном режиме орошения. Режим состоит из периода орошения, определяемого по удерживающей способности насадки по жидкости, и паузы в орошении, определяемой по времени гравитационного стекания жидкости с насадки. Гравитационное стекание жидкости обеспечивает минимальное количество жидкости, которое предотвращает высыхание биоплёнки, при этом не создает сопротивления массопередаче.

Были проведены экспериментальные исследования гидродинамических характеристик биофильтрационных насадок [Митин, Николайкина, Пушнов, Загустина, 2016] и их обработка с учетом массообменных характеристик.

По графикам рис. 6 были определены области режимов течения газового потока испытанных насадок. Граница режимов течения у испытанных насадок находится в пределах $W_0=0,1-0,2 \text{ м/с}$. Массообменные испытания выявили высокую эффективность биофильтров при $W_0 < 0,2 \text{ м/с}$ (рис. 6), т. е. в области вязкостного режима течения газового потока. Экспериментальные данные по гид-

равлическому сопротивлению слоя насадки были обработаны без учета инерционного режима течения.

Уравнение было представлено в следующем виде:

$$\frac{\Delta P_{\text{сух}}}{H} = \frac{A}{32} \cdot \frac{\mu_r \cdot a^2 \cdot W_0}{\varepsilon^3}$$

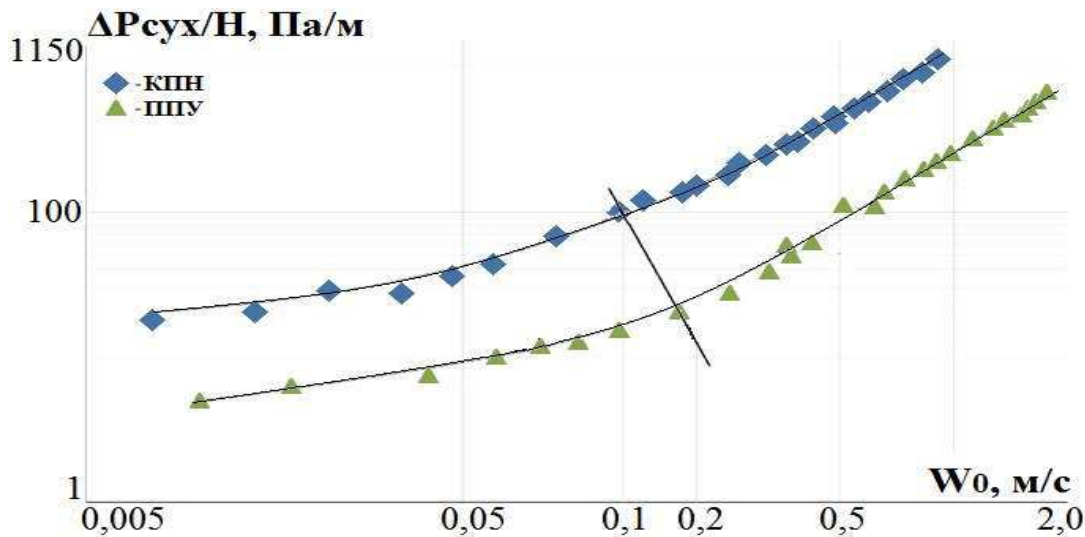


Рис. 6. Зависимость удельного гидравлического сопротивления сухих насадок от фиктивной скорости газа

В табл. 1 представлены результаты обработки экспериментов по определению гидравлического сопротивления исследуемых насадок.

Таблица 1

Уравнения для расчета гидравлического сопротивления
сухих насадок

Режим течения газа	КПН	ППУ
Вязкостный ($Re_r \leq 100$)	$\Delta P_{\text{сух}} / H = 827 \cdot W_0$	$\Delta P_{\text{сух}} / H = 134 \cdot W_0$
Инерционный ($Re_r > 100$)	$\Delta P_{\text{сух}} / H = 1236 \cdot W_0^{1,36}$ $\xi_{\text{сух}} = 116 \cdot Re_r^{-0,61}$	$\Delta P_{\text{сух}} / H = 261 \cdot W_0^{1,59}$ $\xi_{\text{сух}} = 20 \cdot Re_r^{-0,41}$

Экспериментально выявлено изменение геометрических и гидродинамических характеристик насадок во времени, связанное с ростом биоплёнки. На

рис.7 представлены результаты мониторинга изменения гидравлического сопротивления насадки КПН во времени и предложена модель, основанная на аналогии с логистической моделью роста популяций микроорганизмов Ферхюльста [Verhulst, 1845]:

$$\Delta P_{\text{био}} = \frac{A'}{1 + B' \cdot e^{-\mu \cdot T}} + \Delta P_{\text{сух}},$$

где для насадки КПН: $A'=28$; $B'=128$.

В связи с образованием и ростом биоплёнки на насадке значение эквивалентного диаметра насадки изменяется со временем. Поэтому был введён модернизированный эквивалентный диаметр, который учитывает нарастание биоплёнки на поверхности насадки и рассчитывается по уравнению:

$$de_m(T) = de - 2 \cdot \delta_{\text{био}}(T).$$

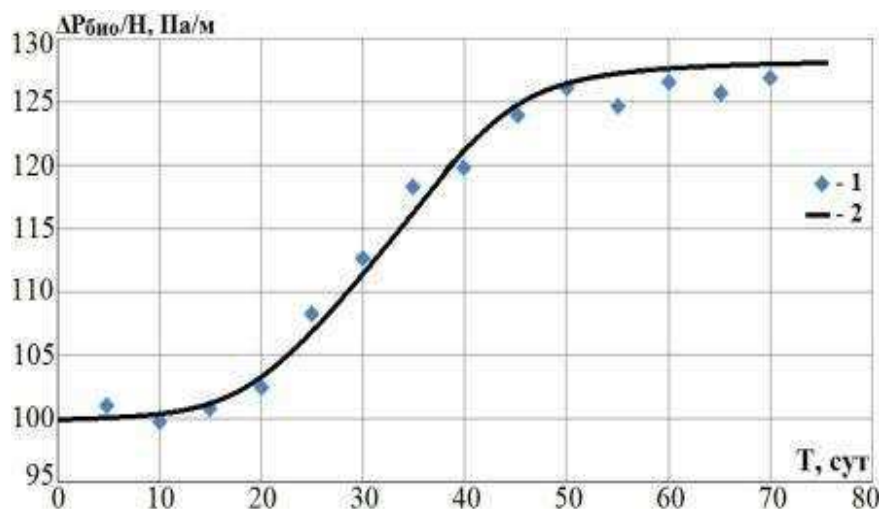


Рис. 7. Изменение гидравлического сопротивления КПН во времени при скорости газового потока 0,1 м/с (улавливание ДХМ): 1 – экспериментальные точки; 2 – модель

Используя это уравнение и значения $\Delta P_{\text{сух}}$, $\Delta P_{\text{био}}$, по следующему уравнению возможна оценка толщины биоплёнки:

$$\delta_{\text{био}} = de/2 \cdot (1 - \Delta P_{\text{сух}}/\Delta P_{\text{био}}).$$

В табл. 2 представлены критериальные зависимости для расчета динамической составляющей задержки жидкости в слое насадок, полученные по резуль-

татам обработки экспериментальных данных, а также значения статической составляющей задержки жидкости и время интенсивного гравитационного стекания жидкости с насадок. Значения данных величин необходимы для организации биофильтрации при периодичном режиме орошения.

Таблица 2

Количество удерживаемой жидкости

КПН	ППУ
Динамическая составляющая количества удерживаемой жидкости	
$\delta_{\text{дин}} = 0,22 \cdot Re_{\text{ж}}^{0,85} \cdot Ga^{-0,33}$	$\delta_{\text{дин}} = 0,23 \cdot Re_{\text{ж}}^{0,76} \cdot Ga^{-0,33}$
Статическая составляющая количества удерживаемой жидкости	
$\delta_{\text{ст}} = 0,0977 \text{ м}^3/\text{м}^3$	$\delta_{\text{ст}} = 0,0306 \text{ м}^3/\text{м}^3$
Время интенсивного гравитационного стекания жидкости с 1 м ³ насадки при $q=1 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$: 8 мин для КПН, 5 мин для ППУ	

По результатам экспериментов были выявлены гидродинамические особенности процесса биофильтрации, заключающиеся в изменении геометрических характеристик насадок в связи с ростом биоплёнки, что, соответственно, приводит к увеличению гидравлического сопротивления насадок, предложены математическое описание процесса биофильтрации и методика инженерного расчёта насадочного биофильтра с орошаемым слоем [Митин, Николайкина, Загустина, 2016]. Установлено, что максимальная эффективность биофильтрационных насадок находится в области вязкостного режима течения газа.

Выводы

1. Предложена конструкция насадки из полимерных материалов для биофильтров, обеспечивающая эффективную работу в процессе очистки выбросов.
2. Установлено, что биофильтры с исследуемыми насадками обеспечивают эффективность очистки газа от летучих органических примесей в диапазоне 70–99 % при значениях $Re_{\text{г}}$, не превышающих 100, что соответствует вязкостному режиму течения газа. Границы вязкостного режима течения для испытанных конструкций насадок находятся в диапазоне чисел $Re_{\text{г}}$ от 40 до 100.

3. Установлено экспериментально, что гидравлическое сопротивление насадки увеличивается с течением времени по логистической зависимости, аналогичной логистической модели роста популяций микроорганизмов.

4. Получены критериальные зависимости для расчёта динамической составляющей задержки жидкости при плотностях орошения от 1 до 30 м³/(м²·ч), значения статической составляющей задержки жидкости и времени интенсивного гравитационного стекания жидкости с насадки.

5. Результаты описанных экспериментов послужили основанием для математического описания процесса биофильтрации и создания методики инженерного расчёта насадочного биофильтра с орошаемым слоем для различных процессов очистки отходящих газов.

Библиографический список

1. Митин А. К. Геометрические характеристики насадок и гидродинамика насадочных биофильтров для очистки газовоздушных выбросов / А. К. Митин, Н. Е. Николайкина, А. С. Пушинов, Н. А. Загустина // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2016. № 1. С. 29–33.

2. Митин А. К. Метод биологической очистки воздуха от летучих органических соединений / А. К. Митин, Н. Е. Николайкина // Будущее машиностроения России: сб. трудов Восьмой Всерос. Конф. молодых ученых и специалистов. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015. С. 700–704.

3. Митин А. К. Моделирование процесса биологической очистки газа / А. К. Митин, Н. Е. Николайкина, Н. А. Загустина // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2016. Т. 22. № 1. С. 84–93.

4. Пат. 2548439 РФ, МПК В 01 D 53/74. Регулярная насадка для тепло-массообменных аппаратов, преимущественно биореакционных / А. К. Митин, Н. Е. Николайкина, А. С. Пушинов, Н. А. Загустина. – № 2013151390/05 – 2015. Бюл. № 11. 6 с.

5. Ravi R. Comparison of biological reactors (biofilter, biotrickling filter and modified RBC) for treating dichloromethane vapors / R. Ravi, L. Philip, T. Swaminathan // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2010. № 85. p. 634-639.

6. Verhulst, P. Recherches Mathématiques sur La Loi D'Accroissement de la Population, Nouveaux Mémoires de l'Académie Royale des Sciences et Belles-Lettres de Bruxelles, 1845. -18, Art. 1. P. 1-45.

References

1. *Mitin A. K.* Geometric characteristics of nozzles and hydrodynamics of nozzle biofilters for cleaning the air-gas emissions / *A. K. Mitin, N. E. Nikolajkina, A. S. Pushnov, N. A. Zagustina* // Chemical and oil-and-gas machine building. 2016. № 1. P. 29–33. (in Russian)
2. *Mitin A. K.* The method of air biological cleaning from volatile organic compounds / *A. K. Mitin, N. E. Nikolajkina* // The future of Russian machine-building: collected works of the 8th All-Russian conference of young scientists and specialists. M.: Bauman, 2015. P. 700–704. (in Russian)
3. *Mitin A. K.* Modelling of biological cleaning of gas / *A. K. Mitin, N. E. Nikolajkina, N. A. Zagustina* // Bulletin of Tambov State Technical University. 2016. V. 22. № 1. P. 84–93. (in Russian)
4. Pat. 2548439 RF, IPC B 01 D 53/74. Regular nozzle for heat-exchanger, mainly bioreactional ones / *A. K. Mitin, N. E. Nikolajkina, A. S. Pushnov, N. A. Zagustina*. – № 2013151390/05 – 2015. bul. № 11. 6 p. (in Russian)
5. *Ravi R.* Comparison of biological reactors (biofilter, biotrickling filter and modified RBC) for treating dichloromethane vapors / *R. Ravi, L. Philip, T. Swaminathan* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2010. № 85. p. 634-639. (in English)
6. *Verhulst, P.* Recherches Mathématiques sur La Loi D'Accroissement de la Population, Nouveaux Mémoires de l'Académie Royale des Sciences et Belles-Lettres de Bruxelles, 1845. -18, Art. 1. P. 1-45. (in French)