

5. Висновки

Досліджені високодисперсні церійвмісні кремнеземи як потенціальні наповнювачі Si-мастил. Модифікування кремнезему призводить до зменшення загущуючої здатності ПЭС-5. Для покращення змащувальних властивостей композицій на основі діоксиду кремнію, діоксиду церію і ПЭС-5 необхідно введення

присадок. Одержані мастила відрізняються високою механічною стабільністю. Найкращою стабілізацією структури після механічної обробки характеризується мастило, яке містить у своєму складі діоксид церію. В подальшому планується проведення досліджень по впливу таких присадок як дисульфід молібдену, графіту, фулеренів та вуглецевих нанотрубок на змащувальні показники мастил.

Література

1. Синицын В.В. Подбор и применение пластических смазок. 2-е изд. – М.: Химия, 1974. – 414 с.
2. Ищук Ю.Л. Состав, структура и свойства пластических смазок. – К.: Наукова думка, 1996. – 516 с.
3. Фукс И.Г., Бакалейников М.Б., Рассохин В.Д., Уварова С.М., Долганова В.Г., Гейко Ю.А. Стабильность силикагелевых смазок против окисления // Химия и технология топлив и масел. – 1970. – №11. – С. 48 – 52.
4. Кобзова Р.И., Егорова З.Д., Михеев В.А. Противозадирные и противозадирные свойства силикагелевых смазок // Хим. и техн. топлив и масел. – 1973. – №11. – С. 40 – 42.
5. Борисенко Л.И., Мнищенко Г.Г., Кулик К.С. и др. Наноккомпозиты диоксидов кремния, титана, циркония и церия – загустители пластичных смазок // Химия, физика и технология поверхности. – 2010. Вып. 1. – С. 111 – 116.
6. Кулик К.С., Борисенко Н.В. Синтез и свойства наноккомпозитов $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. Вып. 15. – С. 303 – 310.
7. Бакалейников М.Б., Синицын В.В. Свойства силикагелевых пластичных смазок на нефтяных маслах // Химия и технология топлив и масел. – 1967. – №3. – С. 50 – 52.

Досліджено процес розкладу натрію та кальцію гіпохлоритів термічними та кавітаційними методами. Установлено, що швидкість процесу розкладу гіпохлоритів різко зростає внаслідок зміни способу підведення теплоти

Ключові слова: гіпохлорити натрію та кальцію, кавітація

Исследован процесс разложения гипохлоритов натрия и кальция термическими и кавитационными методами. Установлено, что скорость процесса разложения гипохлоритов резко возрастает вследствие смены способа подвода теплоты

Ключевые слова: гипохлориты натрия и кальция, кавитация

The process of decomposition of sodium hypochlorite and calcium thermal and cavitation methods. Found that the rate of decomposition of hypochlorite increases sharply due to a change method for supplying heat

Key words: sodium hypochlorite and calcium, cavitation

УДК 614.7

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ НАТРІЮ ТА КАЛЬЦІЮ ГІПОХЛОРИТІВ

З.О. Знак

Доктор технічних наук, доцент, професор*
Кафедра хімії та технології неорганічних речовин
Національного університету „Львівська політехніка”
Контактний тел.: (032) 258-27-21
E-mail: zznak@polynet.lviv.ua
ул. Ст. Бандери, 12, г. Львов, 79013

Н.М. Гнатишин

Старший преподаватель
Калушский химико-технологический колледж

Вступ

Існує чимало хіміко-технологічних процесів, техніко-економічні показники яких погіршуються че-

рез недосконалість допоміжних стадій, наприклад, очищення викидів або утилізацію відходів. До таких належать, зокрема, виробництва, в яких або під час головного технологічного процесу або в результаті

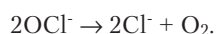
очищення викидів утворюються некондиційні розчини натрію або кальцію гіпохлориту.

Низько концентровані розчини натрію гіпохлориту утворюються в електрохімічних технологіях (діафрагмовий або мембранний методи) каустичної соди та хлору [1]. Концентрація натрію гіпохлориту в таких стоках сягає 60...100 кг/м³ (за загального солемісту 110...150 кг/м³), а величина рН коливається в межах 10...14, переважно – в області 12. Обсяги цих стоків сягають 300 м³ на добу.

Некондиційні розчини кальцію гіпохлориту формуються під час очищення вентиляційних газів, які утворюються в технології електрохімічного виробництва магнію [2]. Ці газу, що містять газоподібний хлор та водню хлорид, очищують мокрим хімічним методом за допомогою суспензії кальцію оксиду – вапняним молоком. Обсяги стоків сягають 200 м³ на добу, а концентрація кальцію гіпохлориту становить 150...200 кг/м³. Ці розчини містять також не менше 15 кг/м³ кальцію оксиду, що необхідно для забезпечення лужного характеру рідкої фази, а відтак розкладу гіпохлоритів за кисневим механізмом.

Натрію та кальцію гіпохлорити володіють сильними окисними властивостями (редокс-потенціал системи OCl^-/Cl^- дорівнює 1,49 В), тому їх скидання в довкілля без знешкодження не припустиме, оскільки вони негативно впливатимуть на водну біоту. Відтак знешкодження вказаних вище середовищ від шкідливих натрію та кальцію гіпохлоритів є обов'язковим.

Традиційним методом знешкодження зазначених вище речовин є їх термічний розклад за температури 70...90°C, яку досягають за допомогою гострої водяної пари. Нагрівання розчинів гіпохлоритів у поверхневих теплообмінниках не застосовують через утворення на теплообмінних поверхнях (особливо у випадку перероблення кальцію гіпохлориту) інкрустацій, які зумовлюють зменшення коефіцієнту теплопередачі, а відтак зменшення швидкості розкладу та відповідно збільшення витрати пари на термічний розклад. Завдяки тому, що розчини як натрію, так і кальцію гіпохлоритів є лужними їх термічний розклад відбувається за кисневим механізмом з утворенням відповідних хлоридів і кисню [3]



Здійснення термічного перероблення розчинів натрію та кальцію гіпохлоритів дещо відрізняється. Так, для інтенсифікації розкладу натрію гіпохлориту використовують солі міді (II) та нікелю (II), які відіграють роль каталізаторів цього процесу. Ці сполуки дають змогу принаймні вдвічі зменшити тривалість процесу, однак під час цього втрачаються безповоротно внаслідок утворення малорозчинних гідроксидів.

Кальцію гіпохлорит піддають термічному розкладу без застосування каталізаторів оскільки кальцію хлорид, що утворюється внаслідок розкладу, надалі застосовують для синтезу вихідної для одержання магнію сировини – карналіту, а зазначені солі можуть спричинити забруднення карналіту малорозчинними гідроксидами міді та нікелю. Тому процес розкладу є тривалим, 8...10 год., а витрата пари є значною: залежно від початкового вмісту гіпохлориту в розчині вона складає 5,5...6 т/год, що у 16...19 раз більше, ніж необхідно теоретично.

Запропоновано низку методів знешкодження гіпохлоритних розчинів, які ґрунтуються на застосуванні сполук, що мають відновні властивості [4]. Наприклад, спирти, скипидар, сірка, сечовина реагують з достатньою швидкістю за температури 20...60°C, а цукор, бензин, оливи – за вищих температур. Деякі сполуки взаємодіють з гіпохлоритами навіть з вибухом. Як правило, реагентне перероблення гіпохлоритів відбувається із значним спінюванням реакційного середовища, що вимагає значних об'ємів технологічного обладнання, та характеризується нестабільністю перебігу технологічного процесу. Отже, значні енерговитрати процесу перероблення відхідних гіпохлоритних розчинів, застосування каталізаторів, вартість яких постійно зростає, зумовлюють необхідність пошуку інтенсифікації процесів розкладу цих сполук.

Мета роботи полягала в аналізі існуючого процесу розкладу натрію та кальцію гіпохлоритів, розробленні на його основі способів його інтенсифікації та дослідженні процесу термічного розкладу розчинів гіпохлоритів під час їх диспергування.

Аналіз роботи існуючої технології та обґрунтування напрямів досліджень

Зазвичай розклад розчинів гіпохлоритів здійснюють у стандартних порожнистих апаратах ємнісного типу. Наприклад, для розкладу кальцію гіпохлориту застосовують реактори конструкції ВАМИ (Санкт-Петербург) з об'ємом 50 м³, які споряджені зануреною трубою для подавання гострої пари та низькооборотною механічною мішалкою. Головним недоліком цих апаратів є мала площа теплопередачі від парової до рідкої фази. Вона зумовлена тим, що барботаж пари через паропідвідну трубу навіть за умови встановлення на її виході диспергувальних пристроїв, відбувається в нестационарному режимі, за якого розміри бульбашок пари, що надходять в розчин, коливаються в широкому діапазоні. Це спричиняється значними коливаннями поверхні рідини, а також пульсаціям парових бульбашок, конденсація яких в часі є нестационарною, оскільки температура середовища постійно зростає. Отже, існуючий спосіб термічного розкладу розчинів гіпохлоритів не відповідає сучасним вимогам організації хіміко-технологічних процесів.

Виходячи із того, що розчини гіпохлоритів подають на термічний розклад насосами, які створюють напір до 10 м вод. ст., дійшли висновку про два можливі шляхи інтенсифікації процесу термічного розкладу гіпохлоритних розчинів. Перший полягає в пришвидшенні розкладу гіпохлоритів в кавітаційному полі, а другий – інтенсифікації розкладу цих розчинів внаслідок диспергування рідини в об'єм водяної пари.

Експериментальна частина

Дослідження інтенсифікації процесу розколу розчинів натрію гіпохлориту здійснювали на лабораторній установці (рис. 1), яка охоплювала реактор гідродинамічного типу, насос, ємність для розчину та систему вентилів; тиск перед каталізатором контролювали манометром, а температуру середовища – термометрами.

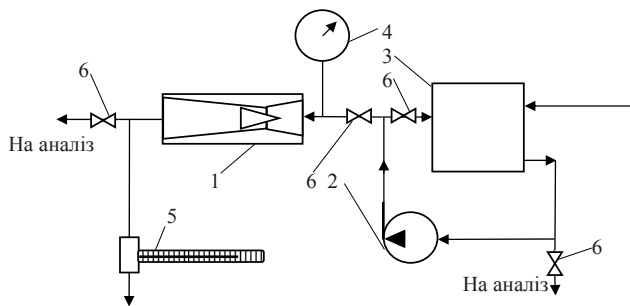


Рис. 1. Установа для дослідження процесу розкладу натрію гіпохлориту в кавітаційному полі: 1 – кавітатор; 2 – насос; 3 – ємність; 4 – манометр; 5 – термометр; 6 – вентиль

Подавання розчину натрію гіпохлориту здійснювали насосом потужністю 1,1 кВт; тиск на вході в кавітатор дорівнював 0,52...0,58 МПа; витрата розчину дорівнювала 0,02...0,05 дм³/с. Нагрівання розчину натрію гіпохлориту до температури 60...65⁰С відбувалось за рахунок його проходження через кавітатор; кратність циркуляції складала 6...8.

Розкладання натрію гіпохлориту під час його диспергування в потоці пари здійснювали на лабораторній установці, наведеній на рис. 2.

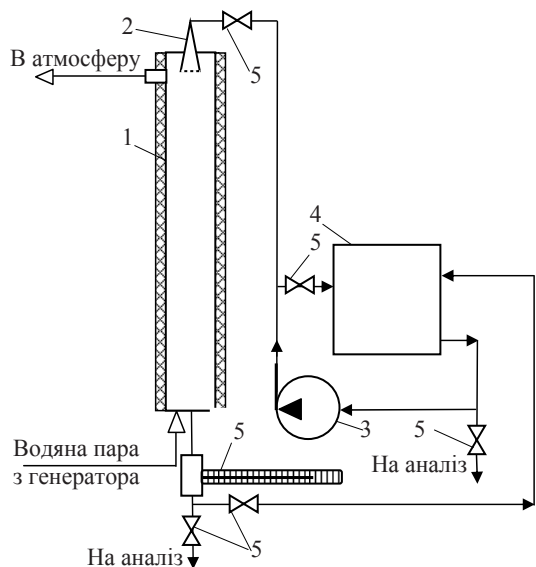


Рис. 2. Установа для дослідження процесу розкладу натрію гіпохлориту під час диспергування: 1 – колона; 2 – форсунка; 3 – насос; 4 – ємність; 5 – термометр; 6 – вентиль

Водяну пару з температурою 100...103⁰С і витратою 7...10 г/с подавали із парогенератора в нижню частину термоізолюваної колони 1. Розчин натрію гіпохлориту подавали насосом 3 і диспергували в об'єм колони 1 за допомогою форсунки 2, встановленої у верхній її частині. Унаслідок контакту з водяною парою розчин нагрівався до температури 70...80⁰С.

Для встановлення ефективності того чи іншого способу інтенсифікації розкладу натрію гіпохлориту паралельно здійснювали цей процес за барботажу пари через шар вказаного розчину, що імітувало виробничий процес перероблення гіпохлоритів. В усіх випадках су-

марні енергетичні витрати (потужність насоса й нагрівачів (ТЕНів), тепловіст пари тощо) на розклад натрію гіпохлориту відрізнялись не більше, ніж на 10%.

Ступінь розкладу натрію гіпохлориту в часі визначали за зміною його концентрації, яку визначали стандартним іодометричним методом, на вході й виході з кавітатора чи колони.

Результати та їх обговорення

Результати досліджень розкладу натрію гіпохлориту за різних способів здійснення цього процесу наведено на рис. 3. Як видно із рис. 3, помітний розклад натрію гіпохлориту під час його нагрівання як внаслідок барботажу пари, так і диспергування розчину відбувається лише через деякий час від початку процесу, тобто розкладу передусім індукційний період. Найімовірніше, він зумовлений нагріванням розчину, оскільки інтенсивний розклад починається після досягнення температури близько 60⁰С. Диспергування розчину в об'єм водяної пари дало змогу скоротити тривалість індукційного періоду практично вдвічі: від двох до однієї години. При цьому швидкість розкладу натрію гіпохлориту за диспергування розчину є більшою, ніж у випадку його нагрівання гострою парою. Так, за витрат розчину, що диспергують в об'єм пари, 0,02 і 0,05 дм³/с (криві 2 і 3) швидкість розкладу відповідно дорівнює 6,15 · 10⁻³ і 5,03 · 10⁻³ проти 3,35 · 10⁻³ моль/дм³·с за барботажу пари.

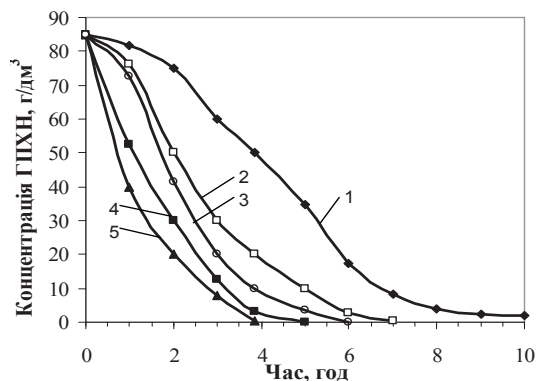


Рис. 3. Залежність концентрації натрію гіпохлориту в розчині залежно від способу його розкладу: 1 – термічний; барботаж гострої пари в об'єм розчину; 2, 3 – термічний; диспергування розчину в об'єм пари; витрата розчину, дм³/с: 2 – 0,02 см³; 3 – 0,05; 4, 5 – кавітаційний; тиск, МПа: 4 – 0,52; 5 – 0,58

Кавітаційне оброблення розчинів, на відміну від термічного, забезпечує розклад натрію гіпохлориту практично зразу ж після початку дослідження, коли температура середовища підвищується до 25...30⁰С. Це можна пояснити тим, що під час різкого змикання кавітаційних каверн, що утворюються внаслідок різкої зміни швидкості потоку рідини в кавітаційному пристрої, локально різко зростає температура, що й забезпечує розклад гіпохлориту. Тому в цьому випадку індукційного періоду не зафіксовано. Початкова швидкість розкладу натрію

гіпохлориту за тисків 0,52 і 0,58 МПа дорівнює відповідно $7,27 \cdot 10^{-3}$ і $6,71 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.с. Однак після досягнення температури середовища близько 55...65⁰С швидкість розкладу практично дорівнює такій, як і за диспергування розчину. Найімовірніше, збільшення температури середовища спричиняє збільшення парціального тиску водяної пари, що негативно впливає на швидкість змикання кавітаційних каверн, а, отже, енергія, що виділяється при цьому є меншою. Відтак і швидкість розкладу натрію гіпохлориту зменшується.

Швидкість розкладу натрію гіпохлориту, як видно з наведених результатів, істотно впливає на тривалість процесу. Зокрема, залишкова концентрація NaOCl 2 г/дм³, що відповідає нормам технологічного режиму перероблення зазначених розчинів, у режимах термічного барботажного, термічного диспергувального та кавітаційного за вказаних умов досягається протягом відповідно 9,8; 6,1; 5,3; 4,1 і 3,7 год. Відповідно витрата пари скорочується щодо термічного барботажного режиму відповідно на близько 38, 46, 58 і 62%. Зважаючи на те, що коефіцієнт корисної дії кавітаційного пристрою, визначений за витратою електричної енергії на привід двигуна та приростом температури середовища певної маси протягом певного відрізка часу, дорівнював 72...75 %, реальне зменшення витрат водяної пари за кавітаційного режиму розкладу дорівнює 43,5 і 46,5%.

Під час дослідження термічного розкладу розчинів кальцію гіпохлориту як у барботажному, так і диспергувальному режимах отримано результати, схожі як і у випадку перероблення розчинів натрію гіпохлориту (рис. 4).

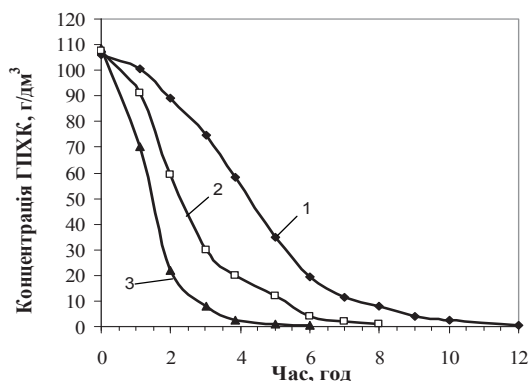


Рис. 4. Залежність концентрації кальцію гіпохлориту в розчині залежно від способу його розкладу:

- 1 – термічний; барботааж гострої пари в об'ємі розчину;
 2 – термічний; диспергування розчину в об'ємі пари;
 витрата розчину 0,02 дм³/с; 3 – кавітаційний;
 тиск 0,52 МПа

Швидкості розкладу кальцію гіпохлориту за барботажного, диспергувального та кавітаційного

режимів дорівнюють відповідно $3,37 \cdot 10^{-3}$, $6,67 \cdot 10^{-3}$ і $10,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.с. Тобто швидкості термічного розкладу гіпохлоритів натрію та кальцію є практично однаковими. Однак у кавітаційному режимі швидкість розкладу на початкових стадіях процесу зростала на 30%. Таке покращення показників процесу можна трактувати наявністю в середовищі, яке оброблювали, дрібнодисперсних твердофазних частинок кальцію гідроксиду. Як відомо, дрібнодисперсні частинки сприяють виникненню та розвитку явища кавітації, відтак кінетична енергія потоку ефективніше передається в об'єм середовища, а тому інтенсивність розкладу кальцію гіпохлориту зростає.

Отримані на лабораторних установках результати були апробовані на експериментальних установках, змонтованих на дільницях знешкодження гіпохлоритних розчинів магнієвого. Тривалість розкладу кальцію гіпохлориту в режимі диспергування було скорочено в 3...3,5 рази, а в кавітаційному – навіть до 4 раз. Однак, недоліком застосування кавітаційного режиму розкладу кальцію гіпохлориту є підвищена ерозія окремих елементів кавітаційного пристрою оскільки середовище містить тверді частинки, а швидкість руху в кавітаційному пристрої сягала, за розрахунками, 12...14 м/с. Зменшення зазначеного негативного явища можна досягти оптимізацією конструкції кавітаційного пристрою, зокрема застосуванням так званих суперкавітаторів.

Висновки

Виконаними дослідженнями встановлено можливість істотної інтенсифікації відхідних розчинів гіпохлоритів, що утворюються в різних технологічних процесах, шляхом їх диспергування в об'єм водяної пари, або здійсненням процесу із застосуванням кавітаційних пристроїв.

Література

- Горбачов, А.К. Технічна електрохімія [Текст]. Ч. I. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів : підручник / А.К. Горбачов. – Х.: ВАТ «Вид-во «Прапор», 2002. – 254 с.
- Кунтий, О.І. Електроліз іонних розплавів. Виробництво магнію [Текст] : навч. посібник / О.І. Кунтий, Г.І. Зозуля ; НУ «Львівська політехніка». – Львів: Вид-во НУ «Львівська політехніка», 2006. – 208 с.
- Реми, Г. Курс неорганічної хімії [Текст]. Т.1. : пер с нем. – М.: ИЛ. 1963. – 920 с.
- Kennet, A.C. Fire and explosion hazards of highes hypohlorites (poolchlorine) [Текст] / A.C. Kennet, S.M. McMillan, H.A. Martin // Chem. D. i V. Dep. Sci. and Ind. Res. Rept. – 1981. – № 2320. – P. 5-25.