

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Житенев, Б.Н. Применение озона для снижения окраски сточных вод текстильных предприятий легкой промышленности / Б.Н. Житенев, С.Г. Белов, Г.О. Наумчик // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2010. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 90–97.
2. Житенев, Б.Н. Исследование влияния продуктов реакции органических красителей с озоном на процесс последующей биологической очистки / Б.Н. Житенев, С.Г. Белов, Г.О. Наумчик // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2013. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 42–46.
3. Житенев, Б.Н. Спектрометрические исследования влияния дозы озона на степень деструкции красителей в водных растворах / Б.Н. Житенев, С.Г. Белов, Г.О. Наумчик // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2012. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 26–32.
4. Шапиро, С.А. Аналитическая химия / С.А. Шапиро, Я.А. Гурвич. – М.: Высшая школа, 1973 – 464 с.
5. Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 447 с.
6. Белов, С.Г. Разработка метода точного дозирования высоких удельных доз озона при обработке воды / С.Г. Белов, Г.О. Наумчик // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2011. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 73–81.
7. Мунтер, Райн. Очистка промышленных стоков / Райн Мунтер // Устойчивый водный менеджмент в бассейне Балтийского моря: Программа Балтийского университета / Уппсальский университет; под науч. ред. Ларс-Кристер Лундин. – Уппсала, 2000. – Книга 2: Использование и менеджмент водных ресурсов. – С. 219-236.
8. Кожин, В.Ф. Озонирование воды / В.Ф. Кожин, И.В. Кожин. – М.: Стройиздат, 1974. – 159 с.
9. Разумовский, С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков. – М.: Наука, 1974. – 324 с.

Материал поступил в редакцию 04.07.17

BELOV S.G., NAUMCHIK G.O. Research of formaldehyde destruction in water solutions with the help of ozone

The article claims the results of research of formaldehyde destruction in water solutions with the help of ozone. The research has been held at the basis of the method of accurate proportioning of a specific dose of ozone in relation to formaldehyde and with the use of the method, worked out by the authors. The method deals with the determination of formaldehyde in water solutions at the basis of fuchsin sulfurous acid. The results of the research of products of ozonation the solution of formaldehyde by different methods have proved that ozone interact with formaldehyde according to radical mechanism. When the first atom of oxygen join the molecule of formaldehyde, formic acid generates, and when the second atom joins – peroxy acid. Chemical decomposition of formaldehyde with the formation of carbon dioxide and water hasn't been seen. The conclusion has been made about the effectiveness of application of ozone for purification of sewage waters of textile enterprises from formaldehyde and other textile auxiliary substances.

УДК 628

Мороз В.В., Урецкий Е.А., Гуринович А.Д.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РАСЧЕТА И ПРОЕКТИРОВАНИЯ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИХ ПРОЦЕССОВ

Эксплуатация показала, что наиболее приемлемым видом оборудования для ведения процессов реагентной очистки являются типовые емкостные аппараты с механическим перемешивающими устройствами. Тем не менее, технологические возможности стандартной химической аппаратуры не учитываются. Во внимание принимается лишь объем аппаратов, позволяющий выдерживать стоки в соответствии с нормативным интервалом времени.

Характерные ошибки при подборке и обвязке химических аппаратов с перемешивающими устройствами:

- подбор оборудования без учета кинетики химических процессов;
- игнорирование гидродинамических возможностей химической аппаратуры;
- неправильная обвязка реакторов технологическими трубопроводами;
- непродуманные точки ввода сточных вод и реагентов в химический реактор;
- размещение чувствительных элементов систем автоматического регулирования (САР) вне активных зон реактора;
- отсутствие учета инерционностей САР.

Все указанные ошибки резко ухудшают эффективность использования стандартной химической аппаратуры и приводят к высокой металло- и энергоемкости технологических линий. Эффект очистки ниже ожидаемого.

В связи с этим, было необходимо разработать и применить единую методику, которая позволила бы выбрать оптимальные технологические условия и рассчитать производительность установок в зависимости от состава и количества обрабатываемых сточных вод.

Для решения этой задачи использованы методы системного анализа, которые успешно применяются при проектировании химических процессов [1], также при создании безотходных химических производств [2]. Согласно этому методу вся реакторная часть установок рассматривается как сложная химико-технологическая система (ХТС), со стоящая из отдельных подсистем, функционально связанных друг с другом. Расчленение (декомпозиция) системы на отдельные составляющие позволяет составить математическую модель каждой из подсистемы и объединить их в единое математическое описание. Такое математическое описание используется для выбора оптимальных технологических режимов процесса.

Применение этих принципов к процессам реагентной очистки сточных вод позволило выделить три иерархических уровня: кинетику химических реакций, гидродинамику аппаратов, смешивание химических реагентов с обрабатываемыми сточными водами на молекулярном уровне (микроремешивание). Функциональное соединение этих уровней привело к созданию единой методологии проектирования, схематично показанной на рис. 1. Использование этой методологии позволяет условно разбить весь процесс проектирования на три этапа:

Урецкий Евгений Аронович, член-корреспондент Белорусской инженерной технологической академии (БИТА).

Мороз Владимир Валентинович, доцент кафедры водоснабжения, водоотведения и теплоснабжения Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

Гуринович Анатолий Дмитриевич, д.т.н., профессор кафедры гидравлики и гидравлических машин Белорусской национальной инженерной академии.

Беларусь, БНТУ, 220013, г. Минск, пр. Независимости, 65.

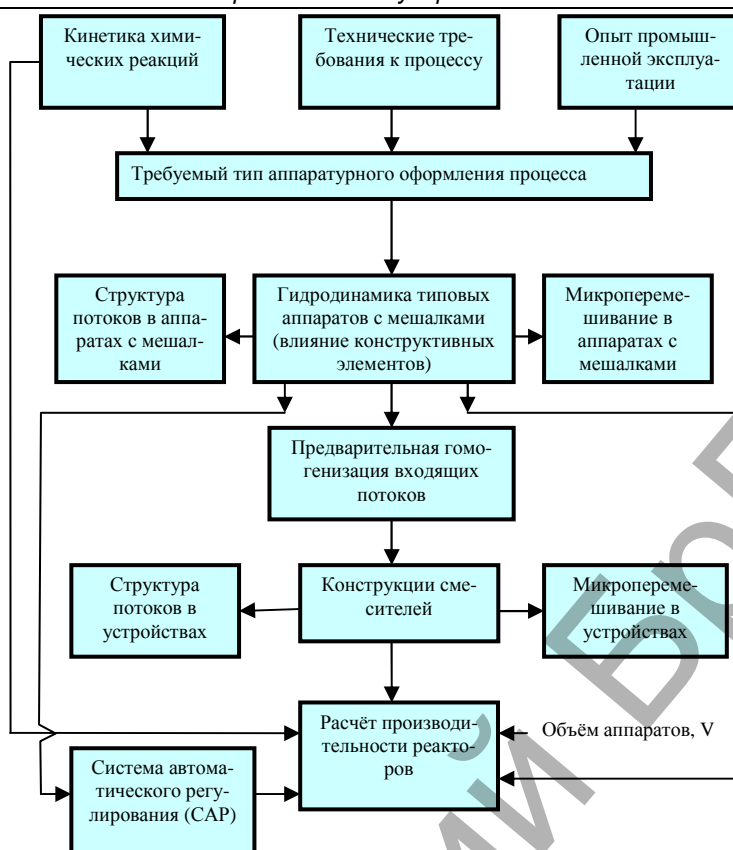


Рис. 1. Методология проектирования реакторной части установок очистки сточных вод

- анализ проблемы и постановка цели проектирования;
 - проведение научных исследований и синтез оптимальных технологических режимов;
 - алгоритм расчета реакторной части технологических схем.
- В соответствии с этими этапами проводилась разработка аппаратного оформления технологических схем.

Одним из главных условий является знание кинетики химических реакций. В связи с этим в свое время авторами были проведены исследования кинетики химических реакций, используемых для реагентной очистки сточных вод. Эти исследования показали, что реакции восстановления хрома (VI), гидролиза, являются реакциями второго порядка и характеризуются высокими значениями констант скоростей. При этом константа скорости восстановления хрома (VI) зависит от величины pH среды (для амфотерной гидроокиси Cr(OH)₃ оптимальная величина pH осаждения 8–9,5, т.к. при значении pH выше 9,5 гидроокись начинает растворяться).

Математическая модель кинетики реакции была получена в следующем виде

$$\frac{d[Cr^{6+}]}{dt} = -k_1 [Cr^{6+}]^2,$$

где $k_1 = 1.11 \cdot 10^{12} e^{-4.9pH} \left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right]$ при 200С.

Для реакции нейтрализации математическая модель кинетики в диапазоне значения pH = 8–9,5 описывается уравнением

$$\frac{d[Cr^{6+}]}{dt} = -k_2 [Cr^{3+}]^2,$$

где $k_2 = 2.3 \cdot 10^4 \left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right]$ при 200С.

Причинами высокой металло- и энергоемкости являются игнорирование скоротечности химических процессов, используемых в реагентной очистке, и конкретная гидродинамическая обстановка в аппаратах.

Как показали исследования кинетики химической реакции восстановления шестивалентного хрома – процесса, считавшегося наиболее продолжительным, он также скоротечен. Для проведения его в промышленной установке необходимо обеспечить время смешения, определяемое по формуле

$$\tau_{см} \leq \frac{\ln\left(\frac{1}{1-\eta}\right)}{10kC_0},$$

где η – степень однородности среды;

C_0 – начальная концентрация Cr⁶⁺;

K – константа скорости реакции.

Расчет по формуле для степени однородности среды $\eta = 0,99$,

$C_0 = 3,36 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{литр}}$, pH=4.5 приводит к значению $\tau_{см} = 3$ секун-

ды. При меньших значениях pH, $\tau_{см}$ еще меньше.

Промышленные аппараты стандартной конструкции с пропеллерной мешалкой обеспечивают $\tau_{см} = 28$ с, для турбинных $\tau_{см} = 14$ с [4], что более чем на порядок меньше нормативных 30 минут [3].

Цель проектирования технологии реагентной очистки сточных вод заключается в том, чтобы разработать аппаратное оформление процесса на основе типового аппарата с механической мешалкой, обеспечивающей интенсивное перемешивание сточных вод с реагентами.

Для изучения гидродинамики типовых аппаратов с якорными мешалками и пропеллерными нами ранее было проведено исследование проточных свойств этих аппаратов и структуры потоков. Для этого использовался метод входного возмущения, когда на вход аппарата наносится возмущение каким-нибудь индикатором, а на выходе регистрируется кривая изменения концентрации индикатора во времени [1]. Таким методом проводилось изучение структуры потоков как на лабораторных, так и промышленных аппаратах. При изучении промышленных аппаратов с якорными мешалками в качестве индикаторов авторами использовался раствор соли CuCl₂.

Было проведено более 150 опытов. При анализе кривых отклика на лабораторном аппарате с пропеллерными мешалками, геометрически подобном промышленному аппарату, было установлено, что модель структуры потоков этого аппарата в широком диапазоне изменения числа оборотов мешалки ($n=120-960$ об/мин) и расхода жидкости отвечает модели идеального смешения. Это объясняется высокой интенсивностью смешения пропеллерной мешалкой (время гомогенизации 20 с) и использования энергии, создаваемой тангенциальным вводом жидкости, обеспечивая дополнительную турбулизацию потока.

Авторами была изучена структура потоков в аппаратах с якорными мешалками на стандартных аппаратах объемом, $2,5 \text{ м}^3$, $5,0 \text{ м}^3$, $6,3 \text{ м}^3$ при различных способах подачи и вывода жидкости, из аппарата. Для оценки структуры потоков жидкости на основе полученных экспериментальных кривых отклика были использованы известные модели идеального перемешивания, идеального смешения с застойной зоной, ячеечная модель с рециклом, двухячеечная модель с ячейками неравного объема и циркуляцией и более сложные модели – двухзонная диффузионная и циркуляционная с застойной зоной.

В процессе исследований было установлено, что увеличение расхода жидкости во всех случаях улучшает перемешивание и приближает модель структуры потоков к идеальному перемешиванию.

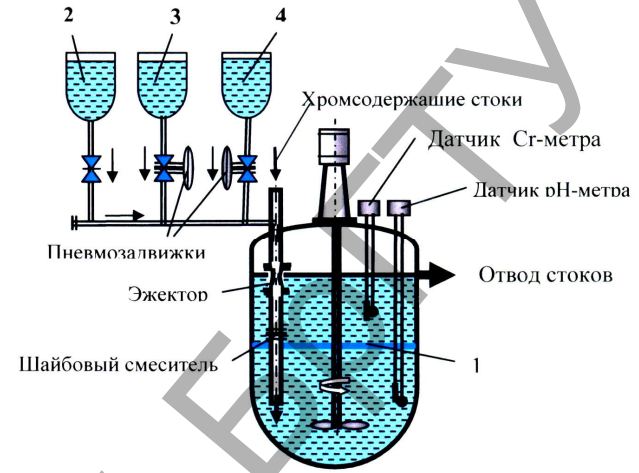
При расчете химических реакторов наряду с данными по кинетике химических реакций и структуре потоков аппарата необходимо учитывать уровень смешения. Различают два предельных состояния: полная сегрегация (ПС) и максимальная смешанность (МС).

Было установлено, при числах оборотов $n \geq 700$ об/мин имеет место состояние полной сегрегации и полностью исключаются проски не прореагировавшего вещества на выход.

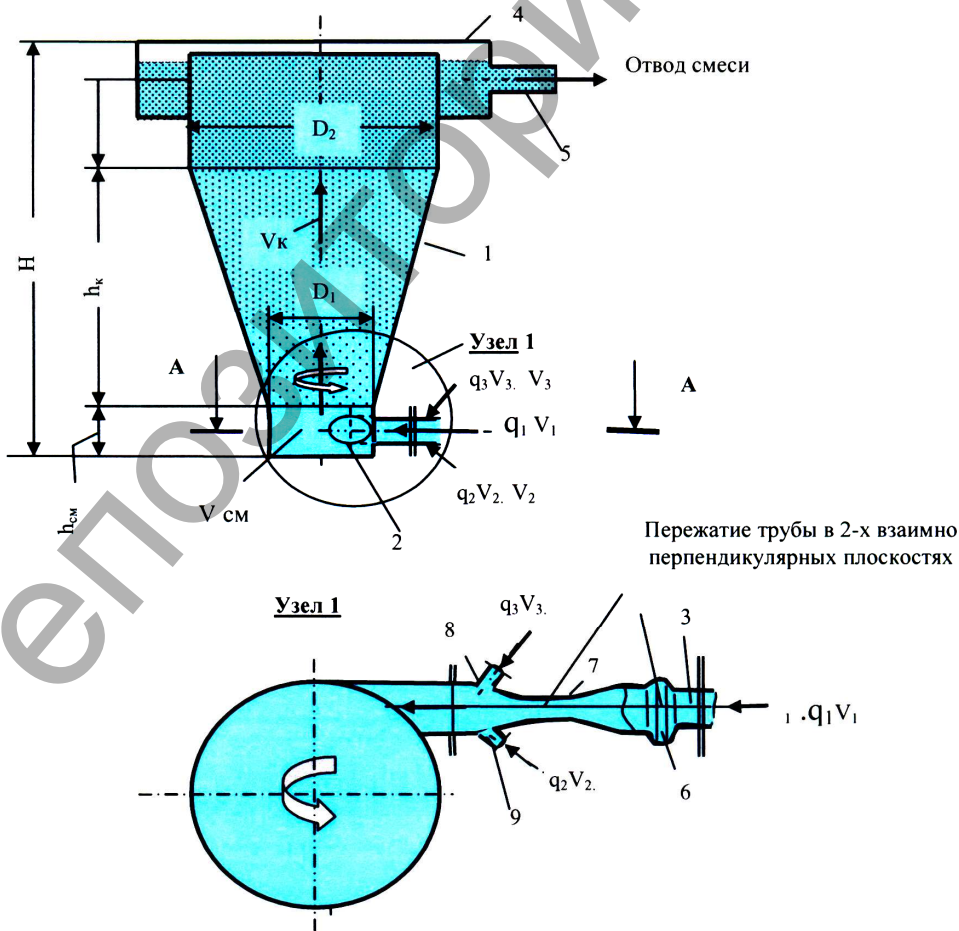
Это состояние и является наиболее благоприятным для проведения быстрых химических реакций, к которым относятся реакции нейтрализации, гидролиза и восстановления хрома (VI). Для эффективного смешения реагентов с обрабатываемой сточной жидкостью, а также с целью увеличения производительности установки за счет

снижения времени пребывания смеси, были разработаны различные устройства, обеспечивающие максимальное перемешивание.

Используя стандартный аппарат с пропеллерной мешалкой и трубой переадавливания, в последней были установлены эжектор и шайбовый смеситель. Благодаря такому техническому решению было обеспечено интенсивное перемешивание реагентов с обрабатываемыми стоками (рис. 2). В процессе исследований было установлено, что во всём диапазоне изменения расходов потоков и реагентов, было обеспечено идеальное перемешивание.



1 – реактор хромосодержащих сточных вод; 2 – дозатор Cr-содержащих ОТР; 3 – дозатор раствора кислоты; 4 – дозатор восстановителя
Рис. 2. Устройство для очистки промышленных сточных вод по а.с. 998365 (Урецкий Е.А. и др.)



1 – цилиндрический корпус; 2 – камера смешения; 3 – входной тангенциальный патрубок; 4 – кольцевой периферийный лоток; 5 – отводящий патрубок; 6 и 7 – развёрнутые под углом 90° сжатые овальные сечения; 8, 9 – насадки для ввода реагентов

Рис. 3. Схема аппарата для проведения процессов предварительного смешения и последующего хлопьеобразования

Время пребывания в стандартных реакторах можно сократить ещё более, если на входе в них потоков будет установлен статический смеситель.

Так, например, была разработана разновидность статического смесителя, заблокированного с коническим смесителем [5]. Этот аппарат защищён патентом на полезную модель и приведён на рис. 3.

Эксперименты показали, что, несмотря на малое время пребывания реакционной массы в смесителе (от 8 до 40 секунд), степень превращения вещества соответствует расчётной.

Экспериментальные исследования по микроперемешиванию показали, что превращение вещества соответствующей полной сегрегации может быть достигнуто в аппаратах с мешалками при подаче реагентов в зону интенсивного перемешивания (на края лопастей), либо в комбинированном аппарате, состоящем из последовательно соединённых статического смесителя и типового аппарата с перемешивающим устройством.

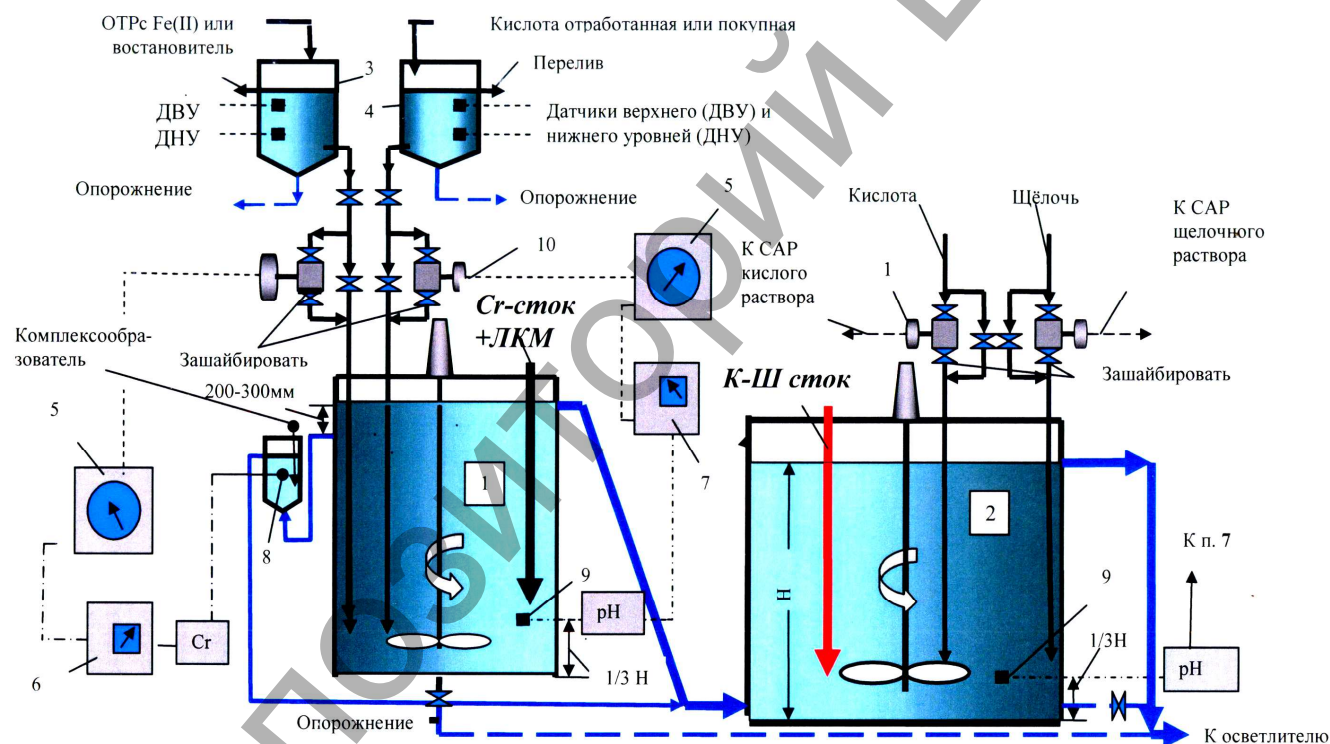
При этом стало возможным добиться в стандартных химических аппаратах с механической мешалкой (даже без статических смесителей) сокращения времени пребывания обрабатываемых стоков в 8–10 раз, против установленных [3].

Пример обвязки автоматизированного реакторного узла показан на рис. 4. Этот узел реализован на Брестском электромеханическом заводе (БЭМЗ) и многих др.

На БЭМЗ, после внедрения реакторного узла, появилась возможность высвободить 7 химических аппаратов из 9 установленных по проекту, при одновременном увеличении нагрузки на оставшиеся более чем в 3 раза.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кафаров, В.В. Системный анализ процессов химических технологий / В.В. Кафаров, И.Н. Дорохов. – М.: Наука, 1976.
2. Кафаров, В.В. Принципы создания безотходных химических производств. – М.: Химия, 1982.
3. Рекомендации по проектированию водоснабжения и канализации цехов гальванических покрытий. Госстрой СССР, ГПИ "САНТЕХНИПРОЕКТ". БЗ-79. – М., 1992.
4. Васильцов, Э.Л. Аппараты для перемешивания жидких сред: Справочное пособие / Э.Л. Васильцов [и др.]. – Л.: Машиностроение, 1979.
5. Вихревой аппарат: пат. 4810 ВУ, МПК C02F 5/00 / Е.А. Урецкий, В.В. Мороз, Е.И. Дмухайло; заявитель Брестский гос. техн. ун-т. - №и20080317; заявл 16. 04.2008; – опубл. 04. 08.2008 / Гос. реестр полезн. моделей.



1 – реактор хромстоков $V = 1 \text{ м}^3$; 2 – реактор нейтрализации всех видов сточных вод – 2 м^3 ; 3 – дозатор ОTR, содержащих железо (II) или резервный товарный восстановитель; 4 – дозатор кислых ОTR или резервный покупной; 5 – потенциометр КСП – 3п; 6 – вторичный прибор Cr-метра; 7 – вторичный прибор pH – метра П-205; 8 – первичный датчик хром-метра ЭЗ-01; 9 – первичный датчик pH-метра ДПГ-4м; 10 – мембранный исполнительный механизм с пневмозадвижкой

Рис. 4. Автоматизированный реакторный узел обработки стоков ПЗП и ППП с элементами САР

Материал поступил в редакцию 03.03.14

MOROZ V.V., URETSKIY E.A., GURINOVICH A.D. Development of methodology for calculation and design of hardware design resource processes

Researches. The method of calculation and design of hardware design resource processes. An example of an automated reactor unit.