



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **115659** (13) **C2**

(51) МПК (2017.01)

C01B 11/06 (2006.01)

C11D 3/395 (2006.01)

C11D 11/00

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2014 11109	(72) Винахідник(и): Дубінін Олександр Іванович (UA), Гупало Олег Семенович (UA), Левченко Владіслав Леонідович (UA), Пісний Василь Михайлович (UA), Фішбейн Олена Олександрівна (UA), Чушкін Сергій Юрійович (UA)
(22) Дата подання заявки: 13.10.2014	
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 11.12.2017	
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.04.2016, Бюл.№ 8	(73) Власник(и): ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "ДНІПРОАЗОТ", вул. С. Х. Горобця, 1, м. Дніпродзержинськ, 51909 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 11.12.2017, Бюл.№ 23	(74) Представник: Голобородько Світлана Василівна
	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 63693 U, 25.10.2011 UA 21431 A, 30.04.1998 SU 1534941 A1, 20.10.1995 RU 2026808 C1, 20.01.1995 EA 010679 B1, 30.10.2008 US 4397832 A, 09.08.1983 GB 1223233 A, 24.02.1971 ES 8504075 A3, 01.07.1985 JP 5288598 A, 25.07.1977 CN 102701157 A, 03.10.2012

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ САНІТАРНО-ГІГІЄНИЧНИХ ВІДБІЛЮВАЛЬНИХ ЗАСОБІВ НА ОСНОВІ ГІПОХЛОРИТУ НАТРІЮ

(57) Реферат:

Спосіб отримання санітарно-гігієнічних відбілювальних засобів на основі гіпохлориту натрію. Суть винаходу полягає в хлоруванні напівпродукту - розчинів-електролітів виробництва соди каустичної, що містять гідроксид і хлорид натрію в концентраціях 90-150 г/дм³ і 160-215 г/дм³. Залежно від складу електролітів їх піддають безпосередньо хлоруванню або після розбавлення водою для запобігання кристалізації хлориду натрію в процесі хлорування. Винахід дозволяє виключити при отриманні засобу використання товарної соди каустичної, спростити процес і підвищити стійкість засобу.

UA 115659 C2

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.

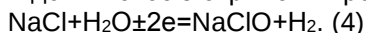
Відколи в 1789 році на хімічній фабриці в паризькому передмісті Жавелі були відкриті відбілювальні властивості розчину, отриманого по реакції 1, що містять $Cl_{акт}$ у вигляді гіпохлорит-іону (ClO^-), їх почали називати "жавелевою водою", незалежно від способу отримання [1]:



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 $NaCl$.

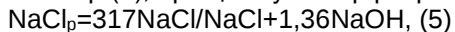
Поставлена задача вирішується також тим, що розчини, які знаходяться в тих областях концентрацій, в котрих при хлоруванні відбувається кристалізація $NaCl$, розбавляють водою до концентрацій, що виключають кристалізацію.

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 розподіляє 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 електролизі, а NaClр - концентрація після розбавлення, г/дм³).

Винахід ілюструється наступними прикладами.

У циркуляційну ємність закачують відомий об'єм електролізу, 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) електроліз піддають хлоруванню;
- при дотриманні нерівності (2) електроліз перед хлоруванням розбавляють водою з використанням формул (4 і 5);

10 - 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):

- 15 - 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-последовно по хлор-газу;
- кожухотрубно теплообмінники 78/1,2,3, охолоджувані водою з температурою 10-12 °С.

20 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.

Таблица 1

Приклади здійснення способу

№№ з/п	Початковий електроліз			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 доавл. води м ³	Cl _{акт} г/дм ³	NaOH г/дм ³	NaCl крист.	Об'єм м ³	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	102	195	8,5	Крист. NaCl	1,054	1,059	0,5	79	12	Відсут.	9,5	
2	195	176	8	Крист. NaCl	1,093	1,10	08	85	17	Відсут.	9,8	
3	91	185	9,5	Крист. відсут.	Розбавлення не проводили			74	10	Відсут.	10	
4	90	195	9	Розподіляча 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	Розподіляча пряма	Розбавлення не проводили			78,8	14	Крист. NaCl	0,0007	Дані лаб. досвіду
					- 1,035 0,3			77,1	12	Відсут.	9,2	Дані промислового досвіду

25 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 NaClр за формулою (5):

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

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 NaClp за формулою (5): $\text{NaClp} = \frac{176 + 136 \cdot 125}{176 + 136 \cdot 125} = 161 \text{ г/дм}^3$

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, використовуваного 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

Продовження таблиці 2

4	Середньостатистичний склад і кількість засобу, отриманого при хлоруванні електролугів - $Cl_{акт}$ - NaOH - щільність - кількість	г/дм ³ г/дм ³ кг/дм ³ м ³ /рік т/рік	- - - - -	82 13 1,143 2380 2960
5	Витрата пожежно-господарської води, використаної УП ТНС при виробництві засобу "Білізна»	м ³ /рік	2100	-
6	Ціни сировини і енергоресурсів (за 2013 р.): - пара, 1 Гкал - конденсат, 1 тис. м ³ - вода пожежно-господарська, 1 тис. м ³	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,5

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

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

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/дм ³ 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 вертикальний - 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.

5 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.

10 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.

15 Додатки

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

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

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

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

25 1. Спосіб отримання санітарно-гігієнічних відбілювальних засобів на основі гіпохлориту натрію шляхом хлорування розчинів, що містять гідроксид натрію, в колонах абсорбції насадного типу в області концентрацій, що виключають кристалізацію NaCl, який **відрізняється** тим, що хлоруванню піддають розчини-електроліти виробництва соди каустичної, які містять гідроксид натрію в концентраціях 90-150 г/дм³ та хлорид натрію в концентраціях 160-215 г/дм³.

30 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що розчини-електроліти піддають хлоруванню безпосередньо або, для виключення кристалізації NaCl, їх заздалегідь розбавляють водою залежно від складу.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що область розчинів-електролітів, які піддають хлоруванню безпосередньо, відділяють від області розчинів, які вимагають розбавлення водою, прямою, що виражається рівнянням: $\text{NaCl г/дм}^3 = 317 \text{ г/дм}^3 - 1,36 \text{ NaOH г/дм}^3$, причому, якщо $\text{NaCl г/дм}^3 < 317 \text{ г/дм}^3 - 1,36 \text{ NaOH г/дм}^3$, такі розчини піддають хлоруванню безпосередньо, якщо $\text{NaCl г/дм}^3 > 317 \text{ г/дм}^3 - 1,36 \text{ NaOH г/дм}^3$, розчин перед хлоруванням розбавляють водою, а при умові

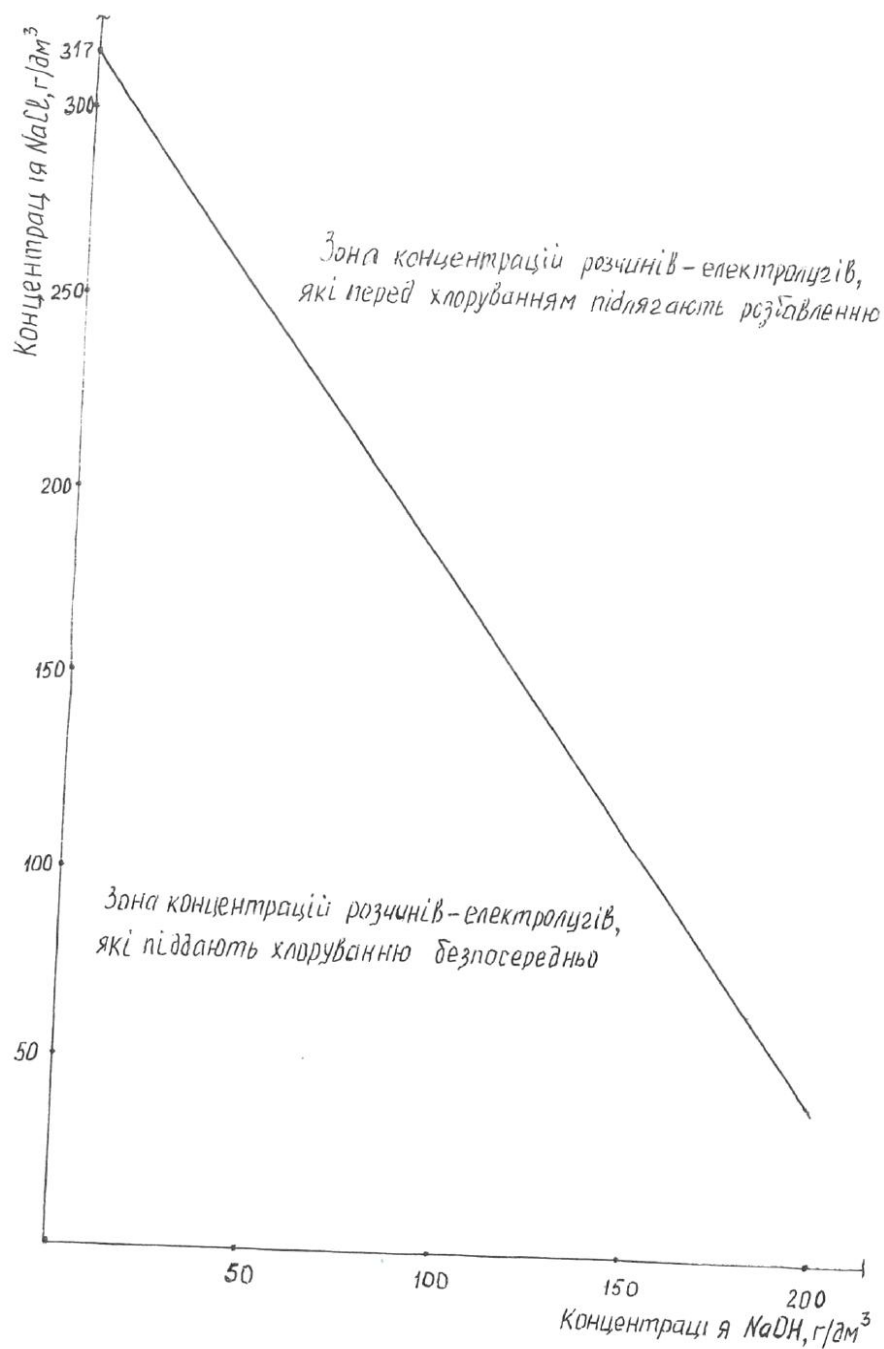
40 $\text{NaCl г/дм}^3 = 317 \text{ г/дм}^3 - 1,36 \text{ NaOH г/дм}^3$ - здійснюють пробне хлорування зразка в лабораторному реакторі з механічним перемішуванням.

4. Спосіб за п. 3, який **відрізняється** тим, що міру розбавлення розчинів (γ) розраховують із співвідношення:

$\gamma = \text{NaCl г/дм}^3 : \text{NaCl}_{\text{розб.}} \text{ г/дм}^3$,

де $\text{NaCl}_{\text{розб.}} \text{ г/дм}^3$ - концентрація після розбавлення, яку розраховують по формулі:

45 $\text{NaCl}_{\text{розб.}} \text{ г/дм}^3 = 317 \text{ NaCl г/дм}^3 : (\text{NaCl г/дм}^3 + 1,36 \text{ NaOH г/дм}^3)$.



Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601