

## ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ОЧИЩЕННЯ СТОКІВ ВАТ “КАРПАТНАФТОХІМ” РОЗЧИНАМИ НАТРІЮ ГІПОХЛОРИТУ В КАВІТАЦІЙНИХ ПОЛЯХ

© Знак З.О., Гнатишин Н.М. 2013

Установлено, що в кавітаційних полях різної потужності швидкість окиснення органічних компонентів промислових стічних вод відхідними розчинами натрію гіпохлориту істотно зростає. З'ясовано вплив головних технологічних чинників на цей процес.

**Ключові слова:** натрію гіпохлорит, органомісні стоки, очищення, кавітація

**In this paper it was set that in cavitation fields of different power the oxidation rate of organic industrial wastewater by sodium hypochlorite solutions as a liquid waste significantly increases. Influence of main technological factors on this process was found.**

**Key words:** sodium hypochlorite, organic waste, purifying, cavitation

**Вступ.** Зазвичай технологічні процеси знешкодження промислових викидів у довкілля потребують додаткових фінансових витрат і загалом спричиняють збільшення собівартості цільового продукту. Тому пошук раціональних способів зменшення витрат на організацію технологічних процесів з очищення викидів належать до одних із пріоритетних. Одним із напрямів, що дають змогу раціональніше організувати процеси очищення, є взаємне знешкодження викидів різних технологічних процесів. Такий підхід повністю відповідає сучасним технологічним концепціям синтезу хіміко-технологічних систем. Головною передумовою для реалізації цих концепцій є антагонізм фізико-хімічних властивостей забруднювачів, що містяться в різних викидах.

**Постановка задачі та огляд джерел літератури.** Сучасні підприємства хімічної галузі економіки являють собою комплекс виробництв, де одержують різноманітні за природою й відповідно властивостями продукти і де утворюються відповідні викиди й відходи. Зокрема, на ВАТ “Карпатнафтохім”, де виробляють цілу гаму продукції, наприклад, каустичну соду, хлор, сполуки олефінового ряду тощо, утворюються відходи у вигляді стічних вод, зокрема розчини натрію гіпохлориту та органомісні.

Некондиційні розчини натрію гіпохлориту з концентрацією близько 40 мг/дм<sup>3</sup> утворюються при одержанні каустичної соди та хлору [1], а органомісні – в процесі виробництва олефінів. Оскільки натрію гіпохлорит належить до речовин, що мають добрі окисні властивості (редокс-потенціал системи  $OCI^-/Cl^-$  дорівнює 1,49 В), а органомісним стокам притаманні відновні властивості, то можна було б очікувати, що при їх змішуванні відбуватиметься взаємодія між ними, що й спричинить їх перетворення в практично нешкідливі речовини.

Попередніми дослідженнями встановлено принципову можливість взаємного знешкодження стоків вказаних технологічних процесів [2]. Однак було виявлено, що швидкість взаємодії між компонентами обох видів стоків є недостатньою для промислового втілення цього методу. Особливо це стосується холодного періоду року, коли швидкість взаємодії лімітується ще й низькою температурою середовища. Головна причина цього полягає в особливостях механізму процесу за участю натрію гіпохлориту. Встановлено, що окисненню органічних компонентів стоків передують розклад гіпохлорит-іона за кисневим механізмом, тобто з виділенням атомарного Оксигену. Одним із головних чинників, які спричиняють розклад гіпохлорит-іонів за цим

механізмом, є підведення в систему необхідної кількості енергії, передусім у вигляді теплової [3]. Саме тому нині для розкладу гіпохлоритів стічної води нагрівають за присутності каталізаторів до температури не менше 80 °С. За незначного вмісту в стічних водах натрію гіпохлориту його розклад потребує значних перевитрат теплової енергії, яка головно витрачається на нагрівання водного середовища. У попередніх роботах показано, що значне пришвидшення розкладу гіпохлорит-іонів саме за кисневим механізмом досягається внаслідок оброблення розчину їх солей в кавітаційних полях [4]. Отже, логічно було б передбачити, що оброблення змішаних стоків, до складу яких входять як гіпохлорити, так і органічні сполуки олефінового ряду, в кавітаційних полях сприятиме інтенсифікації хімічної взаємодії між ними, а сам процес відбуватиметься за менших енерговитрат.

**Мета роботи** полягала в дослідженні взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками олефінового ряду, як компонентами реальних виробничих стоків, в кавітаційних полях.

**Експериментальна частина.** Дослідження виконували на лабораторній установці, схема якої наведена на рис. 1.

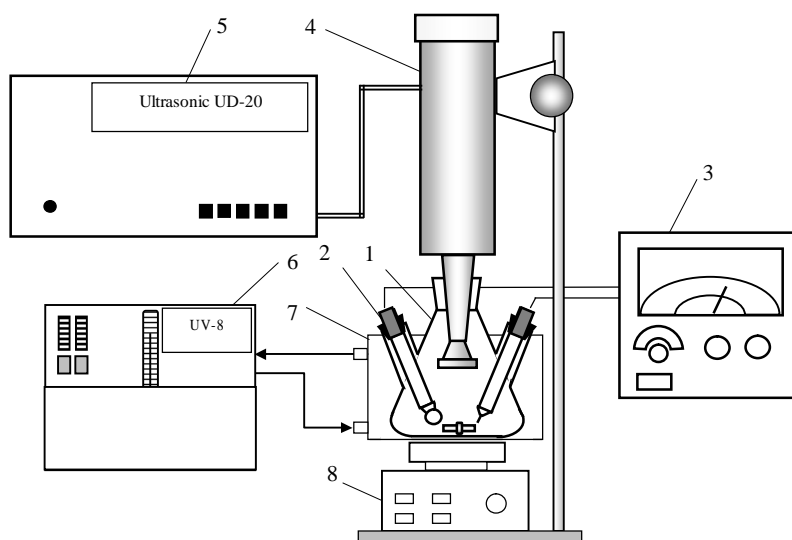


Рис. 1. Схема установки для дослідження взаємодії натрію гіпохлориту з органічними стоками: 1 – реакційна колба; 2 – електроди; 3 – рН-метр; 4 – магнітострикційний випромінювач; 5 – блок живлення; 6 – ультратермостат; 7 – термостатна ванна; 8 – магнітна мішалка

Вона охоплювала реакційну колбу (1) із штучерами для розміщення в ній електродів (2) для потенціометричних вимірювань (для визначення величини редокспотенціалу середовища: вимірювального – платинового ЕПЛ-01; порівняння – хлорсрібного ЭВЛ-1), комутованих із рН-метром-потенціометром рН-643М (3), ультразвукового випромінювача магнітострикційного типу Ultrasonic UD-20 (4) з відповідним блоком живлення (5), а також ультратермостата UV-8 (6) із виносною термостатною ванною (7), в якій розташовували реакційну колбу (1) і яку розмішали на магнітній мішалці ММ-5 (8). Температуру в реакторі контролювали термометром (на рис. 1 не показано).

У дослідженнях використовували усереднені органічні та гіпохлоритні стічні води, що утворюються на ВАТ “Карпатнафтохім”. Аналіз гіпохлоритних стоків на вміст активного хлору визначали за стандартною методикою [5]. Визначення величини хімічного споживання кисню (ХСК) початкових органічних стоків та під час їх окиснення розчином натрію гіпохлориту здійснювали за відомою методикою [6]. Концентрація натрію гіпохлориту в усереднених представницьких пробах дорівнювала 38,7 г/дм<sup>3</sup>, а величина ХСК – 3070 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.

Вплив кавітаційної активації реакційного середовища як суміші гіпохлоритних та органічних стоків на зміну показників системи досліджували за потужності випромінювання УЗ-генератора 12,67 Вт. Дослідження виконували за таких співвідношень обох стічних вод, щоб

кількість активного Оксигену в гіпохлоритних стоках дорівнювала кількості кисню, необхідного для окиснення органічних сполук в стоках, тобто була пропорційною величині ХСК. Протягом досліджень відбирали проби реакційного середовища для визначення величини ХСК; після відбору проби негайно консервували для зберігання, оскільки аналіз на визначення величини ХСК є доволі тривалим, а тому необхідно швидше припинити взаємодію між органічними сполуками та натрію гіпохлоритом. Значення ХСК реакційної системи визначали за ДСТУ ISO 6060: 2003. Значення ОВП системи записували з інтервалом 2 хв. Дослідження виконували за температури  $30 \pm 1$  °С.

**Результати та їх обговорення.** Після змішування  $100 \text{ см}^3$  органовмісних стоків з  $\text{ХСК}_0 = 3070 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$  з  $37 \text{ см}^3$  розчину натрію гіпохлориту з концентрацією  $38,7 \text{ г/дм}^3$ , що забезпечувало еквівалентні кількості Оксигену в обох розчинах, ХСК суміші зменшилось до 2240, а значення її ОВП дорівнювало 534 мВ, тобто в середовищі переважали окисні умови. У часі значення ХСК системи зменшувалось практично прямолінійно протягом майже 20 хв. (рис. 2). В інтервалі часу 30–36 хв. на цій залежності спостерігається перегин, що свідчить про істотне зменшення швидкості окиснення органічних сполук; надалі ж вміст органічних сполук у розчині змінюється незначно. Наприкінці досліді значення ХСК дорівнювало 450–480  $\text{мгО}_2/\text{дм}^3$ . Це означає, що органічні сполуки повністю не прореагували.

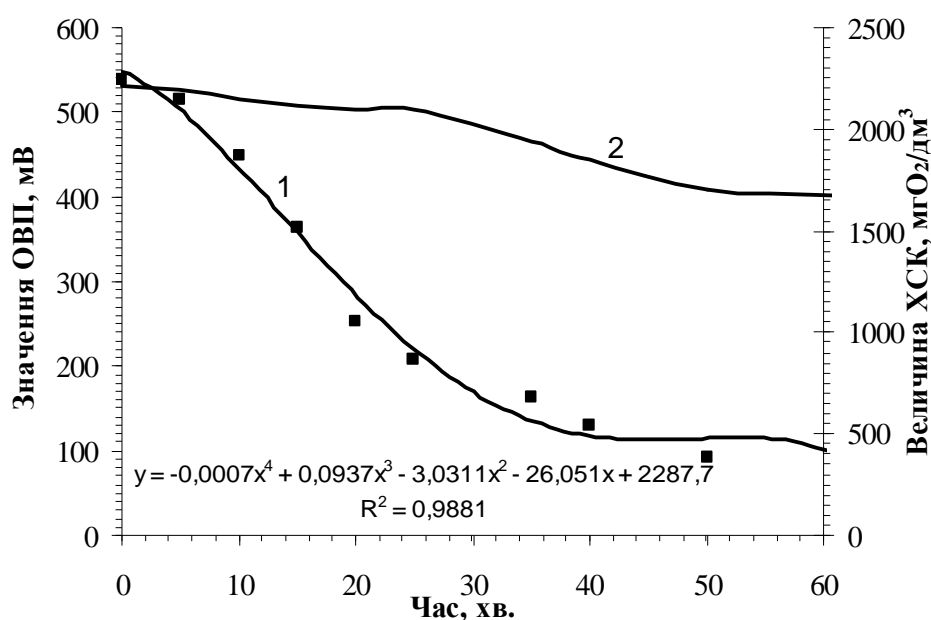


Рис. 2. Залежність значення ХСК (1) та ОВП (2) реакційного середовища від часу під час взаємодії органовмісних стоків ( $\text{ХСК}_0 = 3070 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ ) з розчином натрію гіпохлориту

Разом з тим значення ОВП протягом усього часу залишається високим – не менше 400 мВ. Отже, у системі залишається окисник – непрореагований натрію гіпохлорит. Його наявність зумовлена, ймовірно, невисокою швидкістю процесу через зменшення концентрації реагуючих речовин. Однією з причин цього є порівняно висока стійкість натрію гіпохлориту в лужному середовищі, особливо за його низьких концентрацій.

Збільшення швидкості реакції між натрію гіпохлоритом з органічними компонентами можна досягнути традиційним способом – збільшенням температури процесу. Однак з урахуванням значних обсягів стічних вод, як органовмісних, так і гіпохлоритів, й відповідно великих енерговитрат, необхідних для інтенсифікації процесу, цей спосіб на теперішній час є неприйнятним. Тому одним із способів інтенсифікації, передусім, розкладу гіпохлорит-іонів з виділенням атомарного Оксигену, а відтак і взаємодії натрію гіпохлориту з органічними компонентами, як було показано раніше виконаними дослідженнями, є кавітаційне оброблення реакційного середовища.

Під час здійснення процесу в кавітаційному полі, на відміну від взаємодії лише за умов перемішування, спочатку спостерігається деяке зростання ОВП середовища (рис. 3). Це свідчить про зростання в реакційній системі концентрації компонентів з вищою, ніж у вихідній реакційній суміші, окисною здатністю. Найімовірніше це явище зумовлене інтенсивним розкладом гіпохлорит-іонів у водному середовищі внаслідок прояву кавітаційних та супутніх їм явищ з утворенням атомарного Оксигену. В інтервалі 30–35 хв. спостерігається різке, стрибкоподібне зменшення величини ОВП від 480 до 140 мВ, що характерно для типових кривих окисно-відновного титрування.

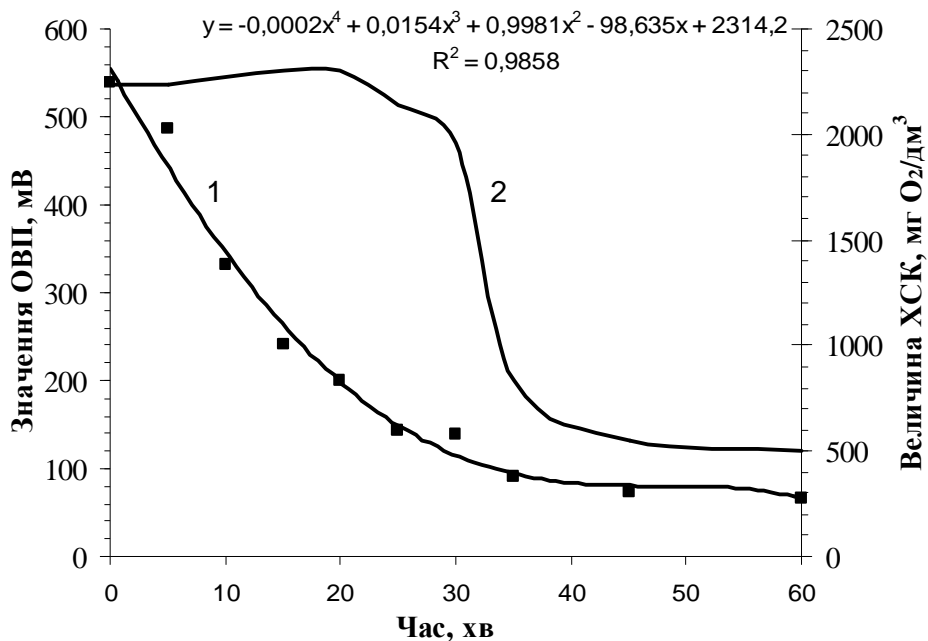


Рис. 3. Залежність значення ХСК (1) та ОВП (2) реакційного середовища від часу під час взаємодії органовмісних стоків ( $ХСК_0 = 3070 \text{ мг О}_2/\text{дм}^3$ ) з розчином натрію гіпохлориту в кавітаційному полі

Отже, в реакційній системі, на відміну від попереднього випадку, натрію гіпохлорит витрачається практично повністю – у середовищі переважають сполуки відновного характеру. При цьому досягається повніше окиснення органічних сполук; це підтверджується тим, що кінцеве значення ХСК дорівнює близько  $300 \text{ мг О}_2/\text{дм}^3$ .

Отримані дані однозначно свідчать про те, що здійснення процесу в кавітаційному полі дає змогу інтенсифікувати взаємодію органічних сполук з натрію гіпохлоритом. Так, швидкість реакції, розрахована за зміною величини ХСК протягом перших 20–25 хв., під дією ультразвукових випромінювань зростає на 21 %.

Інтегральний ступінь окиснення органічних сполук за умов перемішування та в кавітаційному полі відповідно дорівнює 80 та 86 %. Неповне використання натрію гіпохлориту в процесі окиснення органічних сполук пояснюється деякою втратою Оксигену внаслідок рекомбінації частини атомарного Оксигену з утворенням молекулярного кисню, реакційна здатність якого є безумовно нижчою, ніж атомарного. Тому молекулярний кисень може частково десорбувати із водного розчину внаслідок як підвищеної температури, так і зменшення розчинності під дією акустичних випромінювань ультразвукового діапазону.

**Висновки.** Виконаними дослідженнями показано, що швидкість та ступінь окиснення органічних сполук натрію гіпохлоритом в кавітаційних полях є більшими, ніж за механічного перемішування, відповідно на 21 та 6 %.

Подальші дослідження будуть спрямовані на дослідження процесу окиснення органічних компонентів виробничих стічних вод розчинами натрію гіпохлориту в гідродинамічному кавітаторі.

1. Горбачов А.К. *Технічна електрохімія. Ч. I. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів: Підручник.* – Х.: ВАТ “Вид-во “Прапор”, 2002. – 254 с. 2. Знак З.О., Гнатишин Н.М. *Дослідження процесу очищення стоків ВАТ “КАРПАТНАФТОХІМ” розчинами натрію гіпохлориту потенціометричним методом// Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування.* – 2012. – № 726. – С. 20–24. 3. Реми Г. *Курс неорганической химии. Т.1.* – М.: ИЛ. 1963. – 920 с. 4. Знак З.О., Гнатишин Н.М. *Інтенсифікація термічного розкладу натрію та кальцію гіпохлоритів / Східно-Європейський журнал передових технологій. 2010 - № 6/6 (48), – С. 40–43.* 5. ГОСТ 11086-76. *Гипохлорит натрия. 1992.* 6. Лурье Ю.Ю., Рибникова А.И. *Химический анализ производственных сточных вод.* – М.: Химия, 1974. – 336 с.

УДК 661.254

Я.А. Калимон, А.Б. Гелеш, О.Є. Яворський  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВМІСТУ ІОНІВ ФЕРУМУ У ГІДРОЛІЗНІЙ СУЛЬФАТНІЙ КИСЛОТІ У ПРОЦЕСІ ЇЇ УПАРЕННЯ

Ї Калимон Я.А., Гелеш А.Б., Яворський О.Є., 2013

**Досліджено зміну концентрації іонів Феруму в гідролізній сульфатній кислоті в процесах її упарення та охолодження.**

**Ключові слова:** гідролізна сульфатна кислота, упарення.

**The change of the concentration of Ferrum-ions in hydrolytic sulfuric acid during evaporation, and during it cooling was investigated.**

**Key words:** hydrolytic sulfuric acid, evaporated.

**Постановка задачі.** Відходом виробництва пігментного титану (IV) оксиду сульфатно-кислотним методом є гідролізна сульфатна кислота. Яка містить 20–26 % мас.  $H_2SO_4$ , 5–6,5 % мас.  $FeSO_4$ , незначну кількість інших сульфатів та тверді домішки ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  тощо). Під час одержання 1 т  $TiO_2$  утворюється 5–6 т гідролізної сульфатної кислоти, або у перерахунку на 100%  $H_2SO_4$  – 1,225 т. В Україні функціонують два потужні підприємства з виробництва  $TiO_2$  сульфатним методом – “Кримський титан” і “Суміхімпром”. Сумарна потужність обох підприємств становить ~150 тис. т. пігментного титану (IV) оксиду, відповідно утворюється сотні тисяч тонн гідролізної сульфатної кислоти [1–3]. Крім того, розбавлені ферумвмісні розчини сульфатної кислоти утворюються в інших виробництвах.

Повторне використання таких кислот можливе за умови їх концентрування та виділення з них солей Феруму. Концентрування таких кислот до стандарту (92–94 %  $H_2SO_4$ , іонів Феруму – не більше 0,02% мас.) є технологічно складно та економічно не вигідно. Тому на підприємствах виробництва пігментного титану (IV) оксиду тільки частину одержаної гідролізної сульфатної кислоти направляють на виробництво складних мінеральних добрив, концентруючи її, або розбавляють нею чисту концентровану сульфатну кислоту; решту скидають у хвостосховище [2–4]. Виробництво складних мінеральних добрив не ставить твердих вимог до параметрів сульфатної кислоти. Так, у виробництві амофосу можна використовувати сульфатну кислоту з порівняно високим вмістом