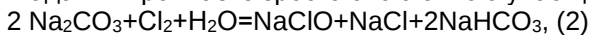


Винахід належить до способів отримання санітарно-гігієнічних відбілювальних засобів (далі "засобів") на основі гіпохлориту натрію (ГПХН), що містять активний хлор ($Cl_{акт}$) і може бути використаний при їх виробництві.

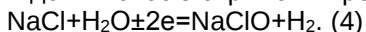
Відколи в 1789 році на хімічній фабриці в паризькому передмісті Жавелі були відкриті відбілювальні властивості розчину, отриманого по реакції 1, що містять $Cl_{акт}$ у вигляді гіпохлорит-іону (ClO^-), їх почали називати "жавелевою водою", незалежно від способу отримання [1]:



Пошук більш дешевих реагентів, зокрема соди кальцинованої (Na_2CO_3) замість поташу (K_2CO_3) виявив, що процес протікає по реакції 2 з утворенням бікарбонату ($NaHCO_3$), показник рН якого в межах 8-10 не забезпечує стабільності ГПХН, а у разі незначного перехлорування по реакції 3 розкладання протікає із зростаючою силою унаслідок зниження рН [2, стор. 51]:



Відомий спосіб отримання розчинів ГПХН у бездіафрагмених електролізерах по реакції 4:



Недоліком відомого способу [3, 4] є висока питома витрата електроенергії (5,5-6,0 тис. кВт год./т), а також низька концентрація ($Cl_{акт}$)=15-30 г/дм³, що не дозволяє його використати як засіб, що відповідає існуючим технічним умовам ТУ У 6-05761620.022-2000 (див. додаток 1).

Після освоєння промислового процесу отримання хлору і соди каустичної (NaOH), шляхом електролізу хлориду натрію (NaCl), розчини ГПХН з концентрацією $Cl_{акт}$ в межах 120-190 г/дм³ почали отримувати по більш доцільній реакції 5 [5, 2 стор. 55-57]:



Відомий спосіб отримання засобів "Білізна" по ТУ У 6-05761620.022-2000, що включає наступні стадії:

- отримання соди каустичної з концентрацією 42-50 % NaOH, виходячи з електролітів [6];
- розбавлення соди каустичною водою з отриманням 20-24 % -ного розчину NaOH;
- хлорування 20-24 %-ного розчину по реакції 5 з отриманням ГПХН по ГОСТ 11086 або ТУ У 6-05761620.014-99 [5];
- переробка розчинів ГПХН в засоби [7].

Недоліками відомого способу є:

- необхідність використання чистих розчинів товарної соди каустичної з концентрацією 42-50 % NaOH;
- багатостадійність процесу;
- висока енерго- та матеріаломісткість;
- низька стійкість $Cl_{акт}$ у складі засобу.

Винаходом ставиться задача отримання засобу відповідно до існуючої НТД на основі ГПХН шляхом хлорування розчинів, що містять гідроксид натрію в колонах абсорбції насадного типу в області концентрацій, що виключають кристалізацію NaCl.

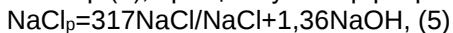
Поставлена задача вирішується тим, що як розчини, що підлягають хлоруванню, використовують електроліти виробництва соди каустичної, що містять гідроксид і хлорид натрію в концентраціях 90-150 г/дм³ і 160-215 г/дм³, відповідно.

Поставлена задача вирішується також тим, що хлоруванню піддають розчини в області концентрацій, при якій в процесі хлорування не відбувається кристалізація NaCl.

Поставлена задача вирішується також тим, що розчини, які знаходяться в тих областях концентрацій, в котрих при хлоруванні відбувається кристалізація NaCl, розбавляють водою до концентрацій, що виключають кристалізацію.

Дослідження процесів хлорування розчинів, що містять гідроксид і хлорид натрію, дозволило виявити сукупність істотних ознак заявлюваного винаходу і їх причинно-наслідковий зв'язок:

- пряма, що розподілює області концентрацій на такі, в яких при хлоруванні відбувається або не відбувається кристалізація NaCl, представлена на рисунку, що додається, і математично виражається формулою: $NaCl = 317 - 1,36NaOH$ (1);
- при дотриманні нерівності $NaCl > 317 - 1,36 NaOH$ (2) електроліти перед хлоруванням необхідно розбавляти водою, при $NaCl < 317 - 1,36 NaOH$ (3) таке розбавлення не потрібне, а при рівності (1) питання про необхідність розбавлення вирішується при пробному хлоруванні зразка електроліту в лабораторному реакторі з механічним перемішуванням;
- при необхідності міру розбавлення електроліту водою (γ) розраховують по формулі: $\gamma = NaCl / NaCl_p$ (4), при цьому $NaCl_p$ розраховують по формулі:



(у формулах 1-5: NaCl і NaOH - концентрація компонентів у електролізі, а $NaCl_p$ - концентрація після розбавлення, г/дм³).

Винахід ілюструється наступними прикладами.

У циркуляційну ємність закачують відомий об'єм електроліту, відбирають пробу і виконують

аналіз. По формулах (1, 2 і 3) визначають зону, в якій знаходиться точка складу електролізу. Далі діють наступним чином:

- при дотриманні нерівності (3) електроліт піддають хлоруванню;
- при дотриманні нерівності (2) електроліт перед хлоруванням розбавляють водою з використанням формул (4 і 5);
- при дотриманні рівності (1) відбирають 0,5-1 дм³ розчину і проводять пробне хлорування в лабораторному реакторі з механічним перемішуванням для вирішення питання про необхідність його розбавлення.

Хлорування електролізу проводять на установці очищення абгазів виробництва рідкого хлору, що включає (див. Додаток 2, розд. 4.2):

- проміжні збірники 79/1,2 місткістю по 12 м³;
- відцентровий насос 80/1,2 продуктивністю 20 м³/год. з натиском до 40 м;
- колони абсорбції 8/1,2 і 77 насадного типу заввишки 4 м, об'язані паралельно-послідовно по хлор-газу;
- кожухотрубні теплообмінники 78/1,2,3, охолоджувані водою з температурою 10-12 °С.

При хлоруванні розчин електролізу циркулюють: 79/1,2→80/1,2→78/1,2,3→8/1,2→79/1,2, при цьому хлор-газ вводять в колону 8/1 або 8/2 знизу. Періодично виконують аналізи з проміжного збірника 79/1,2 на вміст Cl_{акт} і NaOH для визначення кінця хлорування.

Таблиця 1

Приклади здійснення способу

№ № з/п	Початковий електроліт			Концентраційна зона	Міра розбавлення			Склад засобу після хлорування				Примітка
	NaOH г/дм ³	NaCl г/дм ³	Об'єм м ³		Розрахункова γ _{розр.}	Фактична γ _{факт.}	Об'єм доданої води м ³	Cl _{акт} г/дм ³	NaOH г/дм ³	NaCl крис.	Об'єм м ³	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	102	195	8,5	Крис. NaCl	1,054	1,059	0,5	79	12	Відсут.	9,5	
2	195	176	8	Крис. NaCl	1,093	1,10	0,8	85	17	Відсут.	9,8	
3	91	185	9,5	Крис. відсут.	Розбавлення не проводили			74	10	Відсут.	10	
4	90	195	9	Розподільча пряма	Розбавлення не проводили			74	13	Відсут.	0,001	Дані лаб. досвіду
					Розбавлення не проводили			72,3	11	Відсут.	9,5	Дані промислового досвіду
5	97	185	8,5	Розподільча пряма	Розбавлення не проводили			78,8	14	Крис. NaCl	0,0007	Дані лаб. досвіду
					- 1,035 0,3			77,1	12	Відсут.	9,2	Дані промислового досвіду

Приклади здійснення способу наведені в таблиці 1 (при розрахунках проводиться округлення відповідно до існуючих в математиці правил).

Приклад 1. Розрахунок за формулою (2): $195 = 317 - 136 \cdot 102$; $195 > 178$ (кристалізація NaCl). Розрахунок NaCl_p за формулою (5):

$$\text{NaCl}_p = \frac{317 \cdot 195}{195 + 136 \cdot 102} = 185 \text{ г/дм}^3$$

Розрахунок розбавлення за формулою (4): $\gamma = \frac{195}{185} = 1,054$; кількість води $8,5 \cdot 1,054 - 8,5 = 0,46 \text{ м}^3$

Приклад 2. Розрахунок за формулою (2): $176 = 317 - 136 \cdot 125$; $176 > 147$ (кристалізація NaCl). Розрахунок NaCl_p за формулою (5):

$$\text{NaClp} = \frac{317 \cdot 176}{176 + 136 \cdot 125} = 161 \text{ г/дм}^3$$

Розрахунок розбавлення за формулою (4): $\gamma = \frac{176}{161} = 1,093$; кількість води $8,0 \cdot 1,093 - 8,0 = 0,75 \text{ м}^3$

Приклад 3. Розрахунок за формулою (2): $185 = 317 - 136 \cdot 91$; $185 < 193$ (кристалізація відсутня). Розбавлення не проводили.

Приклад 4. Розрахунок за формулою 2: $195 = 317 - 136 \cdot 90$; $195 = 195$ (точка на розподільчій прямій). При лабораторному хлоруванні кристалізація NaCl не спостерігалася. При промисловому досвіді розбавлення не проводили.

Приклад 5. Розрахунок за формулою (2): $185 = 317 - 136 \cdot 97$; $185 = 185$ (точка на розподільчій прямій). При лабораторному хлоруванні спостерігається кристалізація NaCl. Виконано довільне розбавлення до $8,8 \text{ м}^3$ $\gamma = 8,8/8,5 = 1,035$.

Використання винаходу дозволяє виключити недоліки відомого способу (прототипу) отримання засобу:

- використати як сировину проміжні розчини (електролуги) виробництва соди каустичної, замість чистих розчинів товарної соди каустичної з концентрацією 44-46 % NaOH;
- отримання засобу здійснюють в одну стадію - хлорування електролугу;
- економія енерго- і матеріаловитрат в порівнянні з прототипом для ПАО "ДНІПРОАЗОТ" складає більше 450 тис. грн./рік (розрахунок див. в таблиці 2);
- стійкість $\text{Cl}_{\text{акт}}$ у складі засобу в порівнянні з прототипом підвищується в 1,9 разу (дані наведені в таблиці 3).

Таблиця 2

Порівняльні техніко-економічні дані отримання засобу

№№ з/п	Найменування витрат	Одиниця виміру	Значення витрат	
			По існуючій технології	За заявленим способом
1	2	3	4	5
1	Кількість ГПХН, використовуюваного для отримання засобу (в перерахунку на зміст $\text{Cl}_{\text{акт}} = 160 \text{ г/дм}^3$)	т/рік	1500	Не робилося
2	Кількість продукції, яка була використана для виробництва ГПХН за п. 1: - соди каустичної в перерахунку на 100 % NaOH; - конденсату для отримання 23 % NaOH	т/рік	260	Не вимагається
		м ³ /рік	260	Не вимагається
3	Середньостатистичний склад електролугів і еквівалент витрат для виробництва засобу: - NaOH - NaCl - щільність - еквівалентна витрата електролугів	г/дм ³	-	110,3
		г/дм ³	-	166,8
		кг/дм ³	-	1,236
		т/рік	-	2750
4	Середньостатистичний склад і кількість засобу, отриманого при хлоруванні електролугів - $\text{Cl}_{\text{акт}}$ - NaOH - щільність	г/дм ³	-	82
		г/дм ³	-	13
		кг/дм ³	-	1,143

	- кількість	м³ /рік т/рік	- -	2380 2960
5	Витрата пожежно-господарської води, використаної УП ТНС при виробництві засобу "Білізна»	м³ /рік	2100	-
6	Ціни сировини і енергоресурсів (за 2013 р.): - пара, 1 Гкал - конденсат, 1 тис. м³ - вода пожежно-господарська, 1 тис. м³	грн. грн. грн.	319,60 6247,54 11547,74	319,60 6247,54 11547,74

Підвищення економічності процесу отримання засобу заявленим способом ілюструється статистичними даними за 2013 рік, наведеними в таблиці 2, відповідно до яких розрахована очікувана економія, що становить більше 450 тис. грн./рік і складається за рахунок:

1 Економії пари при переробці електролугів в соду каустичну.

Кількість води (W), яка не підлягає випару при виключенні переробки електролугів (NaOH=9,5 %) в соду каустичну (NaOH=46 %) при використанні заявлюваного способу отримання засобу:

$$W = 2750 \left(1 - \frac{9,5}{46}\right) = 2182 \text{ тн., (де 2750 - див. п. 3 таблиці 2)}$$

При цьому, економія пари складе: $2182 \cdot 0,61 = 1331$ Гкал [8]

2 Економія конденсату по цеху соди каустичної складе 260 м³/рік (див. п. 2 таблиці. 2).

3 Економія води пожежно-господарської складе 2100 м³/рік (див. таблицю.2, п. 5).

4 Очікувана економія в грн. складається з суми економії за пп. 1, 2 і 3 (ціни див. таблицю 2, п. 6):

$$1331 \cdot 319,60 + 0,260 \cdot 6247,54 + 21 \cdot 11547,74 = 452263 \text{ грн./рік}$$

Відповідно до таблиці 3, втрата Cl_{акт} засобом, при зберіганні впродовж місяця складає: отриманим по прототипу - 11,1 %, по заявленому винаходу - 5,9 %. Отже, стійкість засобу, отриманого по заявленому винаходу, підвищується приблизно в 1,9 раз.

Таблиця 3

Динамика втрати Cl_{акт} при зберіганні засобу

№№ з/п	Передісторія засобу	Зміна концентрації Cl _{акт} , г/дм³ при тривалості зберігання, діб.					
		Початковий	1	3	7	15	30
1	Отримано по прототипу	80,0	78,9	77,8	76,0	74,7	71,1
2	Отримано по заявленому винаходу	80,1	79,6	78,9	77,1	76,3	75,4

На кресленні зображена:

Розподільча пряма NaCl=317-1,36 NaOH області, в якій при хлоруванні кристалізується (права верхня область) та не кристалізується (ліва нижня область) хлорид натрію.

На горизонтальній осі відкладена концентрація NaOH, в г/дм³, на вертикальній - концентрація NaCl в г/дм³.

Джерела інформації:

1. Большая советская энциклопедия. Изд. 3, т.9, 1972, стр. 329.

2. Фурман А.А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие средства. - М.: Химия, 1976.

3. Хохлов В.Г. Машовец В.П., Кузьмин Л.А. Технология электрохимических производств. - М.: Госхимиздат. 1949.

4. Водоснабжение и санитарная техника, 1971. № 1

5. Технологический регламент № 15 производств жидкого хлора, Утв. Председателем Правления ОАО "ДнепрАЗОТ" Л.В. Дубров 21.09.2005 г. (см. Приложение 2, разд. 2.2 и 4.2).

6. Л.М. Якименко. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов. М. "Химия", 1974, с. 249-261.

7. Постоянный технологический регламент № 20 по производству средств "Белизна", "Крот", Утв. Председателем Правления ОАО "ДнепрАЗОТ" Л.В. Дубровым 12.05.2005 г. (см. Приложение 3, разд.4.1 и 5).

8. А.Н. Плановский, В.М. Рамм. С.С. Касаткин. Процессы и аппараты химической технологии. - М.: Химия. - 1967.

Додатки

1. Титульний аркуш і лист показників якості засобу "Білізна" по ТУ У 6-05761620.022-2000 (всього 2 арк.).

2. Титульний аркуш і виписка з технологічного регламенту № 15 виробництв рідкого хлору ВАТ "ДнепрАЗОТ" (всього 6 арк.).

3. Титульний аркуш і виписка з технологічного регламенту № 20 по виробництву засобу "Білізна", "Кріт" ВАТ "ДнепрАЗОТ" (всього 10 арк.).

