

УДК 628.356

## РАЗРАБОТКА, ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ РЕАКТОРНЫХ УЗЛОВ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ПРИБОРО И МАШИНОСТРОЕНИЯ.

Дарманян А.П., Урецкий Е.А., Субботкин Л.Д., Мороз В.В.

Академия строительства и архитектуры (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского»

295007, Республика Крым, г. Симферополь;

Брестское отделение Белорусской Инженерной Технологической Академии (БИТА);

Брестский государственный технический университет, г. Брест, Республика Беларусь

email: ldsword@mail.ru

**Аннотация** Расчет по методу системного анализа, применяемый при проектировании химических процессов показал, что в стандартных химических аппаратах с перемешивающими устройствами, при незначительных доработках, можно выбрать оптимальные технологические условия и рассчитать производительность установок в зависимости от состава и количества обрабатываемых сточных вод. Проведенная декомпозиция системы на отдельные составляющие позволила составить математическую модель каждой из подсистемы и объединить их в единое математическое описание. Такое математическое описание используется для выбора оптимальных технологических режимов процесса. Полученная методика расчета позволила интенсифицировать процессы обезвреживания промышленных сточных вод, при этом высвободить 7 химических аппаратов из 9 установленных по проекту, при одновременном увеличении нагрузки на оставшиеся более чем в 3 раза без ухудшения качества очистки сточных вод

**Ключевые слова:** обезвреживание сточных вод, химический процесс, система автоматического регулирования, химическая аппаратура, реагент, гидродинамика, кинетика химических реакций, гидролиз, математическая модель, пропеллерная мешалка, турбинная мешалка, якорная мешалка, индикатор, вихревой смеситель, хлопьеобразование.

Эксплуатация показала, что наиболее приемлемым видом оборудования для ведения процессов реагентной очистки являются типовые емкостные аппараты с механическим перемешивающими устройствам. 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 инерционности САР;

Все указанные ошибки резко ухудшили эффективность использования стандартной химической аппаратуры и привели к высокой металло- и энергоёмкости технологических линий. Эффект очистки ниже ожидаемого.

Необходимо применять единую методику, которая позволит 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, также при создании безотходных химических производств согласно этому методу вся реакторная часть установок рассматривается как сложная химико-технологическая система (ХТС), 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 рисунке 1.

Использование этой методологии позволяет условно разбить весь процесс проектирования на три этапа:

Разработка, проектирование и внедрение реакторных узлов процессов очистки сточных вод предприятий приборо и машиностроения

-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 аппаратурного оформления технологических схем.

Одним из главных условий является знание кинетики химических реакций. В связи с этим были проведены исследования кинетики

химических реакций, используемых для реагентной очистки сточных вод» [1,2.3.4.5.6].

Эти исследования показали, что реакции восстановления хрома (IV), 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)<sub>3</sub> оптимальная величина pH осаждения 8-9,5, т.к. при значении pH выше 9,5 гидроокись начинает растворяться) [1].

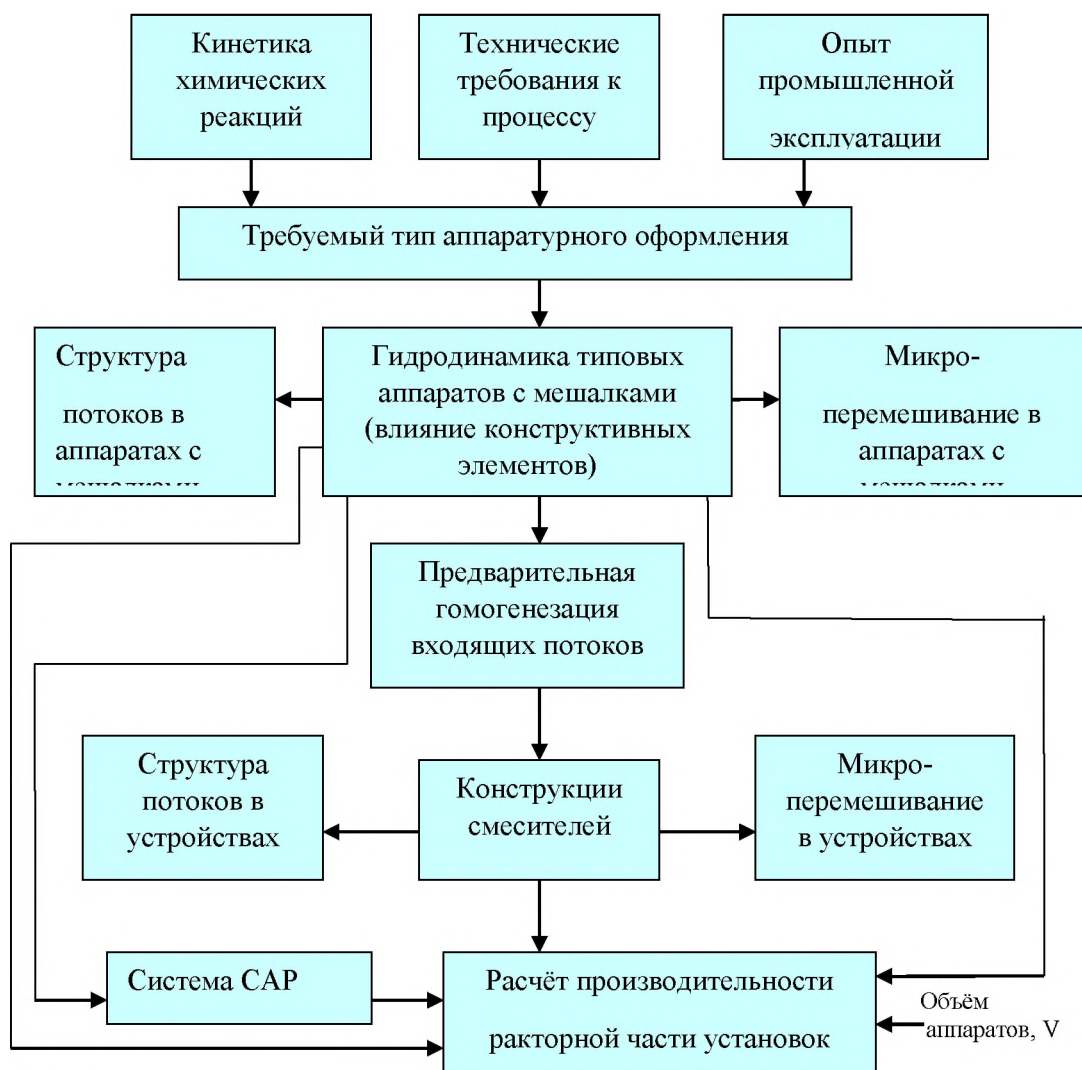


Рис. 1. Методология проектирования реакторной части установки очистки сточных вод

Fig. 1. The design methodology of the reactor part of the wastewater treatment plant

Математическая модель кинетики реакции была, получена, в следующем виде [1,2]

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

где,  $k_1 = 1.11 \cdot 10^{12} \cdot e^{-4.9pH}$ ,  $[\frac{л}{моль \cdot с}]$  при  $20^{\circ}C$

Для реакции нейтрализации математическая модель кинетики в диапазоне значения рН 8-9,5 описывается уравнением:

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

где,  $k_2 = 2.3 \cdot 10^4 [\frac{л}{моль \cdot с}]$  при  $20^{\circ}C$

Причинами высокой металлоемкости и энергоемкости являются: игнорирование скоротечности химических процессов, используемых в реагентной очистке и конкретной гидродинамической обстановки в аппаратах.

Как показали исследования кинетики химической реакции восстановления шестивалентного хрома (процесса, считавшегося наиболее продолжительным), он также скоротечен [1,2]. Для проведения его в промышленной установке необходимо обеспечить время смешения, определяемое по формуле

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

где  $\eta$  - степень однородности среда

$C_0$  - начальная концентрация

$k$  - константа скорости реакции

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

$$C_0 = 3,36 \cdot 10^{-4} \frac{моль}{литр}, pH=4.5$$

приводит к значению  $\tau_{см}=3$  секунды.

При меньших значениях рН  $\tau_{см}$  еще меньше.

Промышленные аппараты стандартной конструкции не обеспечивают таких малых времен смешения. Так, для пропеллерных мешалок  $\tau_{см}=28с$ , для турбинных  $\tau_{см}=14с$

В этих аппаратах невозможно добиться необходимых условий проведения быстрых реакций, а увеличение времени пребывания до 30 минут, не является лучшим решением. Кроме того, высокая степень превращения вещества (до 0,99) требует учета проточных свойств аппаратов,

гидродинамика которых в настоящее время изучена недостаточно. И это касается не только моделей структуры потоков аппаратов с пропеллерными мешалками при различных способах подачи реагентов, но и смешении их с обрабатываемыми сточными водами на молекулярном уровне [6,7], которое и определяет качество смешения и возможность проскока непрореагировавшего вещества на выход из аппарата.

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 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 [1,2]. Таким методом проводилось изучение структуры потоков как лабораторных, так и промышленных аппаратов. При изучении промышленных аппаратов с якорными мешалками в качестве индикаторов использовались радиоактивные изотопы (метод РАИ), а в остальных случаях - раствор соли КС1 [6,7].

Лабораторная установка для изучения гидродинамики аппаратов показана на фотографии (рис.2). 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 модель идеального смешения. Это объясняется высокой интенсивностью смешения пропеллерной мешалкой (время гомогенизации 20 с), и использования энергии, создаваемой тангенциальным вводом жидкости, обеспечивающей дополнительную турбулизацию потока.

На базовом предприятии Брестском электромеханическом заводе (БЭМЗ) была изучена структура потоков в аппаратах с якорными мешалками на стандартных аппаратах объемом 2,0 м<sup>3</sup>, 2,5 м<sup>3</sup>, 5,0 м<sup>3</sup>, 6,3 м<sup>3</sup> при различных способах подачи и отвода жидкости.

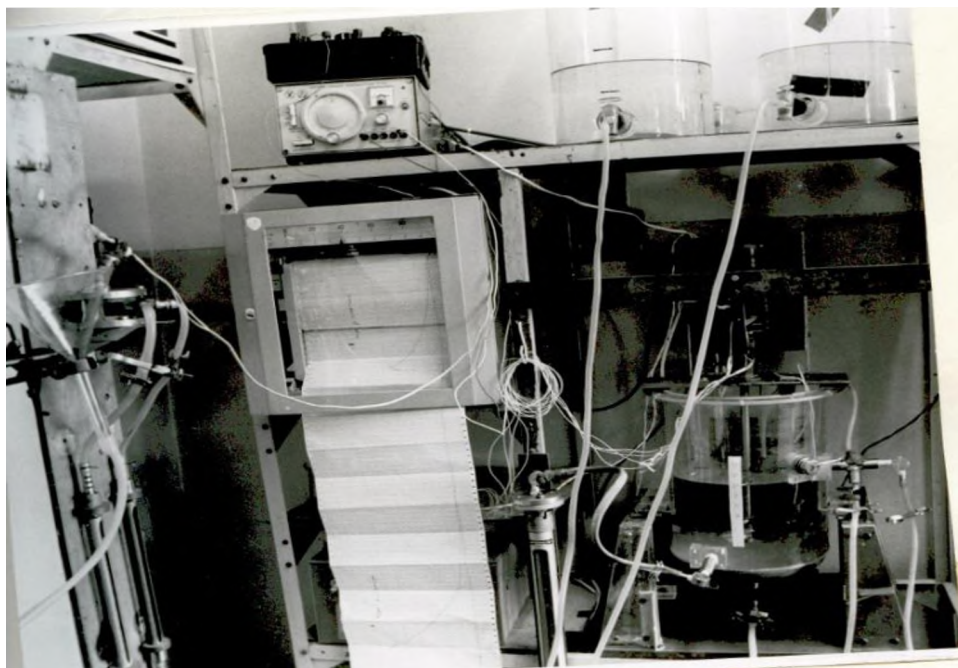


Рис. 2. Лабораторная установка для изучения структуры потоков в аппаратах, оборудованных механическими мешалками

Fig. 2. Laboratory setup to study flow patterns in machines equipped with mechanical agitators

Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 3.

Установка состоит из аппарата с пропеллерной мешалкой. Привод мешалки осуществляется от электродвигателя постоянного тока через ременную передачу. Число оборотов электродвигателя регулируется изменением напряжения, подаваемого от автотрансформатора к выпрямителю. Параметры тока, потребляемого электродвигателем, регистрируются вольтметром и амперметром. Число оборотов вала мешалки регистрируется тахометром. Вода в аппарат подается с помощью насоса из ёмкости. Расход регулируется вентилем. Электропроводность раствора, уходящего из аппарата, определялась с помощью кондуктометрической ячейки и измерительной системы (рис.3), состоящей из согласующего усилителя и потенциометра и фиксировалась на ленте прибора. Раствор из аппарата сбрасывался в канализацию. В качестве рабочей жидкости использовалась дистиллированная вода, индикатором служил хлористый натрий. Жидкость подавалась область мешалки.

Наилучшее соответствие экспериментальным данным, полученным на аппаратах различного масштаба, показала рециркуляционная  $\varphi = 0,3$ ,  $r_z =$

$10^{-3}$ , причем, ясно доказано существование застойных зон в аппарате. Увеличение расхода жидкости 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). Расчет превращений вещества для этого предельного состояния, в случае реакции второго порядка, обнаруживает разницу в выходе до 7% да реагентов и сточной жидкости перемешанных на входе в аппарат.

В результате проведенных исследований установлено, что только при определенных числа оборотов ( $n \geq 700$  об/мин) или при определенном расходе реагентов ( $Da \approx 1$ ) при  $n=88$  об/мин имеет место состояние полной сегрегации, т.е. достигается максимум превращения вещества и полностью исключаются проскоки не прореагировавшего вещества на выход. Это состояние и является наиболее благоприятным для проведения быстрых химических реакций, к которым относятся реакции нейтрализации, гидролиза и восстановления.

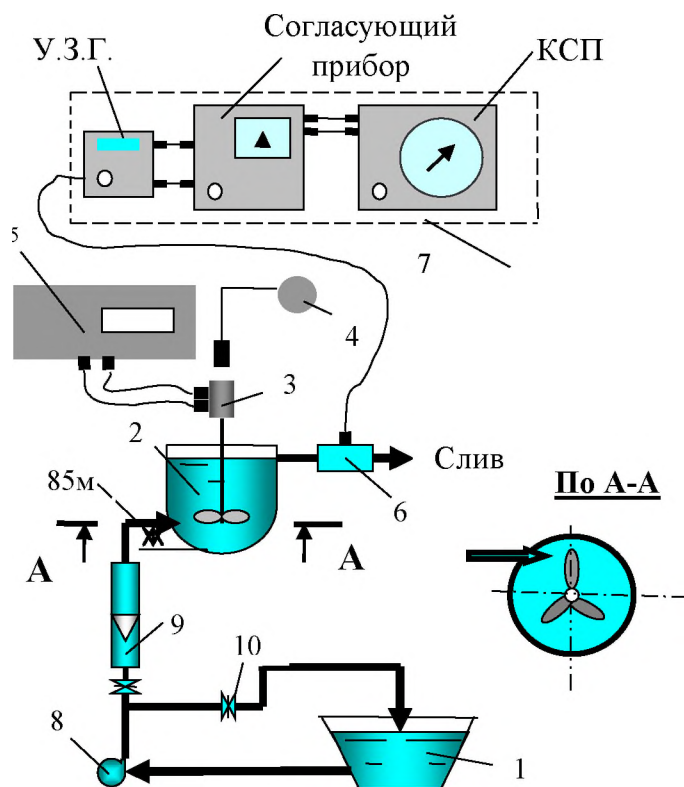


Рис. 3. Схема экспериментальной установки  
Fig. 3. The scheme of the experimental setup

1 – ёмкость с дистиллированной водой; 2 – аппарат с мешалкой; 3 – электродвигатель; 4 – тахометр; 5 – система регулирования числа оборотов; 6 – кондуктометрическая ячейка; 7 – система замера электропроводности; 8 – насос; 9 – ротаметр; 10 – вентили;

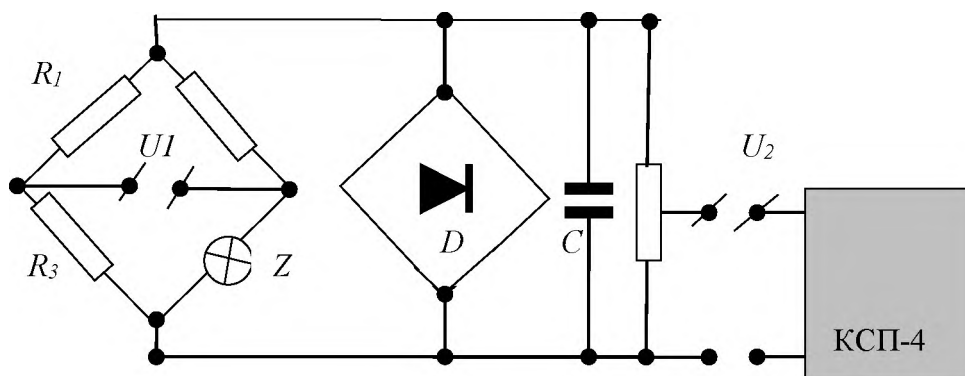


Рис. 4. Схема для измерения электропроводности  
Fig. 4. Scheme for measuring conductivity

$R_1 = R_2 = 3,3 \text{ кОм}$ ;  $R_m$  – магазин сопротивлений (потенциометр);  $C = 2 \text{ мкф}$  (тип К50) – фильтр;  $D = 310$  (4 шт) – выпрямительный мост;  $P_3 = 1,5 \text{ кОм}$  – потенциометр;  $U_1$  – питающее напряжение от любого звукового генератора;  $U_2 - 1 - 3 \text{ В}$ ,  $2 - 3 \text{ кГц}$ , переменный ток;  $Z$  – измерительная ячейка (2 пластины)

На основании проведённых исследований [4] были разработаны реакторные ресурсосберегающие узлы и компактные устройства, обеспечивающие эффективное

проведение процессов очистки промышленных сточных вод [5,8,9].

Эффективное обезвреживание сточных вод производств защитных покрытий и печатных может быть осуществлено с помощью

малозатратного ресурсосберегающего «вихревого смесителя» (рисунок 5, 6, 7), конструкция которого защищена патентом на полезную модель [10].

Структура потоков в статических смесителях определялась экспериментально на лабораторной установке путем изучения реакции системы на входное возмущение.

В процессе исследований установлено, что степень сегрегации реагентов и обрабатываемых сточных вод при последовательном прохождении их через входной тангенциальный патрубок 3 и камеру смешения 2 составляет не менее 95%. Практически совокупность этих стадий перемешивания при широком спектре расходов

сточных вод и реагентов представляет собой идеальный смеситель.

Вихревой смеситель функционирует следующим образом. Сточные воды, подлежащие обработке, поступают во входной тангенциальный патрубок 3, который сплюснен в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Поток воды, проходя через сжатые овальные сечения 6 и 7, ускоряется и приобретает винтовой характер, чем достигается интенсивное смешение в полном объеме жидкости на выходе.

Непосредственно перед входом в корпус 1 через насадки 8, 9, расположенные под углом к боковым сжатым сечениям, вводятся реагенты.

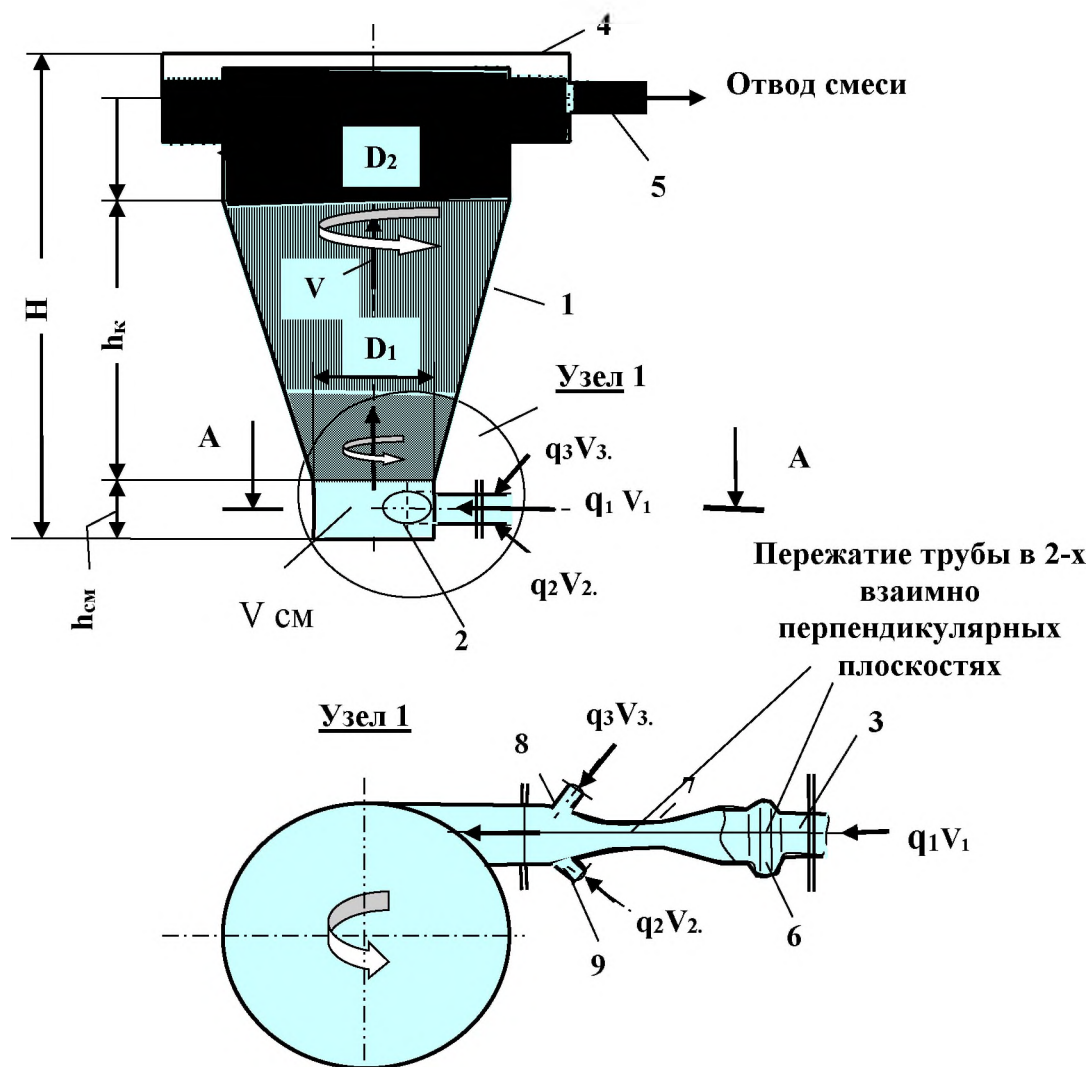


Рис. 5. Схема аппарата для проведения процессов предварительного смешения и последующего хлопьеобразования. 1 - цилиндрический корпус; 2 - камера смешения; 3 - входной тангенциальный патрубок; 4 - кольцевой периферийный лоток; 5 - отводящий патрубок; 6 и 7 - развёрнутые под углом  $90^\circ$  сжатые овальные сечения; 8, 9 - насадки для ввода реагентов

Fig. 5. Scheme of the apparatus for carrying out the processes of preliminary mixing and subsequent flocculation. 1 - cylindrical body; 2 - mixing chamber; 3 - tangential inlet connection; 4 - ring peripheral tray; 5 - outlet pipe; 6 and 7 - compressed oval sections, developed at an angle of  $90^\circ$ ; 8, 9 - nozzles for entering reagents

На рисунке 6 приведен график отношений площадей  $F_o/F$  овального сечения к

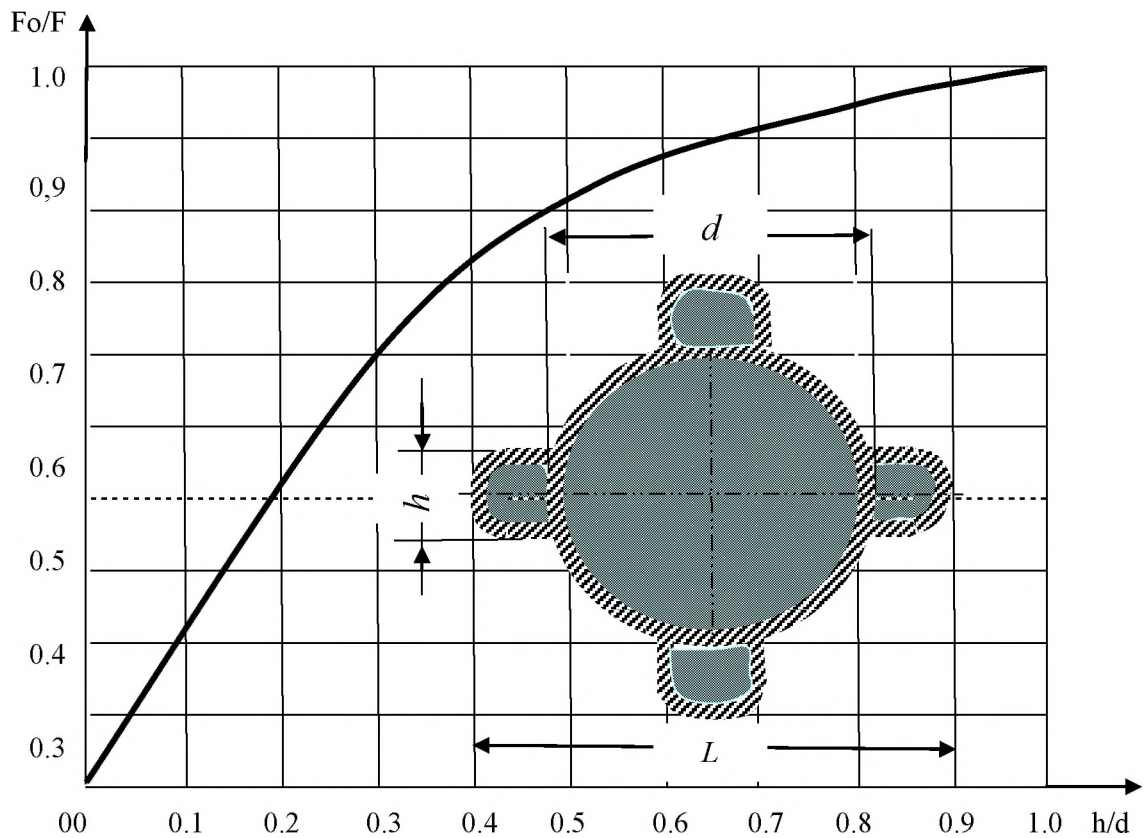


Рис. 6. Отношение площадей  $F_o/F$  овального сечения к круглому сечению в зависимости от степени пережатия цилиндрического насадка. Геометрические характеристики насадка

Fig. 6. The ratio of the areas  $F_o / F$  of the oval section to the circular section depending on the degree of compression of the cylindrical nozzle. Geometric characteristics of the nozzle

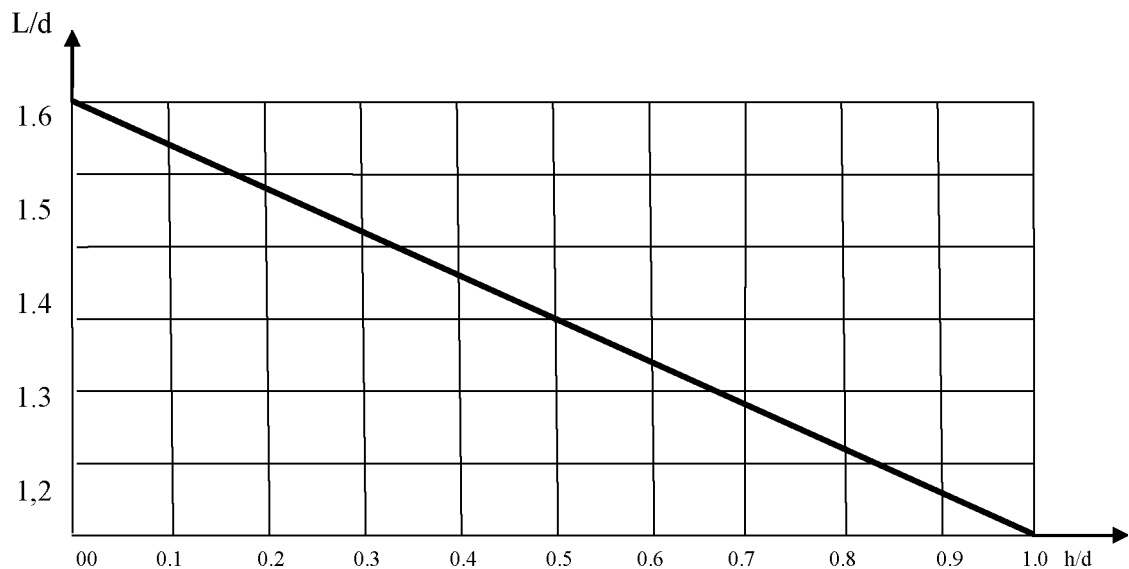


Рис. 7. Отношение ширины овального сечения насадка к его диаметру в зависимости от степени пережатия  $h/d$  цилиндрического насадка

Fig. 7. The ratio of the width of the oval section of the nozzle to its diameter depending on the degree of clamping  $h / d$  cylindrical nozzle

коллектора, на которых сорбируются органические и другие загрязнения.

Время пребывания обрабатываемой смеси в конической части соответствует времени

достижения минимума оптической плотности. Основные параметры работы аппарата хлопьеобразования приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Основные параметры работы аппарата хлопьеобразования

Table 1-the Main parameters of the flocculation apparatus

Параметр	Обозначение	Ед. измерения	Величина
Время пребывания в смесительной камере	$\tau_{см}$	с	20–30
Скорость истечения среды из сопел в смесительной камере	V	м/с	Не более 0,5
Соотношение скоростей истечения сред из сопел	$V_1/V_2/V_3$	–	Не менее 5
Скорость движения среды на выходе из смесительной камеры	$V_{см}$	м/с	Не более 0,5
Скорость движения среды на выходе из камеры хлопьеобразования	$V_k$	м/с	Не более 0,005

## ВЫВОД

Расчеты, произведенные по специально составленным программам, показали, что в стандартных аппаратах с перемешивающими устройствами при незначительных доработках, по рекомендациям авторов, можно резко интенсифицировать процессы обезвреживания промышленных сточных вод. Это позволило на базовом объекте высвободить 7 химических аппаратов из 9 установленных по проекту, при одновременном увеличении нагрузки на оставшиеся более чем в 3 раза без ухудшения качества очистки сточных вод [8,11].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Урецкий Е.А. Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий. Монография: Издательство LAP LAMBERT Academic Publishing, Germany, С. 2014 - 360.
2. Гогина Е.С., Гуринович А.Д, Урецкий Е.А. Ресурсосберегающие технологии промышленного водоснабжения и водоотведения: Справочное пособие. М., Издательство Ассоциации строительных ВУЗов России, 2012. – С 312.
3. Субботкин Л.Д., Урецкий Е.А., Мороз В.В. Разработка и внедрение ресурсосберегающей технологии совместной очистки сточных вод гальванического и покрасочного производств // Сб. научных трудов Строительство и техногенная безопасность. – Симферополь: КФУ-АСА, 2017. – № 8 (60) – С. 73–78.
4. Субботкин Л.Д., Урецкий Е.А., Мороз В.В. Исследования процессов совместной физико-химической очистки сточных вод гальванического и покрасочного производства. //Сб. научных трудов Строительство и техногенная безопасность. –

Симферополь: КФУ-АСА, 2017. – № 8 (60) – С. 137–143.

5. Урецкий Е.А., Мороз В.В., Субботкин Л.Д., Дарманиян А.П. Разработка и внедрение реакторных узлов для проведения процессов хлопьеобразования и сорбции лакокрасочных материалов на оксигидратных коллекторах// Вестник БГТУ – Водохозяйственное строительство и теплоэнергетика. – 2018. – № 23.

6. Дарманиян, А.П. Исследование влияния степени смешения реагентов на скорость химической реакции в проточном реакторе / А.П. Дарманиян, О.А. Тишин, Н.В. Тябин // Тезисы доклада 8-й Всесоюзной конференции по химическим реакторам (Хим. Реактор–8): т. 2. – Чимкент, 1983. – С. 312–317.

7. Дарманиян, А.П. К вопросу об изучении кинетики химических реакций в проточных аппаратах смешения // Журнал прикладной химии. – т. 8. – 1985. – № 9. С. 2046–2050.

8. Способ совместной очистки сточных вод лакокрасочных производств и производств защитных покрытий и плат: пат. 12453 Республика Беларусь / Е.А. Урецкий, В.В. Мороз; заявитель БГТУ – № 20071107; заявлено 11.09.2007; опубликовано 16.07.2009 / Гос. реестр на изобретение.

9. Устройство для проведения физико-химических процессов: пат. Республика Беларусь / Е.А. Урецкий, В.В. Мороз; заявитель БГТУ – № u 20150026; заявлено 26.01.2015; опубликовано 19.03.2015 / Государственный реестр полезных моделей.

10. Вихревой аппарат: патент 4810 Республика Беларусь / Е.А. Урецкий, В.В. Мороз, Е.И. Дмухайло; заявитель Брестский ГТУ – № 20080317; заявлено 16.04.2008; опубликовано 04.08.2008 / Государственный реестр полезных моделей.

11. Акт внедрения НИР от 16.10 2014, г Брест “Технология обезвреживания сточных вод покрасочного производства в рамках очистных



сооружений гальванического производства БЭМЗ  
без использования дополнительного оборудования”

## REFERENCES

1. Uretsky E.A. Resource-saving technologies in water management of industrial enterprises. Monograph: Publisher LAP LAMBERT Academic Publishing, Germany, p. 2014-360.
2. Gogina E.S., Gurinovich A.D., Uretsky E.A. Resource-saving technologies of industrial water supply and wastewater: a reference guide. M., Publishing House of the Association of Construction High Schools of Russia, 2012. - P 312.
3. Subbotkin LD, Uretsky E.A., Moroz V.V. Development and implementation of resource-saving technology of joint wastewater treatment of electroplating and painting facilities // Coll. scientific papers Construction and technological safety. - Simferopol: KFU-ASA, 2017. - № 8 (60) - P. 73–78.
4. Subbotkin LD, Uretsky E.A., Moroz V.V. Investigation of processes of joint physicochemical treatment of wastewater from electroplating and painting production. // Sat. scientific papers Construction and technological safety. - Simferopol: KFU-ASA, 2017. - № 8 (60) - p. 137–143.
5. Uretsky, EA, Moroz, VV, Subbotkin, LD, Darmanyan, A.P. Development and implementation of reactor units for carrying out the processes of flocculation and sorption of paints and varnishes on oxyhydrate collectors. Vestnik BGTU - Water Management and Thermal Power Engineering. - 2018. - № 23.
6. Darmanyan, A.P. Study of the influence of the degree of mixing of reagents on the speed of a chemical reaction in a flow reactor / A.P. Darmanyan, O.A. Tishin, N.V. Tyabin // Abstracts of the report of the 8th All-Union Conference on Chemical Reactors (Chem. Reactor – 8): V. 2. - Chimkent, 1983. - P. 312–317.
7. Darmanyan, A.P. On the question of the study of the kinetics of chemical reactions in flow-through mixing devices // Journal of Applied Chemistry. - V. 8. - 1985. - No. 9. S. 2046-2050.
8. The method of joint wastewater treatment of paint and varnish production and production of protective coatings and boards: Pat. 12453 Republic of Belarus / E.A. Uretsky, V.V. Frost; applicant BSTU - № 20071107; announced September 11, 2007; published 07.16.2009 / State. registry for the invention.
9. Device for carrying out physical and chemical processes: Pat. Republic of Belarus / E.A. Uretsky, V.V. Frost; applicant BSTU - № u 20150026; announced 01/26/2015; published 03/19/2015 / State Register of utility models.
10. Vortex apparatus: patent 4810 Republic of Belarus / E.A. Uretsky, V.V. Moroz, E.I. Dmuhaylo; applicant Brest State Technical University - № 20080317; announced April 16, 2008; published 04.08.2008 / The state register of utility models.
11. The act of introducing research from 16.10.2014, g. Brest “The technology of neutralization of wastewater of the painting production as part of the BEMZ electroplating treatment facilities without the use of additional equipment

## DEVELOPMENT, DESIGN AND IMPLEMENTATION OF REACTOR KNOTS OF THE PROCESSES OF CLEANING OF WASTE WATER OF ENTERPRISES OF THE DEVICE AND ENGINEERING.

Darmanyan A.P., Uretsky E.A., Subbotkin LD, Moroz V.V.

**Summary** Calculation using the method of system analysis used in the design of chemical processes has shown that in standard chemical apparatus with mixing devices, with minor modifications, it is possible to select the optimum process conditions and calculate the productivity of the plants, depending on the composition and quantity of treated sewage. The decomposition of the system into separate components made it possible to compile a mathematical model of each of the subsystems and combine them into a single mathematical description. This mathematical description is used to select the optimal technological process regimes. The received calculation technique allowed to intensify the processes of neutralizing industrial wastewater, while releasing 7 chemical devices from 9 installed by the project, while increasing the load for the remaining more than 3 times without deteriorating the quality of wastewater treatment

**Key words** waste water neutralization, chemical process, automatic control system, chemical equipment, reagent, hydrodynamics, kinetics of chemical reactions, hydrolysis, mathematical model, propeller stirrer, turbine stirrer, anchor stirrer, indicator, vortex mixer, flocculation.