

Ключові слова: роторно-плівковий апарат, томатний сік, концентрування, теплообмін, гідродинаміка, коефіцієнт теплопередачі.

UDC 66.023

Investigation of heat transfer in rotor- pellicle apparatus while concentrating tomato juice / K.N. RJABOVOL, A.O. JDINA, M.G. ZINCHENKO, G.A. ANOHIN // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 82 – 94. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.

The article discusses the heat transfer in a rotor- pellicle apparatus used for concentration of tomato juice. Experiments were carried out , which determined the effect of irrigation density, the rotor speed , the heat load on the heat transfer rate , the analysis of the hydrodynamic conditions in the RPA . It is shown that the standard method of calculation of the rotary- pellicle apparatus is valid for the calculation of the RPA in the process.

Keywords: rotary-pellicle apparatus, tomato juice, concentration, heat transfer, hydrodynamics, heat transfer coefficient.

УДК 628.3.004:661.321

А.В. СУВОРИН, д-р техн. наук, доц.,
ТИ ВНУ ім. В. Даля, Северодонецк

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОВМЕЩЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

В статье представлены результаты расчетов энергетической и экологической эффективности промышленного оборота традиционного катализаторного сырья за счет использования совмещенных хемосорбционно-экстракционных технологий по сравнению с традиционными. Показано, что совмещение в одной технологии процессов утилизации отходящих нитрозных газов и отработанных катализаторов позволяет до 4,5 раз снизить энергоемкость «возврата» металл- содержащего сырья в катализаторное производство.

Ключевые слова: отработанные катализаторы, способы утилизации, оборот сырья, энергоемкость, экологическая безопасность.

Большинство традиционных технологий гетерогенных катализаторов не удовлетворяют критериям безотходного и малоотходного производства и требованиям комплексного использования сырья, главным образом, из-за потери анионной, особенно нитратной, составляющей металлосодержащего сырья [1].

© А.В. Суворин, 2014

Процессы утилизации (обезвреживания) промышленных отходов в подавляющем большинстве материально и энергетически также чрезвычайно затратные. Одна из основных причин тому – низкие концентрации веществ, подлежащих обезвреживанию при больших объемах потоков. Кроме того, обезвреживание отходов вызывает необходимость использования товарных реагентов, зачастую весьма дорогостоящих. Исходя из этого, создание безотходных или малоотходных технологий получения катализаторов возможно лишь при переводе и катион- и анион- составляющих катализаторного сырья или в побочный продукт или в катализаторное сырье. В последнем случае должен быть осуществлен замкнутый цикл по компонентам катализаторного сырья, т.е., например, нитрат-ионов солей металлов и катионов металлов отработанных катализаторов, а следовательно должен быть реализован принцип совмещения технологий производства свежих и утилизации отработанных катализаторов с целью повышения экологической безопасности катализаторных производств и снижения их себестоимости.

При выборе направления утилизации отработанных катализаторов необходимо учитывать их физические и химические свойства, комплексность, пути использования получаемых основных и побочных продуктов, энерго- и материалоемкость переработки.

Рассмотрим как «вписывается» совмещенная технология утилизации отходящих нитрозных газов и утилизации катализаторов, на примере никель-содержащих, с получением традиционного катализаторного сырья в наиболее распространенные технологии утилизации отработанных катализаторов. На рис. 1, представлены варианты переработки отработанных катализаторов [2] с получением соответствующего сырья и варианты возврата этого сырья в катализаторные производства [3].

По варианту I отработанные катализаторы используют как добавку к руде в цветной металлургии (≈ 10 масс. %). Применение его к утилизации всех без исключения катализаторов не целесообразно по следующим причинам:

- большая энергоемкость ($108 \div 447$ кВт·час на 1 кг Ni) [3];
- большое количество отходов (на 1 кг никеля образуется 61 кг шлака и 110 м^3 отходящих газов, содержащих примерно $10 \text{ г/м}^3 \text{ CO}$, $0,5 \text{ г/м}^3 \text{ SO}_2$ и $40 \text{ г/м}^3 \text{ CO}_2$);
- степень извлечения металла, например никеля, не превышает 80 % [4] и потеря носителя, представленного оксидом алюминия, со шлаком;

- неэффективность переработки катализаторов с содержанием активного металла менее 5 масс. %. Например, из отечественных катализаторов ГИАП-3-6Н или ГИАП-8, содержащих всего 5,8 масс. % Ni практически нет выхода никеля, поскольку он теряется со шлаком.

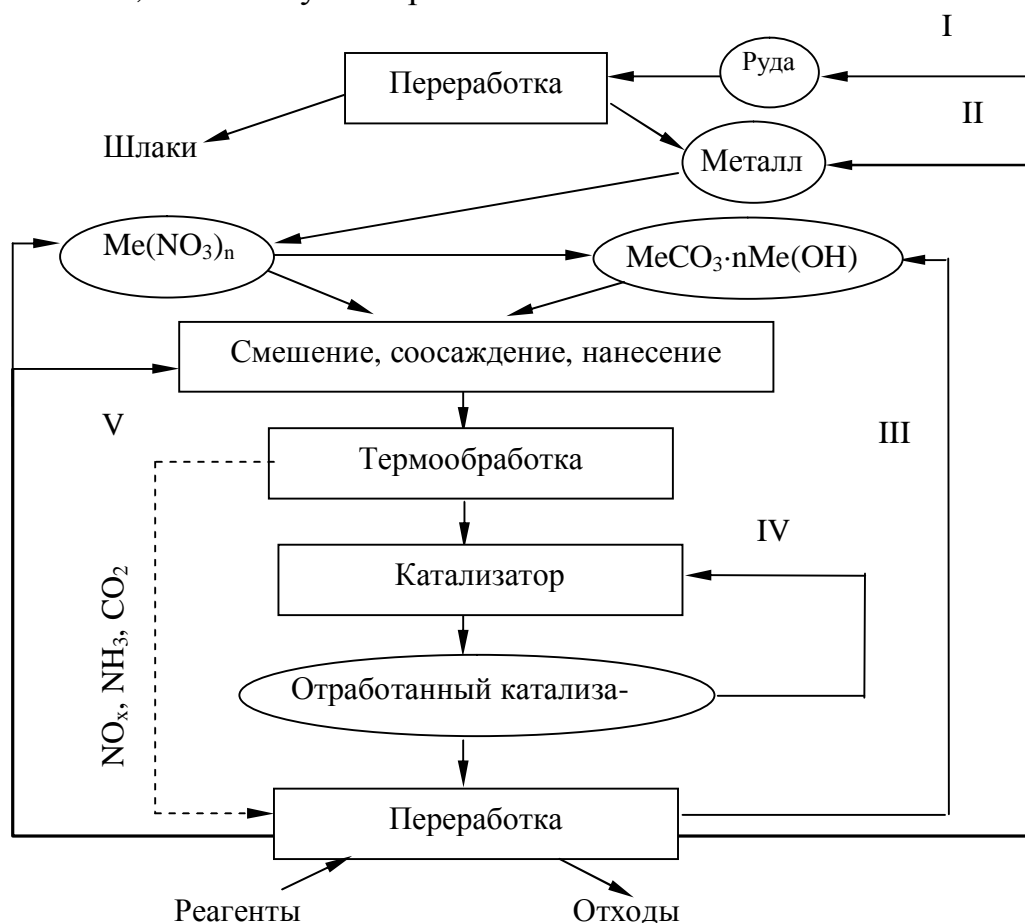


Рис.1 – Варианты оборотного использования отработанных катализаторов

Кроме того, получаемый металл необходимо дополнительно перерабатывать в традиционное катализаторное сырье, например в нитрат или гидрокарбонат. Это приводит к дополнительным материальным и энергетическим затратам и образованию, в свою очередь, больших количеств отходов.

Ориентировочный анализ только энергетических затрат вариантов промышленного оборота катализаторов на основании известных сведений о технологиях сделан в работе [1].

Показано, например, что на 1 кг растворяемого Ni для получения раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 450 г/л, в среднем, расход моногидрата HNO_3 составляет $2 \div 2,5$ кг; расход электроэнергии – $0,8 \div 1$ кВт·ч [5]. При этом образуется около 1,6 кг NO_x в пересчете на NO_2 .

При получении из $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ гидрокарбоната никеля (в пересчете на

1 кг осаждаемого Ni) дополнительные энергозатраты составляют примерно 22 кВт·ч, расход Na_2CO_3 составляет около 4,2 кг. При этом образуется не менее 100 кг сточных вод, содержащих $\approx 0,07$ кг Ni^{2+} и ≈ 2 кг Na^+ [1]. Наименьшие энергозатраты, без учета затрат на обезвреживание отходов, оцениваются в 109 кВт·ч при получении раствора нитрата никеля и 469 кВт·ч при получении гидроксикарбоната.

По варианту II отработанные катализаторы перерабатывают до металла без руды, например, с использованием электрохимического [2, 6, 7] или плазмохимического метода с получением оксидов металлов. Эти методы хотя и лишены недостатков пирометаллургического способа, связанных с получением металлов, но остаются все прочие недостатки, связанные с последующим производством непосредственного катализаторного сырья.

Суммарные энергетические затраты этого варианта возврата сырья составляют $11 \div 31$ кВт·ч при получении нитрата и $33 \div 53$ кВт·ч при получении гидроксикарбоната никеля, что в $3 \div 6$ раз меньше, чем в I варианте.

Вариант III – гидрометаллургический – переработка отработанных катализаторов непосредственно до катализаторного сырья. Его преимущества по сравнению с первыми двумя очевидны: отсутствует стадия получения металла, а следовательно отсутствуют все затраты и отходы, связанные с этим. Однако в сравнении с получением катализаторного сырья из металлов, как правило, увеличиваются (на 1 кг Ni):

- расход товарных реагентов (моногидрата HNO_3 на $2,5 \div 3$ кг) [8, 9];
- энергоемкость на $9 \div 10$ кВт·ч при получении нитрата и на $28 \div 30$ кВт·ч при получении гидроксикарбоната;
- в $1,2 \div 1,3$ раза количества образующихся твердых, жидких и газообразных отходов.

Энергоемкость самих катализаторных производств колеблется от 120 до 270 кВт·ч в пересчете на 1 кг никеля, находящегося в катализаторе [5].

Суммарная энергоемкость получения катализаторов, с учетом получения катализаторного сырья, достигает 600 и более кВт·ч. Высокие энергоматериальные затраты являются следствием необходимости перевода всей или большей части массы отработанного катализатора в иное агрегатное состояние.

IV вариант – реактивация катализаторов, которая заключается, например, в удалении отложений кокса, серы и других примесей за счет высокотемпературной обработки катализатора в газо-воздушной, паро-воздушной

среде или промывке растворителями. Технологии реактивации широко известны и успешно реализуются, например, в нефтехимической промышленности [10]. В зависимости от технологии реактивации и типа катализатора, энергозатраты составляют от 50 до 400 кВт·ч на 1 кг активного металла. Однако реактивации могут быть подвергнуты лишь те катализаторы, которые при эксплуатации не претерпели существенных изменений поверхности за счет спекания или перекристаллизации, механически не разрушились и не отравлены необратимо каталитическими ядами. Доля таких катализаторов в общем числе утилизируемых катализаторов незначительна. Кроме того, количество циклов эксплуатация-реактивация одного и того же катализатора очень ограничено и, как правило, не превышает 3.

Для большинства катализаторов перспективным может оказаться V вариант (рис. 2), который предусматривает глубину переработки катализаторов лишь в такой степени, которая необходима и достаточна для устранения дезактивирующих катализатор факторов. Для получения растворов металлов успешно могут использоваться не только традиционные растворители – кислоты, но и оксиды азота, содержащиеся в отходящих газах, как катализаторных, так и других производств. Это позволяет в сравнении с вариантами I - III существенно сократить энергоматериальные затраты и снизить количество отходов. Энергоемкость таких технологий, в зависимости от типа катализатора, способа и глубины переработки составляет $120 \div 300$ кВт·ч [8, 10 - 12].

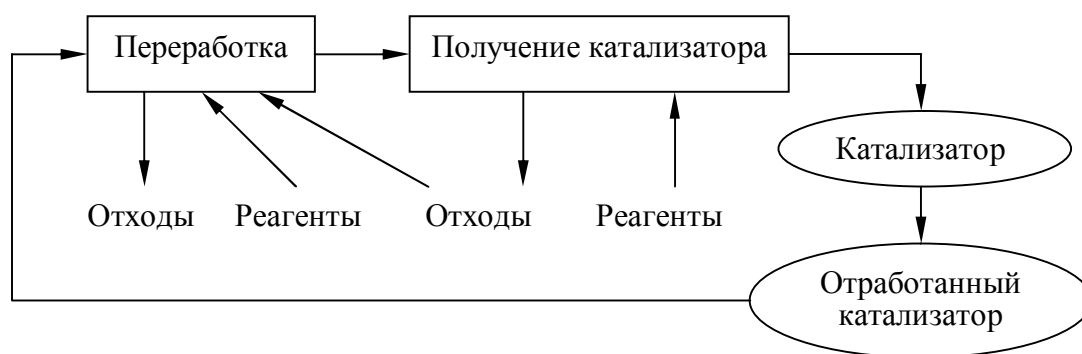


Рис. 2. Оборот катализаторов по варианту V.

Использование при извлечении из катализатора активного металла вместо азотной кислоты оксидов азота, которые образуются в самих катализаторных производствах позволяет, в среднем, на $7 \div 10$ кВт·ч снизить энергоемкость за счет снижения энергетических затрат на их обезвреживание [1, 9]. Как следует из таблицы 1, суммарные энергозатраты возврата катализаторного сырья в производство по V варианту в $1,1 \div 1,6$ раза меньше, чем по I ÷ III.

Таблица 1 – Сравнительная энергоёмкость вариантов утилизации катализаторов в расчете на 1 кг Ni, находящегося в катализаторе

Вариант по рис. 1	I	II	III	IV	V
Энергоёмкость, кВт·ч	109 ÷ 469	140 ÷ 310	140 ÷ 290	50 ÷ 400	110 ÷ 290

Однако, совмещение процессов утилизации отходящих газов, содержащих оксиды азота и утилизации катализаторов, позволяет содержать в промышленном обороте около 70 % нитратсоставляющей катализаторного сырья и, без учета потерь при транспортировке, до 90 % металлсодержащего катализаторного сырья. Помимо сокращения прямых материальных затрат на превращение металлов или их оксидов в нитраты металлов, это позволяет сократить до 70 % затраты на восстановление оксидов азота. В результате, степень использования сырья в производстве катализаторов, например, нанесенного типа, может быть увеличена до 0,82 ÷ 0,85, что позволит перевести эти технологии в разряд малоотходных [13].

Себестоимость, например, Ni-содержащего катализаторного сырья, полученного по варианту V с использованием различных реагентов в сравнении с базовым вариантом I приведена в таблице 2. Дальнейший расчет показывает, что в сравнении с базовым вариантом, который заключается в получении катализатора из товарного сырья по гидрометаллургической технологии с использованием азотной кислоты, относительная себестоимость, катализатора типа ГИАП-8, регенерированного по варианту V с использованием отходящих оксидов азота составляет 35,1% при ≈ 80 %-ном извлечении Ni^{2+} , а регенерированного с 15 ÷ 25 %-ным извлечением Ni^{2+} – на уровне 30,2 %.

Таблица 2 – Себестоимость Ni-содержащего катализаторного сырья, % отн.

Вид сырья	Базовый	Вариант V с использованием извлекающих реагентов	
		HNO ₃	NO _x
Ni(NO ₃) ₂	100	37	12,7

Приведенные численные значения ориентировочного снижения себестоимости регенерированных катализаторов близки к снижению себестоимости за счет регенерации катализаторов фирмами, например, «Harshaw/Filtrol Partners», «Falconbridge Trending Associates» и «Emecat» [14], что подтверждает перспективность и конкурентоспособность совмещенных хемосорбционно-экстракционных процессов в технологии катализаторов.

Таким образом, совмещение в одной технологии процессов утилизации

отходящих нитрозных газов и отработанных катализаторов позволяет до 4,5 раз снизить энергоемкость «возврата» металл- содержащего сырья в катализаторное производство, содержать в промышленном обороте до 70 % нитрат-составляющей и до 90% металл- составляющей катализаторного сырья.

Список литературы: 1. Суворин А.В. Катализаторные производства с позиции безотходности и комплексного использования сырья / А.В. Суворин // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003. – № 4. – С. 12 – 16. 2. Stewart D. L. Recycling of metals and Engineered materials Edited / D.L. Stewart, R. Stephens, I.C. Daley // Proceedings of a Symposium organized by the Recycling Committee of the Extraction & Processing Division and the Light Metals Division of TMS, 22-25 oct. 2000 y. – P. 741 – 758. 3 Уткин Н.И. Металлургия цветных металлов [Электронный ресурс] / Н.И. Уткин. – М.: Ме-таллургия, 2002. – 578 с. – Режим доступа к изданию: <http://5fan.ru/wievjob.php?id=35564>. 4. Старк С.Б. Газоочистные аппараты и установки в металлургическом производстве: учебник для вузов / С.Б. Старк. – [2-е изд., доп. и перераб.]. – М.: Металлургия, 1990. – 400 с. 5. Мухленов И.П. Технология катализаторов / [И.П. Мухленов, Е.И. Дробкина, В.И. Дерюжкина, В. Е. Сороко]. – [3-е изд., перераб.]. – Л.: Химия, 1989. – 272 с. 6. Гру Б.А. Выбор способа извлечения металлов из отработанных катализаторов / Б.А. Гру, В.К. Соколов, И.Г. Иващенко // I Украинская науч.-техн. конф. по катализу, 21-23 мар. 1997 г.: тезисы докл. – Северодонецк, 1997. – С. 74. 7. Уткин Н.И. Металлургия цветных металлов / Н.И. Уткин. – М.: Металлургия, 1985. – 432 с. 8. Газарян Г.Т. Утилизация отработанных катализаторов / [Г.Т. Газарян, В.И. Ксезенко, А.А. Залевский и др.] // Химическая промышленность. – 1993. – № 11. – С. 40 – 43. 9. Suvorin V.A. Examination of the reactivation of discharged aluminum-nickel catalysts, lauded on a carrier / V.A. Suvorin, V.D. Rudenko // International work meeting and symposium of regeneration and utilization of discharged catalysts az feed for the catalysts manufacture, 12-20 apr. 1989 y.: collection of proc. – Vratza, 1989. – P. II-1 – II-4. 10. Масагутов Р.М. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии / Р.М. Масагутов, В.Ф. Морозов, Б.И. Кутенов. – М.: Химия, 1987. – 144 с. 11. Suvorin V.A. Stady of the process of utilization of the discharged nickel-containing catalysts from a mixed type / V.A. Suvorin, Ia.I. Diakonov // International work meeting and symposium of regeneration and utilization of discharged catalysts az feed for the catalysts manufacture, 12-20 apr. 1989 y.: collection of proc. – Vratza, 1989. – P. V-1 – V-4. 12. Велинова Ц. Некоторые возможности утилизации отработанных никелевых катализаторов / Ц. Велинова, Н. Кабасова // Международный симпозиум по регенерации и утилизации отработанных катализаторов с целью получения исходного сырья для производства катализаторов, 12-20 апр. 1989 г.: сборник статей. – Враца (Болгария), 1989. – С. XII-1 – XII-5. 13. Зайцев В. А. Безотходные и малоотходные процессы сегодня и завтра / В.А. Зайцев. – М.: Знание, 1987. – 32 с. 14. Мелентьева Н.И. Разработка унифицированной технологической схемы утилизации отработанных алюмоникелевых катализаторов и оксидов азота: отчет о патентных исследованиях / Н.И. Мелентьева. – Новомосковск, 2009. – 118 с. – Деп. в НФ ГИАП 30.03.2009, № 554-хп-А-09.

References. 1. Suvorin A.V. Catalyst production from the position of non-waste and complex use of raw materials / A.V. Suvorin // EcoTechnologies and resursosberezhenie – 2003. – № 4. – P. 12 – 16. 2. Stewart D.L. Recycling of metals and Engineered materials Edited / D.L. Stewart, R. Stephens, I.C. Daley // Proceedings of a Symposium organized by the Recycling Committee of the Extraction & Processing Division and the Light Metals Division of TMS, 22-25 oct. 2000. – P. 741 – 758. 3 Utkin N.I. Metallurgy of non-ferrous metals [Electronic resource] / N.I. Utkin. – M: Metallurgy, 2002. – 578 p. – The access mode for publication : <http://5fan.ru/wievjob.php?id=35564>. 4. Stark D.B. Gas-cleaning machines and plants in the metallurgical industry: textbook for universities / D.B. Stark. – [2-nd ed., suppl. and Rev.]. – M: Metallurgy, 1990. – 400 p. 5. Muhlenov I.P. Technology of catalysts / [I.P. Muhlenhof, E.I. Drobkina, V.I. Deryuzhkina, V.E. Soroko]. – [3-d ed., Rev.]. – L.: Khimiya, 1989. – 272 p. 6. Gru B.A. Selecting the method of metals extraction from spent catalysts

/ B.A. Gru, V.K. Sokolov, I.G. Ivashchenko // I Ukrainian scientific-technological Conf. on catalysis, 21-23 mar. 1997 y.: abstracts. – Severodonetsk, 1997. – P. 74. **7.** Utkin N.I. Metallurgy of non-ferrous metals / N.I. Utkin. – M: Metallurgiya, 1985. – 432 p. **8.** Ghazaryan G.T. Disposal of spent catalysts / [G.T. Ghazaryan, V.I. Kisenko, A.A. Zalewski et al.] // Chemical industry. – 1993. – № 11. – P. 40 – 43. **9.** Suvorin V.A. Examination of the reactivation of discharged aluminum-nickel catalysts, loaded on a carrier / V.A. Suvorin, V.D. Rudenko // International work meeting and symposium of regeneration and utilization of discharged catalysts as feed for the catalysts manufacture, 12-20 apr. 1989 y.: collection of proc. – Vratsa, 1989. – P. II-1 – II-4. **10.** Masagutov R.M. Regeneration of catalysts for oil refining and petrochemistry / R.M. Masagutov, V.F. Morozov, B.I. Kutepov. – M.: Khimiya, 1987. – 144 p. **11.** Suvorin V.A. Study of the process of utilization of the discharged nickel-containing catalysts from a mixed type / Suvorin V.A., Diakonov Ia.I. // International work meeting and symposium of regeneration and utilization of discharged catalysts as feed for the catalysts manufacture, 12-20 apr. 1989 y.: collection of proc. – Vratsa (Bulgaria), 1989. – P. V-1 – V-4. **12.** Velinova C. Some possibilities of utilizing waste Nickel catalysts / C. Velinova, N. Kabasova // International Symposium on recovery and recycling of spent catalysts with the purpose of reception of a source of raw materials for the production of catalysts, 12-20 apr. 1989: collection of articles. – Vratsa (Bulgaria), 1989. – P. XII-1 – XII-5. **13.** Zaitsev V.A. Wasteless and low-waste processes today and tomorrow / V.A. Zaitsev. – M: Znaniye, 1987. – 32 p. **14.** Melent'eva N.I. Development of unified technological schemes of waste ecumenically catalysts and nitrogen oxides: the search report / N.I. Melent'eva. – Novomoskovsk, 2009. – 118 p. – Depos. in NF GIAP 30.03.2009, № 554-хп-А-09.

Надійшла в редколегію (Received by the editorial board) 24.04.14

УДК 628.3.004:661.321

Экологическая и экономическая эффективность совмещенных процессов в технологии катализаторов / А.В. СУВОРИН // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 94 – 102. – Бібліогр.: 14 назв.

У статті представлені результати розрахунків енергетичної та екологічної ефективності промислового обороту традиційної каталізаторної сировини за рахунок використання суміщених хемосорбційно-екстракційних технологій в порівнянні з традиційними. Показано, що суміщення в одній технології процесів утилізації відхідних нітрозних газів і відпрацьованих каталізаторів дозволяє до 4,5 разів знизити енергоємність «повернення» металовмісної сировини у виробництво каталізаторів.

Ключові слова: відпрацьовані каталізатори, способи утилізації, оборот сировини, енергоємність, екологічна безпека.

UDC 628.3.004:661.321

Environmental and economic efficiency of combined processes in technology of catalysts / V.A. SUVORIN // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 94 – 102. – Bibliogr.: 14 names. – ISSN 2079-0821.

The article presents the results of calculations of energy and environmental efficiency of industrial turnover traditional catalyst raw materials through the use of combined chemisorption-extraction technology compared to traditional. It is shown that co-embedding in a single technology processes the waste disposal nitrous gases and spent catalysts allows up to 4.5 times lower power consumption of the "return" metal-containing raw material in the production of the catalyst.

Keywords: spent catalysts, methods of disposal, circulation of raw materials, energy capacity and environmental safety.

УДК 621.357.12

Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",

А.Г. ТУЛЬСКАЯ, асп., НТУ "ХПИ",

И.В. СЕНКЕВИЧ, канд. техн. наук, доц., НТУ "ХПИ",

С.Г. ЖЕЛАВСКИЙ, канд. техн. наук,

дир. ООО НПФ "Новые технологии", Харьков

ВЫБОР МАТЕРИАЛА АНОДА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТОВ С ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ SO₂

Исследован процесс электролиза сульфатных растворов с деполяризацией SO₂ с использованием платиновых анодов и анодов из стеклографита. Показана перспективность использования пористых графитовых анодов с каталитически активными покрытиями платиной, оксидами вольфрама и молибдена.

Ключевые слова: деполяризация, платина, стеклографит.

Материал анода и состояние его поверхности оказывает существенное влияние на механизм электрохимических процессов, протекающих на его поверхности в водном растворе сульфатной кислоты. Для определения природы частиц, принимающих участие в процессах, протекающих на аноде, были проведены вольтамперные исследования на анодах из платины и стеклографита без подачи и с подачей SO₂ к поверхности анода.

Кинетике анодных процессов на платине в сульфатных растворах посвящено большое количество работ [1, 2, 4, 5]. Результаты этих работ находятся в полном соответствии с общепризнанным механизмом анодных процессов на платине в сульфатных растворах. Полученные нами циклические зависимости на аноде из полированной платины показывают, что рост плотности тока, в опытах без подачи SO₂, при повышении потенциала от 0,7 до 1,0...1,2 В соответствует необратимой адсорбции кислородсодержащих частиц и образование оксидов платины:



© Б.И.Байрачный, А.Г. Тульская, И.В. Сенкевич, С.Г. Желавский, 2014