

АППАРАТ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ РЕЦИКЛИНГА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

И.Н. Липунов, В.И. Легкий, И.Г. Первова

**Уральский государственный лесотехнический университет,
г. Екатеринбург**

С целью интенсификации массообменных и реакционных процессов, протекающих в гетерогенных средах, разработана конструкция высокотехнологичного аппарата, в котором создаются гидродинамические условия, обеспечивающие высокую степень турбулизации жидкости в ядре потока и непрерывное обновление поверхности твердофазного реагента жидкостью. Повышение диффузных и кинетических характеристик этих процессов приводит к сокращению времени пребывания гетерогенной системы в реакционной зоне аппарата и повышению его производительности.

Ключевые слова: гетерогенные системы, массообменные и реакционные процессы, интенсификация, техническое устройство, конструкция

Apparatus for Intensification of Recycling Processes of Industrial Wastewater

I.N. Lipunov, V.I. Legky, I.G. Pervova

Ural State Forest Engineering University, 620100 Yekaterinburg, Russia

The design of a high-technology apparatus has been developed with the purpose of intensification of interphase mass exchange and reaction processes occurring in heterogeneous systems. This apparatus generates hydrodynamic conditions that ensure a high degree of turbulence of the fluid flow core. Improved diffuse and kinetic characteristics of these processes leads to a reduction in time heterogeneous system stay in the reaction zone of the apparatus and increase its productivity

Keywords: heterogeneous system, interphase mass exchange and reaction processes, intensification, apparatus design

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-04-4-7

Развитие рециклинга промышленных отходов как наиболее эффективного процесса ресурсосбережения требует не только разработки наилучших доступных технологий, но и высокотехнологичного оборудования для их реализации. Особенно это важно при рециклинге отработанных технологических растворов и производственных сточных вод, которые содержат ценные или высокотоксичные, легко восстанавливаемые химические вещества, например ионы цветных металлов. В качестве восстановителей вместо дорогих химических реагентов могут быть использованы отходы процессов металлооб-

работки, в частности железная стружка. Такое техногенное сырье в последнее время находит все большее применение в качестве восстановителя в окислительно-восстановительных процессах, например рекуперации ионов цветных металлов из производственных сточных вод (цементация меди), утилизации хрома(VI) из отработанных электролитов [1].

Желаемый результат всех химических превращений такой гетерогенной системы, в которой дисперсной фазой служат твердые частицы большой гидравлической крупности, направленный на полную конверсию химических веществ с различной

реакционной способностью в продукты с полезными свойствами либо в экологически безопасное состояние, можно достигнуть в результате интенсификации реакционных и массообменных процессов.

Известные способы интенсификации указанных процессов разработаны, как правило, для гетерогенных систем, содержащих взвешенные вещества в виде мелких дисперсных включений. Они основаны на принципе создания в аппарате гидродинамических условий, обеспечивающих высокую степень турбулизации жидкости в ядре потока. Такие условия обеспечиваются различными устройствами: механи-

ческими, пневматическими или гидравлическими.

В известном аппарате для суспензирования в жидкости осадков, порошков, паст [2] повышение эффективности достигается с помощью механического способа перемешивания гетерогенной системы, который требует больших энергетических затрат для вращения этой системы с целью равномерного распределения компонентов по всему ее объему. Кроме того, организация интенсивного гидродинамического режима массообменных и реакционных процессов осуществляется двумя типами перемешивающих устройств, что усложняет конструкцию аппарата.

Известное устройство для интенсификации процессов в гетерогенных системах, основанное на прохождении гетерогенной системы через участки трубы с периодически изменяющимся поперечным сечением, которое способствует неоднократному возбуждению скорости, ускорения и давления внутри системы, имеет ряд существенных недостатков [3]. Большая длина трубы переменного поперечного сечения приводит к возрастанию гидравлического сопротивления и к значительному расходу энергии на нагнетание гетерогенной системы. Наличие газа в системе может привести к возникновению гидравлических ударов и разрыву трубы. Эти недостатки ограничивают практическую применимость данного способа и технологического аппарата.

Другой известный способ интенсификации обсуждаемых процессов в гетерогенной системе заключается в возбуждении механических колебаний поличастотного характера в аппарате с гетерогенной средой, содержащей дисперсные включения. Спектр частот колебаний задают непрерывным или дискретным так, чтобы границы спектра частот соответствовали минимальной и максимальной собственным частотам колебаний дисперсных включений, а амплитуду колебаний устанавливают в зависимости от частоты [4].

Основной недостаток способа — малое время контакта фаз, связанное с их прямоточным движением в реакционной зоне

аппарата, что снижает эффективность массообменных процессов и требует проведения рециркуляции гетерогенной системы. Для поддержания одинаковой частоты колебаний системы "гетерогенная среда — аппарат" и возбуждаемых в системе колебаний необходима их непрерывная подстройка, что затрудняет управление технологическим процессом.

Рассмотренные способы и конструкции аппаратов не смогут обеспечить требуемой интенсификации массообменных и реакционных процессов в гетерогенных средах, где дисперсной фазой являются твердые частицы разнородной формы и большой гидравлической крупности, не имеющие возможности перемещаться вместе с потоком жидкости. Данную проблему можно решить путем разработки эффективного способа и аппарата, обеспечивающих высокую степень обновления поверхности взаимного контакта фаз.

В основу разработки эффективного способа интенсификации массообменных и реакционных процессов положен принцип постоянного обновления поверхности взаимного контакта фаз путем непрерывного возвратно-поступательного движения дисперсионной среды относительно поверхности дисперсной фазы. Процесс постоянного обновления жидкостью поверхности твердой фазы способствует, с одной стороны, ускорению конвективного переноса вещества из ядра потока жидкости к границе раздела фаз, а, с другой стороны, приводит к увеличению концентрации химического вещества на межфазной поверхности, уменьшению толщины диффузионного слоя и, как следствие, интенсификации реакционных процессов.

Процесс обновления поверхности взаимного контакта фаз осуществляется в разработанном аппарате, конструкция которого представлена на рис. 1. Аппарат состоит из корпуса 1, крышки 2, по оси которой закреплена циркуляционная труба 4 со штоком и поршнем 5, соединенным с электроприводом 8. Шток в нижней своей части соединен с поршнем за счет шарового соединения, а в верхней части —

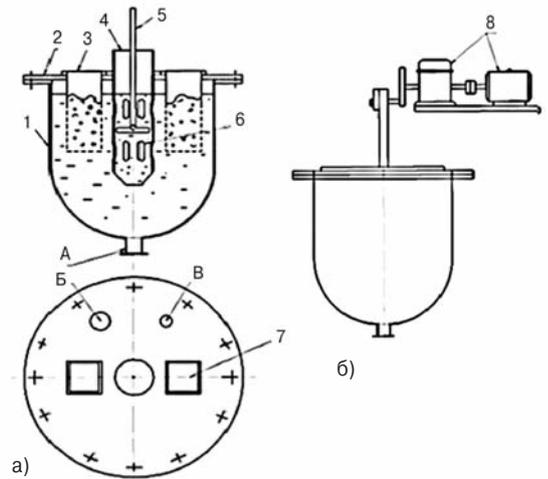


Рис. 1. Химический реактор для переработки гетерогенных сред ХРЛЛ-150:

а — общий вид; б — схема подключения привода к аппарату: 1 — корпус; 2 — крышка; 3 — контейнер; 4 — циркуляционная труба; 5 — шток с поршнем; 6 — продольные щели; 7 — монтажные отверстия; 8 — электропривод; А — люк для выгрузки суспензии; В — люк для заливки реагента; С — люк для подачи отработанных технологических растворов

Fig. 1. Chemical reactor for the processing of heterogeneous media CRPHE-150:

а — general view; б — connection diagram of the drive to the device: 1 — case; 2 — cover; 3 — container; 4 — circulation pipe; 5 — piston rod; 6 — longitudinal slits; 7 — mounting holes; 8 — electric drive; А — the hatch for unloading suspension; В — hatch for pouring reagent; С — hatch for supplying spent technological solutions

фиксируется на оси эксцентрика электропривода шайбой и закрепляется шплинтом. Циркуляционная труба 4 выполнена в виде цилиндра и имеет в стенке по всему периметру продольные щели 6 в двух уровнях шириной не более 5 мм и длиной от 25 до 30 мм. Контейнеры 3, в которые загружается дисперсная фаза, квадратного сечения в плане, выполнены из вязаных полипропиленовых сеток в виде плетеной корзины, имеют в верхней части фланец, с помощью которого закрепляются в монтажном отверстии 7 крышки 2. В крышке аппарата имеются штуцера для ввода отработанного технологического раствора (дисперсионная среда) В и химического реагента Б. В сферическом днище аппарата имеется штуцер А для вывода суспензии (продукта массообменных и реакционных процессов).

Аппарат работает следующим образом. Жидкие реагенты заливают через штуцер Б и В до уровня на 20–30 мм выше верхнего края верхних продольных прорезей циркуляционной трубы. Твердый реагент, например железную стружку, загружают в

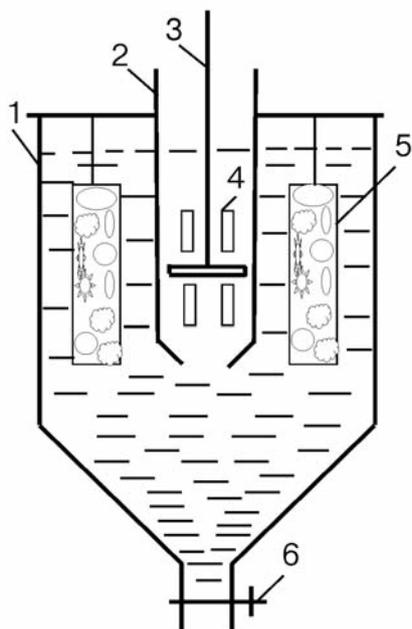


Рис. 2. Схема лабораторной установки для изучения реакционных и массообменных процессов в гетерогенных средах:

1 – реактор; 2 – рециркуляционная труба; 3 – шток с поршнем; 4 – продольные щели в теле рециркуляционной трубы; 5 – контейнер с твердофазным реагентом; 6 – запорный кран

Fig. 2. Scheme of the laboratory setup for the study of reaction and mass transfer processes in heterogeneous environments:

1 – reactor; 2 – recirculation pipe; 3 – piston rod; 4 – longitudinal slits in the body of the recirculation pipe; 5 – container with solid reagent; 6 – stop valve

полимерный контейнер 3 в количестве, рассчитанном в соответствии с уравнением материального баланса, и устанавливаются в монтажные проемы 7 крышки 2 корпуса аппарата 1.

Непрерывная циркуляция дисперсионной среды обеспечивается ходом возвратно-поступательного движения поршня 5 между верхним краем нижнего ряда и нижним краем верхнего ряда продольных прорезей циркуляционной трубы 4. При движении поршня вверх осуществляется подсос жидкости через нижний ряд прорезей из корпуса аппарата в циркуляционную трубу. Одновременно происходит

нагнетание жидкости, находящейся над поршнем, через верхний ряд прорезей циркуляционной трубы в контейнер. При возвратном движении поршня происходит выдавливание жидкости через нижний ряд прорезей циркуляционной трубы в корпус аппарата с последующим нагнетанием ее в контейнер. В процессе непрерывной циркуляции дисперсионной среды через контейнер в нем протекают массообменные и реакционные процессы между химическими компонентами гетерогенной системы, приводящие к образованию новых продуктов. После завершения технологического цикла образующаяся суспензия сливается из аппарата через штуцер А и направляется на технологическую стадию ее дальнейшей переработки с целью выделения продуктов.

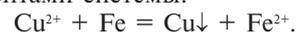
Таким образом, в аппарате создаются гидродинамические условия, обеспечивающие высокую степень турбулизации жидкости в ядре потока и, как следствие, повышение интенсификации массообменных и реакционных процессов, протекающих в гетерогенной системе. Повышенные диффузные и кинетические характеристик данных процессов приводят к сокращению времени пребывания химических компонентов в реакционной зоне аппарата и, как следствие, к увеличению скорости протекания химической реакции.

Был проведен ряд опытов с использованием специально выполненной лабораторной установки, в которой воспроизводились массообменные и реакционные процессы в соответствии с основными особенностями способа их интенсификации и конструктивными элементами разработанного аппарата (рис. 2).

Лабораторная установка состояла из реактора 1, в качестве которого была использована делительная воронка объемом 5 л с удаленной верхней конической частью, циркуляционной трубы 2 в виде ручного поршневого насоса, по периметру корпуса которого на соответствующей высоте прорезано два ряда продольных отверстий 4. Контейнеры 5, выполненные из вязаной полипропиленовой сетки и за-

полненные железной стружкой, помещались внутрь реактора и крепились к его крышке. Возвратно-поступательное движение поршня осуществлялось вручную с заданной частотой.

Объектами исследования были фильтрационные сточные воды пиритного хвостохранилища и поверхностного стока сушильного отделения обогатительной фабрики ОАО "Среднеуральский металлургический завод". Объем сточных вод составлял 400 000 м³/год, концентрация катионов меди — 100 мг/л, pH = 2,5–3,5. Основная задача — извлечение меди из сточных вод. Процесс рекуперации меди проводили с использованием метода ее цементации на железной стружке, в основе которого лежит окислительно-восстановительная реакция между двумя химическими компонентами системы:



В лабораторную установку заливали 4 л сточной воды, содержащей 0,4 г Cu²⁺, в контейнеры загружали предварительно подготовленную железную стружку в количестве 15 г. Процесс восстановления ионов меди интенсифицировали путем возвратно-поступательного перемещения поршня в рециркуляционной трубе с частотой 5–50 колебаний в минуту в течение 30 мин. Эффективность массообменных и реакционных процессов восстановления ионов меди в исследуемой системе оценивали по количеству образовавшейся металлической меди в единицу времени, масса которой прямо пропорциональна коэффициенту диффузии и обратно пропорциональна толщине диффузионной пленки на поверхности раздела фаз [5]. Экспериментально полученные результаты массообменных процессов приведены в таблице.

Полученные результаты дают возможность установить оптимальные параметры процесса интенсификации массообменных процессов в гетерогенных средах в том случае, когда дисперсной фазой являются твердые частицы большой крупности. Оптимальная частота упругих колебаний поршня — 30 колеб./мин, чему соответствует скорость непрерывного обновления твердой фазы

Выход меди при различной интенсивности процесса массообмена
The output of copper at different intensity of the process of mass transfer

Частота колебаний поршня n , колеб./мин	Скорость жидкости в слое железной стружки V_x , мм/с	Масса меди, г
5	2	0
10	7	0,16
20	10	0,27
30	12	0,39
50	40	0,27

жидким потоком 12 мм/с. При этом степень конверсии ионов меди в металлическую медь максимальна, выход продукта составляет 97,5 % по массе. Это связано с уменьшением толщины диффузной пленки на поверхности раздела фаз и увеличением концентрационной поляризации между ядром потока жидкости и поверхностью твердой фазы за счет возрастания конвективной диффузии в реакционной зоне аппарата.

При увеличении частоты упругих колебаний свыше 30 происходит снижение интенсивности массообменных процессов за счет значительного снижения конвективного переноса жидкости к поверхности раздела фаз, что сопровождается уменьшением выхода продукта реакции.

При оптимальных параметрах, характерных для интенсификации массообменных процессов ($n = 30$ колеб./мин; $V_{ж} = 12$ мм/с), экспериментально установлена продолжительность проведения реакционных процессов, соответствующая максимальному выходу продукта (рис. 3).

При времени пребывания исследуемой системы в реакционной зоне аппарата 18–22 мин достигается практически полная конверсия ионов меди в ме-

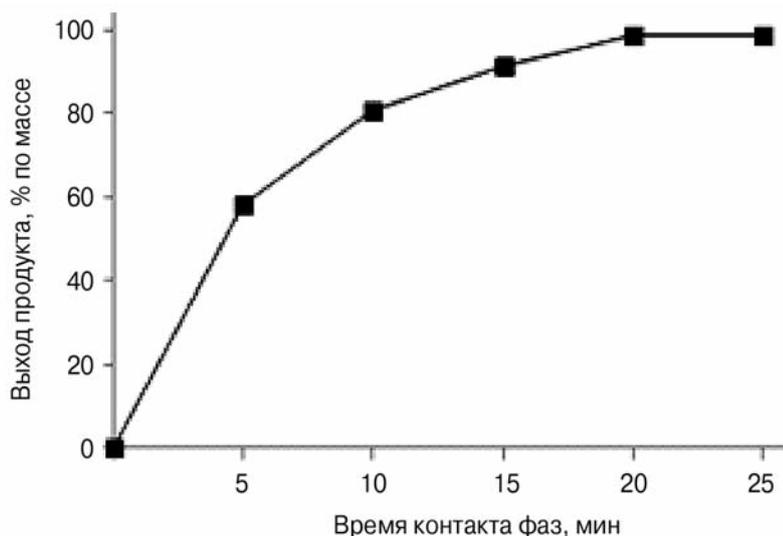


Рис. 3. Зависимость выхода продукта от времени контакта фаз при оптимальных параметрах массообменных процессов

Fig. 3. Dependence of the product yield on the contact time of the phases with optimal parameters of mass transfer processes

таллическую медь. После обезвоживания сырого осадка выход металлической меди составил 0,39 г.

Аппарат может быть использован для реализации массообменных и реакционных процессов, в которых гетерогенная система содержит дисперсную фазу в виде крупных частиц различного размера и неопределённой формы, например отработанные металлические материалы (гайки, шайбы, болты), отходы металлооб-

работки (металлическая стружка) и другие, которые используются в качестве реагентов-восстановителей в окислительно-восстановительных процессах. Дисперсионной средой таких гетерогенных систем могут служить отработанные технологические растворы и сточные воды предприятий машиностроения, военно-промышленного комплекса и цветной металлургии, содержащие в качестве ценных компонентов ионы цветных металлов.

Литература

1. Фазлутдинов К.К., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Условия осаждения хрома (VI) стальной стружкой из серноокислых хромсодержащих растворов с образованием гидрониймарозита. Бултеровские сообщения. 2014. Т. 39. № 8. С. 34–39.
2. Патент РФ № 2131294, МПК В01F3/12. Аппарат для перемешивания жидких гетерогенных систем. Зин'ков В.Н., Калашников А.П. Заявл. 16.07.1996. Опубл. 10.06.1999. Бул. № 16.
3. Патент РФ № 2264847, МПК В01 F5/00; В01J19/10. Способ интенсификации реакционных и массообменных процессов в гетерогенных системах и аппарат для его осуществления. Абиев Р.Ш. Заявл. 03.02.2004. Опубл. 27.11.2005. Бул. № 33.
4. Патент РФ № 2306975, МПК В01J19/10. Способ интенсификации реакционных и массообменных процессов в гетерогенных средах. Абиев Р.Ш. Заявл. 20.07.2005. Опубл. 27.09.2007. Бул. № 27.
5. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. М., ООО ТИД "Альянс", 2005. 576 с.

References

1. Fazlutdinov K.K., Markov V.F., Maskaeva L.N. Usloviya osazhdeniya khroma (VI) stal'noi struzhkoj iz sernokislykh khromsoderzhashchikh rastvorov s obrazovaniem gidroniumyarozita. Butlerovskie soobshcheniya. 2014. T. 39. № 8. S. 34–39.
2. Patent RF № 2131294, MPK V01F3/12. Apparat dlya peremeshivaniya zhidkikh geterogennykh sistem. Zin'kov V.N., Kalashnikov A.P. Zayavl. 16.07.1996. Opubl. 10.06.1999. Byul. № 16.
3. Patent RF № 2264847, MPK V01 F5/00; V01J19/10. Sposob intensivifikatsii reaktcionnykh i massoobmennykh protsessov v geterogennykh sistemakh i apparat dlya ego osushchestvleniya. Abiev R.Sh. Zayavl. 03.02.2004. Opubl. 27.11.2005. Byul. № 33.
4. Patent RF № 2306975, MPK V01J19/10. Sposob intensivifikatsii reaktcionnykh i massoobmennykh protsessov v geterogennykh sredakh. Abiev R.Sh. Zayavl. 20.07.2005. Opubl. 27.09.2007. Byul. № 27.
5. Pavlov K.F., Romankov P.G., Noskov A.A. Primery i zadachi po kursu protsessov i apparatov khimicheskoi tekhnologii. M., OOO TID "Al'yans", 2005. 576 s.

И.Н. Липунов — канд. хим. наук, профессор, Уральский государственный лесотехнический университет, 620100 Россия, г. Екатеринбург, Сибирский тракт 37, e-mail: biosphera@usfeu.ru • В.И. Легкий — канд. техн. наук, доцент, e-mail: biosphera@usfeu.ru • И.Г. Первова — д-р хим. наук, зав. кафедрой, e-mail: biosphera@usfeu.ru

I.N. Lipunov — Cand. Sci. (Chem.), Professor, Ural State Forest Engineering University, 620100 Russia, Yekaterinburg, Sibirskii trakt 37, e-mail: biosphera@usfeu.ru • V.I. Legky — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, e-mail: biosphera@usfeu.ru • I.G. Pervova — Dr. Sci. (Chem.), Head of Department, e-mail: biosphera@usfeu.ru