

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Під час виробництва натрію гіпохлориту, каустичної соди і хлору, а також у гідрометалургійних процесах одержання золота і срібла й очищенні газів від хлору утворюються рідкі відходи з низьким вмістом (20-40 г/дм³) натрію гіпохлоритів, що належать до сильних окисників. Тому такі рідкі відходи можуть спричинити деградацію біоценозів біологічних очисних споруд або природних водойм. Відтак, згідно з чинними нормативними документами, скидання гіпохлоритних відходів через їх високу токсичність для вказаних водних екосистем без попереднього, практично повного знешкодження гіпохлоритів не допускається. Існуючі технології термічного знешкодження гіпохлоритів, що містяться у рідких відходах, є тривалими і дуже енерговитратними, потребують застосування солей Купруму та Ніколу як каталізаторів, вартість яких, як і теплової енергії, постійно зростає; під час здійснення процесу ці солі втрачаються незворотно.

Зазначені й інші недоліки термічного розкладу гіпохлоритів зумовлюють актуальність й важливість виконання досліджень, спрямованих на розроблення ефективної, екологічно та економічно обґрунтованої технології знешкодження гіпохлоритних рідких відходів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин Інституту хімії і хімічних технологій НУ „Львівська політехніка”. Тематика досліджень відповідає науковому напрямку кафедри ХТНР, її виконували згідно з науково-дослідною програмою Міністерства освіти і науки України та є частиною досліджень, виконаних відповідно до держбюджетних тем «Інтенсифікація процесів водопідготовки фізико-хімічними методами» (номер Державної реєстрації 0107U005041), «Очищення стічних вод в модульному анаеробно-аеробному реакторі» (номер Державної реєстрації 0111U008504), «Технології очищення висококонцентрованих органічних стічних вод» (номер Державної реєстрації 0114U001698).

Мета і задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи полягала у розробленні технологічних засад і енерго-ресурсощадної технології знешкодження гіпохлоритних рідких відходів у кавітаційних полях, у тому числі й із застосуванням органічних стічних вод.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі завдання:

- виконати критичний аналіз джерел інформації щодо методів утилізації та знешкодження розчинів гіпохлоритів;
- дослідити вплив кавітаційних явищ на перебіг процесу, а також кінетичні параметри, технологічні та енергетичні показники розкладу натрію гіпохлориту як компоненту відповідних рідких відходів у кавітаційних пристроях різної потужності, що відрізняються способом збудження кавітаційного поля;
- запропонувати ймовірний механізм розкладу натрію гіпохлориту в кавітаційних полях;
- дослідити процес взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками – компонентами стічних вод виробництв синтезу олефінів;
- дослідити процес і встановити головні кінетичні закономірності взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками – компонентами стічних вод виробництв синтезу олефінів, у кавітаційних полях;

- виконати аналіз процесів, що відбуваються у кавітаційних полях під час взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками відповідних стічних вод, і запропонувати ймовірний механізм знешкодження натрію гіпохлориту;
- розробити технологічні схеми безреагентного і реагентного – із застосуванням органовмісних стічних вод – очищення гіпохлоритних рідких відходів із застосуванням акустичних технологій;
- виконати узагальнені матеріальні та енергетичні розрахунки процесів знешкодження гіпохлоритних рідких відходів у кавітаційних полях.

Об'єкт дослідження – процеси безреагентного і реагентного знешкодження гіпохлоритних рідких відходів у кавітаційних полях.

Предмет дослідження – фізико-хімічні та кінетичні закономірності процесів, що відбуваються під час оброблення гіпохлоритних рідких відходів, а також під час їх взаємодії з органічними сполуками як компонентами стічних вод органічного синтезу в кавітаційних полях, їх вплив на ефективність очищення вказаних середовищ.

Методи дослідження. *Методи дослідження.* Вплив кавітаційних полів на розклад натрію гіпохлориту та його взаємодію з органічними сполуками ароматичного та аліфатичного ряду вивчали методами спектрофотометрії в UV- і Viz-областях спектру та потенціометрії (редокс- та рН-метрії). Концентрації натрію гіпохлориту й органічних сполук у реакційних середовищах та ступінь очищення середовищ визначали на підставі даних стандартних методів об'ємного титрометричного аналізу: визначення величини хімічного споживання кисню та іодометрії. Вміст карбону(IV) оксиду в реакційному середовищі визначали волюмометричним методом. Визначення енергетичних показників роботи гідродинамічних кавітаторів різних типів здійснювали калориметрично за відомими методиками. Формування та поширення у реакторі області кавітації за різних потужностей випромінювача і методів її збудження визначали на підставі аналізу фотознімків і кінограм, а також оптичним методом – лазерним скануванням. Для оброблення результатів досліджень використовували персональний комп'ютер з використанням відповідного стандартного програмного забезпечення.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертаційній роботі наукову новизну мають такі результати:

- обґрунтування застосування явища кавітації для розкладу натрію гіпохлориту під час знешкодження гіпохлоритних рідких відходів;
- визначено головні кінетичні параметри розкладу гіпохлориту під час оброблення гіпохлоритних рідких відходів ультразвуковим випромінювачем та у гідродинамічному кавітаторі;
- ймовірний механізм розкладу натрію гіпохлориту у кавітаційних полях;
- кількісні закономірності взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками як компонентами стічних вод виробництва сполук олефінового ряду;
- головні кінетичні параметри взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками, що містяться у стічних водах виробництва сполук олефінового ряду, у кавітаційних полях;
- ймовірний механізм взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками, що містяться у стічних водах виробництва сполук олефінового ряду, у кавітаційних полях;

– технологічні засади процесу знешкодження гіпохлоритних рідких відходів у кавітаційних полях, зокрема зі застосуванням стічних вод виробництва сполук олефінового ряду.

Практичне значення одержаних результатів полягає у розробленні нових ефективних технологічних процесів знешкодження гіпохлоритних рідких відходів: перший – безреагентного у кавітаційних полях; другий – із застосуванням як реагентів органічних сполук, що містяться у стічних водах виробництв сполук олефінового ряду – у цьому разі досягається комплексне знешкодження рідких відходів, що містять сполуки з антагоністичними властивостями. Розроблено оригінальну конструкцію гідродинамічного струменевого кавітатора, який можна застосувати не тільки для очищення рідких відходів, але й інших технологічних процесах. Виконані узагальнені матеріально-енергетичні та техніко-економічні розрахунки свідчать про технологічну ефективність, екологічність та економічну доцільність розроблених технологічних процесів очищення гіпохлоритних рідких відходів безреагентним і реагентними методами у кавітаційних полях.

Теоретичні та технологічні положення, закономірності, схеми технологічних процесів тощо, наведені у дисертаційній роботі, використані у навчальному процесі для викладання дисциплін «Сучасні неорганічні технології у промисловості та охороні довкілля», «Хіміко-технологічні процеси кондиціонування стічних вод», «Застосування якісно нових процесів у хімічній технології неорганічних речовин», а також під час підготовки методичних вказівок «Інтенсифікація хіміко-технологічних процесів акустичними методами» до лабораторної роботи з курсів «Сучасні неорганічні технології у промисловості та охороні довкілля» для студентів спеціальності 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин» і «Гідрометалургія» для студентів спеціальності 8.05130103 «Технічна електрохімія».

Висока ефективність процесу очищення рідких відходів від натрію гіпохлориту із застосуванням гідродинамічного кавітатора струменевого типу з потужністю приводу насоса 1,1 кВт підтверджена результатами випробувань, проведених у цеху нейтралізації і очищення промислових стічних вод ТОВ «Карпатнафтохім» у м. Калуш Івано-Франківської обл.

Особистий внесок здобувача полягає у самостійному виконанні критичного аналізу джерел інформації, виборі та апробації методик контролю перебігу процесів та аналізів, розробленні та апробації конструкцій гідродинамічних кавітаторів і методик досліджень, обробленні одержаних результатів, виконанні експериментальних досліджень у лабораторних та напівпромислових умовах. Постановка завдання, обговорення результатів досліджень, їх інтерпретація, узагальнення, формулювання важливих положень, висновків та написання статей здійснювались разом із науковим керівником д.т.н., проф. Знаком З.О.

Особистий внесок здобувача в наукові роботи:

- результати дослідження термічного розкладу натрію гіпохлориту [1, 9, 10];
- підбір і критичний аналіз джерел інформації, виконання попередніх пошукових експериментів [1, 2];
- результати дослідження впливу кавітаційних явищ на розклад натрію гіпохлориту [6, 7, 10, 13, 20];
- результати дослідження взаємодії натрію гіпохлориту та органічних сполук як

компонентів відповідних рідких відходів [3-5];

- результати дослідження взаємодії натрію гіпохлориту та органічних сполук як компонентів відповідних рідких відходів у кавітаційних полях, створених ультразвуковим випромінювачем та гідродинамічним кавітатором, в ізотермічних та адіабатичних умовах [4, 11, 16, 18, 19];

- результати аналізу даних спектрофотометричних досліджень взаємодії натрію гіпохлориту зі сполуками олефінового ряду [19];

- розроблення технологічної схеми очищення гіпохлоритних рідких відходів за кавітаційною технологією [8, 11-16, 20, 21].

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційного дослідження доповідали і обговорювали на таких конференціях: Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій» (м. Харків, 2010 р.); XIX Міжнародній науково-практичній конференції «КАЗАНТИП-ЭКО-2011. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения» (м. Щолкіно, 2011 р.); XIX Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2011 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Вода і довкілля» (м. Київ, 2011 р.); X Міжнародній науково-практичній конференції «Фізичні процеси та поля технічних і біологічних об'єктів» (м. Кременчук, 2011 р.); III науково-практичній конференції з міжнародною участю «Вода в харчовій промисловості» (м. Одеса, 2012 р.); XI Міжнародній науково-практичній конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону» (м. Львів, 2012 р.); Міжнародній конференції «Ресурсосбережение в химической технологии» (м. Санкт-Петербург, Російська Федерація, 2012 р.); XII Міжнародній науково-практичній конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону» (м. Львів, 2013 р.); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем» (м. Одеса, 2013 р.); XIII Міжнародній науково-практичній конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону» (м. Львів, 2014 р.); VIII Міжнародній науково-практичній конференції «Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні» (Львів, 2015); XIII Міжнародній науково-практичній конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону» (м. Львів, 2015 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 20 наукових праць, з них 6 статей в наукових фахових журналах, 1 – у наукових періодичних виданнях інших держав та 13 тез доповідей на наукових конференціях; отримано 1 патент України на корисну модель.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, 5-и розділів, висновків, списку використаної літератури (162 найменування) та додатків. Викладена на 153 сторінках друкованого тексту, містить 42 рисунки та 12 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, визначені мета роботи та завдання, які необхідно вирішити для досягнення поставленої мети, перелічено найголовніші теоретичні положення та закономірності, одержані автором, що мають наукове та практичне значення.

У першому розділі “Огляд джерел інформації” наведено походження гіпохлоритних рідких відходів. Відмічено, що вони утворюються під час взаємодії розчинів натрію гідроксиду з хлором, або формуються у тих процесах, де розчини NaClO застосовують як реагенти, наприклад, у гідрометалургії. Наведено стислу характеристику відповідних середовищ за обсягами, концентрацією гіпохлоритів, періодичністю утворення тощо. Наголошено, що традиційним методам знешкодження гіпохлоритів, які реалізовані у промислових масштабах, притаманна низка недоліків, а саме: значні тривалість та енерговитрати, необхідність застосування каталізаторів, які незворотно втрачаються під час перебігу процесу й можуть спричинити вторинне забруднення довкілля.

На підставі виконаного аналізу дійшли висновку, що головною причиною низької інтенсивності процесів знешкодження гіпохлоритних рідких відходів є неефективне внесення енергії, переважно у вигляді теплової, у реакційне середовище. Як наслідок, для підвищення ефективності внесення енергії було запропоновано застосовувати методи концентрованих енергетичних впливів на середовище, які дають змогу істотно пришвидшити процес. Показано, що до них, зокрема, належать акустичні методи, які спричиняють виникнення у системі явища кавітації. Тому надалі наведено аналіз методів збудження кавітаційних полів та деякі приклади застосування кавітаційних технологій у різних за змістом технологічних процесах.

Наприкінці розділу сформульовано мету і завдання дисертаційної роботи, а наукові та технологічні концепції для її досягнення

Другий розділ присвячений опису лабораторних установок, методик виконання експериментальних досліджень, аналізів та оброблення результатів. Дослідження процесу розкладу натрію гіпохлориту та його взаємодії з органічними сполуками виконували із застосуванням пристроїв, у яких явище кавітації збуджували різними способами: під дією ультразвукових (УЗ) коливань та у гідродинамічному кавітаторі (ГДК) струменевого типу.

Дослідження процесів під впливом УЗ-випромінювань виконували зі застосуванням магнітострикційного випромінювача у реакційній термостатованій колбі з робочим об'ємом 1000 см^3 , яка була споряджена електродами для вимірювання рН і окисно-відновного потенціалу (ОВП) розчинів натрію гіпохлориту. Потужність УЗ-випромінювача (УЗВ) дискретно змінювали у діапазоні 8,0-12,5 Вт за сталої частоти випромінювання 22 кГц.

Гідродинамічний кавітатор (ГДК) був головним елементом протічної установки, яка також охоплювала відцентровий насос потужністю 1,1 кВт, циркуляційну ємкість та контур охолодження, необхідний для створення ізотермічних умов. Кавітатор складався з двох вузлів герметизації, між якими було змонтовано кварцовий корпус (діаметр 24, довжина – 600 мм) з кавітувальним елементом у вигляді трьох сопел, розташованих під кутом $50 \pm 2^\circ$ одне щодо одного.

Окрім вказаних параметрів водних середовищ, визначали вплив кавітаційних явищ на оптичні властивості гіпохлоритних реакційних систем, величину хімічного споживання кисню (ХСК) тощо. Усі аналізи здійснювали за стандартними методиками.

У третьому розділі наведено результати дослідження розкладу NaClO у кавітаційних полях, створених двома принципово різними способами: акустичними коливаннями УЗ-діапазону та у ГДК струменевого типу. В обох випадках дослідження виконували в

ізотермічних та адіабатичних умовах. Показники процесу, зокрема швидкість розкладу NaClO, температурний коефіцієнт, енергії активації, тривалість, енерговитрати тощо, порівнювали із показниками каталітичного термічного розкладу, який реалізовано у промисловості.

За залежністю концентрації натрію гіпохлориту від часу за різних умов розраховано основні кінетичні параметри розкладу NaClO (табл. 1).

Таблиця 1 – Значення кінетичних параметрів процесу розкладу NaClO

№ з/п	Умови досліджень		Кінетичні параметри процесу		
	Температура, °C	Потужність УЗВ, Вт	Швидкість, $\mu \cdot 10^4$, моль/дм ³ ·с	Константа швидкості, $k \cdot 10^4$, с ⁻¹	Порядок реакції
1	20	8,0	1,26	2,483	0,71
2		10,2	1,51	4,266	1,03
3		12,5	2,13	6,839	0,99
4	30	8,0	1,93	4,691	0,79
5		10,2	2,54	7,638	0,85
6		12,5	3,11	11,220	0,85
7	40	8,0	2,92	10,273	0,89
8		10,2	3,68	13,259	0,87
9		12,5	4,11	16,383	0,66
10	50	каталітичний розклад	0,24	0,471	0,93

Дані, наведені у табл. 1, переконливо свідчать про ефективність здійснення процесу розкладу натрію гіпохлориту в разі збудження явища кавітації.

На підставі розрахованих значень температурного коефіцієнта розкладу NaClO, поданих у табл. 2, дійшли висновку, що процес відбувається як квазігетерогенний в області, локалізованій під концентратором магнітостриктора (рис.1). Вона має конусоподібну форму з доволі чіткими межами.

Таблиця 2 – Значення температурного коефіцієнта (γ) розкладу NaClO за різної потужності УЗВ		
Потужність УЗВ, Вт	Значення γ	
	$\gamma_1 = k_{303}/k_{293}$	$\gamma_2 = k_{313}/k_{303}$
8,0	1,89	2,19
10,2	1,79	1,74
12,5	1,64	1,46

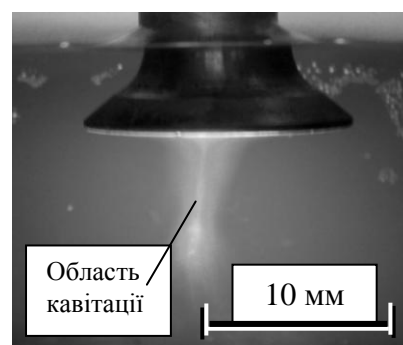


Рис. 1. Фотографія області кавітації під магнітостриктором

Зменшення енергії активації розкладу NaClO, що дорівнює 54,1; 43,2 і 33,3 кДж/моль у разі збільшення потужності УЗВ – 8,0, 10,2 і 12,5 Вт відповідно, свідчить про зміщення області перебігу процесу у дифузійну область. Це, найімовірніше, зумовлено швидким розкладом NaClO в області кавітації; чим вища температура й потужність випромінювання, тим вища

швидкість розкладу. При цьому процес дедалі більше лімітується надходженням гіпохлорит-іонів в область кавітації навіть за інтенсивного механічного перемішування середовища.

Підвищення температури середовища та потужності УЗ-випромінювача, закономірно призводить до зменшення тривалості процесу й енерговитрат (табл. 3), які набувають значень дедалі менших, порівняно з контрольним дослідом.

Таблиця 3 – Тривалість процесу і питомі енерговитрати на розклад NaClO

Потужність УЗВ, Вт	Тривалість процесу, год.			Питомі енерговитрати					
				кДж/дм ³			кДж/моль		
	20 °С	30 °С	40 °С	20 °С	30 °С	40 °С	20 °С	30 °С	40 °С
8,0	18,3	15,0	13,5	527	432	389	1048	859	773
10,2	14,8	12,4	9,8	543	455	360	1080	905	715
12,5	12,8	10,6	7,9	576	477	356	1145	948	707
Контрольний*	~ 20			~625			~1240		

* процес здійснювали за умов, які відповідали заводським – 50 °С, каталізатор – NiSO_4 ; CuSO_4 ; мінімальна тривалість процесу 20 год.

Виявили, що редокспотенціал розчину NaClO під час його розкладу у кавітаційному полі спочатку зростає – від 640 до 720-740 мВ, що можна пояснити виникненням у системі сильних окисників (атомарного Оксигену, радикалу ClO^\bullet , озону тощо) як проміжних продуктів. У момент досягнення практично повного розкладу NaClO спостерігається стрибкоподібне, як під час типового потенціометричного титрування, падіння потенціалу системи до ~250 мВ. Це доцільно використовувати для фіксування закінчення процесу знешкодження гіпохлоритних рідких відходів.

Впродовж перебігу процесу в ізотермічному режимі частина енергії, яка підводиться УЗ-випромінюваннями, втрачається – відводиться теплоносієм. Тому надалі дослідження виконували в умовах, які наближуються до адіабатичних – без відведення теплової енергії, що виділяється завдяки кавітації.

В адіабатичних умовах впродовж перших 10-12 хв. зміна концентрації NaClO у часі та відповідно швидкість процесу практично дорівнює такій самій зміні в ізотермічних умовах за 20 °С за однакових потужностей УЗВ. Надалі спостерігається інтенсивніше зменшення концентрації NaClO , що зумовлене поступовим збільшенням температури середовища (рис. 2), що має практично прямолінійний характер. За потужності випромінювання 8,0; 10,2 і 12,5 Вт

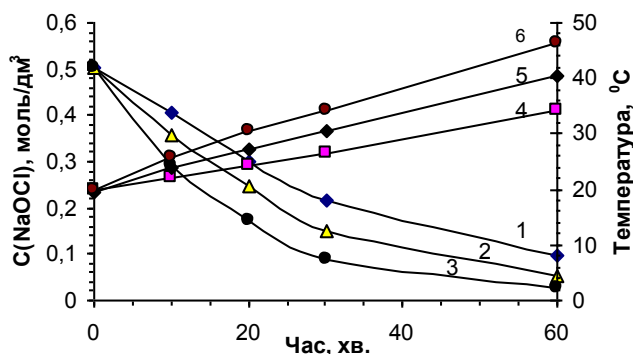


Рис. 2. Залежність концентрації NaClO (1, 2, 3) та температури середовища (4, 5, 6) від потужності УЗВ в адіабатичних умовах (об'єм розчину – 1 дм³); потужність УЗВ, Вт: 8,0 – 1, 4; 10,2 – 2, 5; 12,5 – 3, 6

тривалість адіабатичного процесу становила 9,1, 7,9 і 6,9 год., а питомі енерговитрати на

розклад NaClO дорівнювали 226; 290 і 311 кДж/дм^3 відповідно, що істотно менше, ніж в ізотермічних умовах.

Розклад NaClO у кавітаційному полі, створеному УЗ-випромінювачем, відбувається в обмеженій просторовій області. Тому подальші дослідження виконували у ГДК, в якому зона кавітації не локалізована, а, навпаки – поширюється у напрямку руху струменів рідкої фази.

Дослідження проводили за тиску на вході у струменевий ГДК 0,57 МПа і об'єму розчину NaClO у системі 10 дм^3 . На підставі залежності концентрації NaClO від часу (рис. 3) визначено швидкість розкладу натрію гіпохлориту, яка в ізотермічних умовах за температури 20 °С дорівнювала $3,70 \cdot 10^{-4}$ моль/с· дм^3 , що 1,73 рази більше, ніж за тих самих умов в УЗВ. При цьому константа швидкості сягала значень $1,017 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (у разі УЗВ – $6,839 \cdot 10^{-4}$); порядок реакції дорівнював 0,97.

Швидкість процесу в ГДК в адіабатичних умовах зростає до $5,37 \cdot 10^{-4}$ моль/с· дм^3 , проти $2,38 \cdot 10^{-4}$ в УЗВ. Проте порівнювати швидкості процесів розкладу натрію гіпохлориту за адіабатичних умов не зовсім коректно, оскільки у ГДК приріст температури у часі є майже вдвічі більшим. Зростання температури у ГДК призводить до збільшення константи швидкості від $1,883 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, яка досягається впродовж перших 10 хв. процесу, до 0,55.

Отримані дані свідчать про істотно вищу інтенсивність розкладу NaClO у ГДК, порівняно з УЗВ, що можна пояснити

двома чинниками. По-перше, процес в УЗВ відбувається в обмеженому об'ємі як квазігетерогенний, тобто лімітується підведенням NaClO в зону кавітації, а у ГДК увесь розчин через сопла надходить у зону кавітації. По-друге, у кавітаційній зоні під магнітостриктором УЗВ виникають гідродинамічні умови, наближені до ідеального змішування. У струменевому ГДК гідродинамічні умови наближені до ідеального витіснення за яких рушійна сила процесу, як відомо, є більшою, ніж у разі ідеального змішування.

Здійснення процесу знешкодження гіпохлоритних рідких відходів у ГДК дало змогу скоротити тривалість розкладу NaOCl до 7,7 і 4,2 год. за ізотермічного (20 °С) та адіабатичного режимів відповідно. Відповідно питома витрата енергії на розклад NaClO дорівнює 305 і 166 кДж/дм^3 . Порівняно із найменшими витратами енергії у разі здійснення процесу в УЗВ, ці значення є приблизно в 1,7 рази меншими, а порівняно із типовим каталітичним термічним розкладом NaOCl енергетичні витрати за ізотермічних (20 °С) та адіабатичних умов є меншими відповідно у 3,1 і 5,6 разів. Отримані результати переконливо свідчать про енергетичну ефективність знешкодження гіпохлоритних рідких відходів із застосуванням гідродинамічного

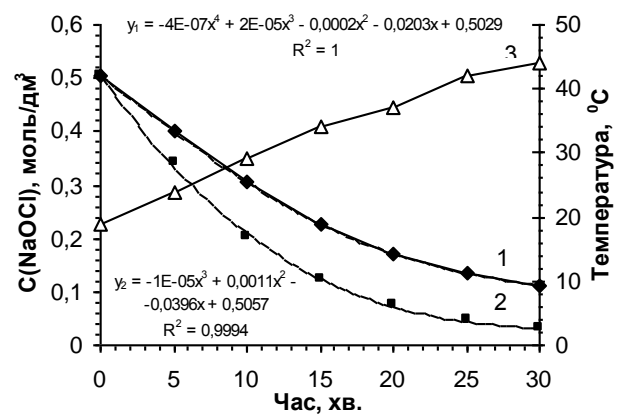


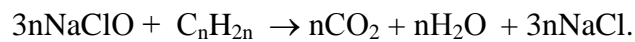
Рис. 3. Залежність концентрації NaClO (1, 2) і температури середовища в адіабатичних умовах (3) від часу у ГДК;
умови: 1 – ізотермічні, 20 °С;
2 – адіабатичні ($t_0 = 20$ °С)

кавітатора струменевого типу та здійснення процесу в адіабатичному режимі.

У **четвертому розділі** наведено результати досліджень знешкодження гіпохлоритних рідких відходів зі застосуванням стічних вод виробництва олефінів. Обидва види відходів, які характеризуються антагоністичними окисно-відновними властивостями, утворюються в суміжних виробництвах, а скидають їх в одні й ті самі очисні споруди. Тому доцільним є знешкодження одних рідких відходів іншими, що дасть змогу зменшити як витрати на очищення кожної з них, так і навантаження на очисні споруди.

Олефінові стічні води містять сполуки ароматичного та алкенового ряду, загальний вміст яких $C_{C_nH_{2n}}$ виражали величиною хімічного споживання кисню (ХСК) близько $6500 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ ($0,203 \text{ мольO}_2/\text{дм}^3$). Дослідження виконували за механічного перемішування реакційного середовища та у кавітаційному полі за методом зворотного окисно-відновного титрування, тобто титруванням розчином NaClO певного об'єму олефінових стічних вод (ОСВ). Концентрацію NaClO виражали через вміст кисню, який виділяється під час його розкладу – тобто як C_{O_2} .

За характером зміни редокс-потенціалу (Е) реакційного середовища у часі (рис. 4) та залежністю ХСК від співвідношення $C_{O_2}:C_{C_nH_{2n}}$ дійшли висновку, що за потужності УЗВ 8,0 Вт до $C_{O_2}:C_{C_nH_{2n}}$ як 0,45:1 NaClO переважно витрачається на окисну деструкцію органічних сполук. Надалі, зі збільшенням $C_{O_2}:C_{C_nH_{2n}}$, фрагменти органічних сполук окиснюються, зокрема натрію гіпохлоритом, до кінцевих стабільних продуктів – CO_2 і H_2O , що можна виразити брутто-рівнянням



Утворення CO_2 підтверджено волюмометричним методом.

Зменшення оптичної густини реакційного середовища у часі за надлишку NaClO свідчить про закономірне зменшення концентрації органічних сполук або їх фрагментів, що утворились під час окисної деструкції, внаслідок окиснення. Поступове підвищення значення Е системи до 630 мВ свідчить про утворення проміжних сполук зі сильними окисними властивостями, Вони надалі розкладаються або ж беруть участь в окисненні органічних сполук-відновників, внаслідок чого значення Е зменшується до практично сталого значення ~ 560 мВ. При цьому величина ХСК дорівнювала $430 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, що становить близько 7 % від початкової. За такого значення ХСК допускається скидання вод на біологічне очищення.

У разі збудження кавітації швидкість взаємодії між NaClO з ОСВ різко зростає, а її тривалість за кожного співвідношення $C_{O_2}:C_{C_nH_{2n}}$ зменшується (рис. 5). За $C_{O_2}:C_{C_nH_{2n}}$ 1:0,65 спостерігається стрибкоподібне зростання величини Е, тобто досягається точка еквівалентності.

Збільшення потужності УЗВ призводить до зростання $C_{O_2}:C_{C_nH_{2n}}$, за якого досягається точка еквівалентності. Так, за потужності 12,5 Вт стрибок Е відбувається за співвідношення аж 3,4:1. Це можна пояснити інтенсивнішим розкладом NaClO у кавітаційному полі з утворенням

кисню, значна частина якого участі в окисненні органічних сполук не бере оскільки він десорбує з розчину.

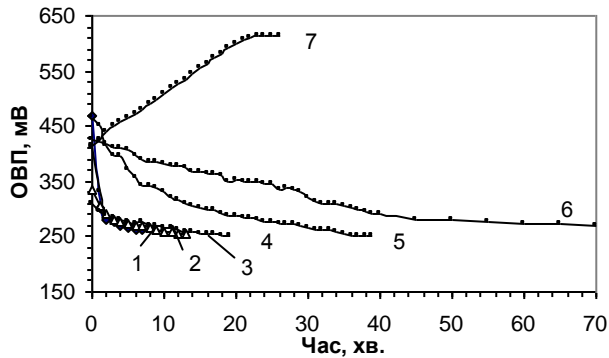


Рис. 4. Залежність E реакційної системи від часу за $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$, моль/моль:
1 – 0,3:1; 2 – 0,35:1; 3 – 0,4:1; 4 – 0,45:1;
5 – 0,5:1; 6 – 1:1; 7 – 1,3:1

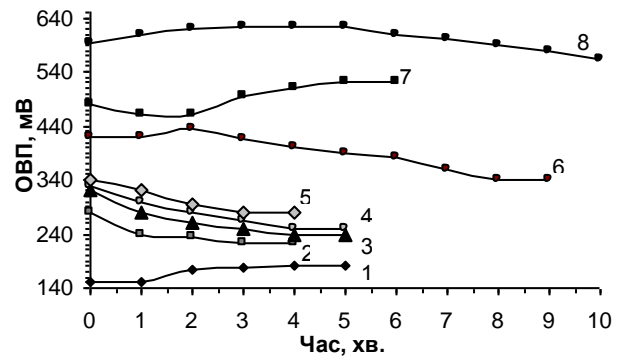


Рис. 5. Залежність E системи від часу за $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$, моль/моль:
1 – 0,2:1; 2 – 0,25:1; 3 – 0,35:1; 4 – 0,4:1;
5 – 0,45:1; 6 – 0,6:1; 7 – 0,7:1; 8 – 0,85:1;
20 °C; потужність УЗВ 8 Вт

Спектроскопічними дослідженнями в UV- і Viz-областях підтверджено, що у кавітаційному полі органічні сполуки деструктують з утворенням реакційно активних фрагментів (рис. 6), що сприяє їх окисненню. Встановлено, що під час їх взаємодії органічних сполук з NaClO утворення хлорпохідних не зафіксовано.

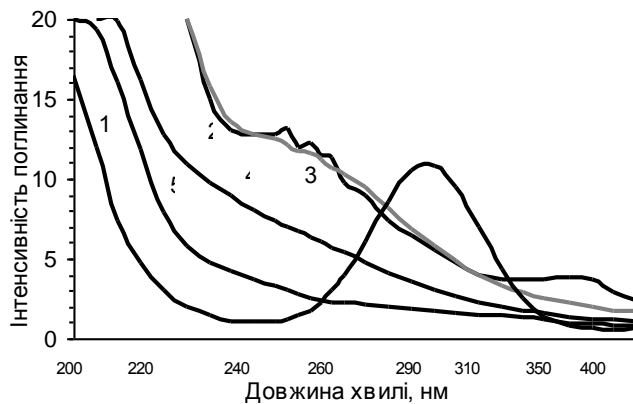


Рис. 6. Спектри (UV/Viz) олефінових та гіпохлоритних рідких відходів:
1 – гіпохлоритні рідкі відходи (розведення 1:10);
2 – олефінові стічні води;
3 – олефінові стічні води, оброблені в УЗ-полі;
4 – стехіометрична суміш олефінових і гіпохлоритних розчинів;
5 – стехіометрична суміш олефінових стічних вод і гіпохлоритних рідких відходів, оброблена в УЗ-полі

Збільшення потужності УЗВ та початкової температури (в ізотермічних умовах) призводить до закономірного зростання швидкості процесу (табл. 4).

Таблиця 4 – Значення кінетичних параметрів розкладу NaClO (швидкості (u), константи швидкості (k), порядку реакції за NaClO (n)) за різних умов

№ з/п	Умови досліджень		Кінетичні параметри процесу			№ з/п	Умови досліджень		Кінетичні параметри процесу		
	T, °C	W УЗВ, Вт	$u \cdot 10^4$, моль/(дм ³ ·с)	$k \cdot 10^3$, с ⁻¹	n		T, °C	W УЗВ, Вт	$u \cdot 10^4$, моль/(дм ³ ·с)	$k \cdot 10^3$, с ⁻¹	n
1	20	-*	0,32	0,44	1,48	6	30	12,5	2,55	4,17	0,91
2		8,0	1,49	1,58	1,16	7	40	-*	1,01	1,06	1,06
3		12,5	2,24	2,35	1,34	8		8,0	2,03	3,32	1,09
4	30	-*	8,58	0,85	1,09	9		12,5	2,91	4,97	0,78
5		8,0	1,76	3,03	1,2						

* - за механічного перемішування

За потужності УЗВ 8,0 і 12,5 Вт питома витрата енергії на розклад NaClO за присутності органічних сполук дорівнює 1534 і 1106 кДж/моль відповідно. Отже, зі збільшенням потужності питома витрата енергії на розклад саме NaClO зменшується.

Питомі витрати енергії на розклад NaOCl у гіпохлоритних рідких відходах за потужності УЗВ 8,0 і 12,5 Вт і 20 °С дорівнювали 1048 і 1152 кДж/моль відповідно. Тобто за присутності органічних сполук за нижчої потужності УЗВ питомі витрати зростають майже на 30 %. Однак при цьому одночасно знешкоджується значний обсяг органовмісних стічних вод. Середні значення енергії активації взаємодії NaClO з органічними сполуками ОСВ за механічного перемішування та за потужності УЗВ 8,0, 10,2 і 12,5 Вт дорівнюють відповідно 33,26; 27,62 і 21,84 кДж/моль.

Такі низькі значення енергії активації можуть бути зумовлені як перебігом процесу у дифузійній області, так і радикальним характером взаємодії.

Збільшення потужності УЗВ й початкової температури (в ізотермічному режимі) приводить до зменшення тривалості процесу й енерговитрат (табл. 5).

Виявлено, що навіть після припинення дії УЗ-випромінювань величина ХСК істотно зменшується. Це свідчить про те, що у системі внаслідок кавітаційних явищ відбувається ініціювання ланцюгових радикальних реакцій. Зокрема, Оксиген як продукт розкладу NaClO, утворює проміжні оксигенвмісні органічні сполуки, зокрема перекисного характеру. Саме цим можна пояснити продовження окиснення органічних сполук (зниження ХСК) за умов, коли у реакційному середовищі NaOCl практично відсутній.

<i>Таблиця 5 – Значення розрахункового часу (τ) та питомої енергії (E) для повного розкладу NaClO під час його взаємодії з органічними сполуками</i>					
№ з/п	T, °C	τ , год.		E, кДж/моль	
		N, Вт		N, Вт	
		8,0	12,5	8,0	12,5
1	20	4,1	2,6	590	540
2	30	3,2	1,9	481	427
3	40	2,6	1,6	374	360

В адіабатичних умовах за початкової температури 20 °С і потужності УЗВ 8,0 і 12,5 Вт швидкість витрачання NaClO (табл. 6) є більшою, ніж в ізотермічних, в 1,1 і 1,28 раз відповідно. Порівняно із безреагентним розкладом відносна початкова швидкість витрачання NaClO зростає у 2,6 та 1,78 раз відповідно.

У міру перебігу адіабатичного процесу температура середовища збільшується, як наслідок – пришвидшуються хімічні реакції, зокрема, за рахунок інтенсивнішого генерування радикалів. Цим можна пояснити зменшення часу витрачання NaClO порівняно з ізотермічними умовами. Так, за початкової температури 20 °С і потужності УЗВ 8,0; 10,2 і 12,5 Вт цей час дорівнює 1,8; 1,2 і 0,8 год. відповідно.

<i>Таблиця 6 – Середня швидкість ($u_{\text{ср}}$) взаємодії NaClO з органічними сполуками у певні періоди адіабатичного процесу</i>				
W, Вт	Значення $u_{\text{ср}} \cdot 10^4$, моль/с·дм ³			
	Період процесу, хв.			
	0...15	15...30	30...45	45...60
8,0	1,64	0,94	0,66	0,52
10,2	1,85	1,02	0,71	0,54
12,5	1,9	1,07	0,74	0,56 *
*(40...45 хв.)				

При цьому питома витрата енергії на

розклад NaClO дорівнює 259, 220 і 180 кДж/моль відповідно. Зменшення енерговитрат в адіабатичному процесі, порівняно з перетворенням NaClO за відсутності органічних сполук, пояснюється тим, що енергія УЗВ витрачається ефективніше – не тільки на розклад NaClO , але й деструкцію органічних речовин, фрагменти яких беруть участь у хімічних процесах, у тому числі, й за участю NaClO .

У п'ятому розділі наведено технологічні схеми знешкодження гіпохлоритних рідких відходів за допомогою кавітаційних процесів, розроблених на підставі результатів виконаних досліджень.

Принципова технологічна схема безреагентного знешкодження гіпохлоритних рідких відходів наведена на рис. 7. Рідкі відходи з концентрацією NaClO 30-40 г/дм³ надходять в ємкість-усереднювач 1, звідки насосом 2 їх подають у теплообмінник 3, де вони нагріваються до 35-40 °С. Підвищення температури рідких відходів сприяє як збудженню кавітаційних явищ у них, так і пришвидшенню реакції розкладу NaClO .

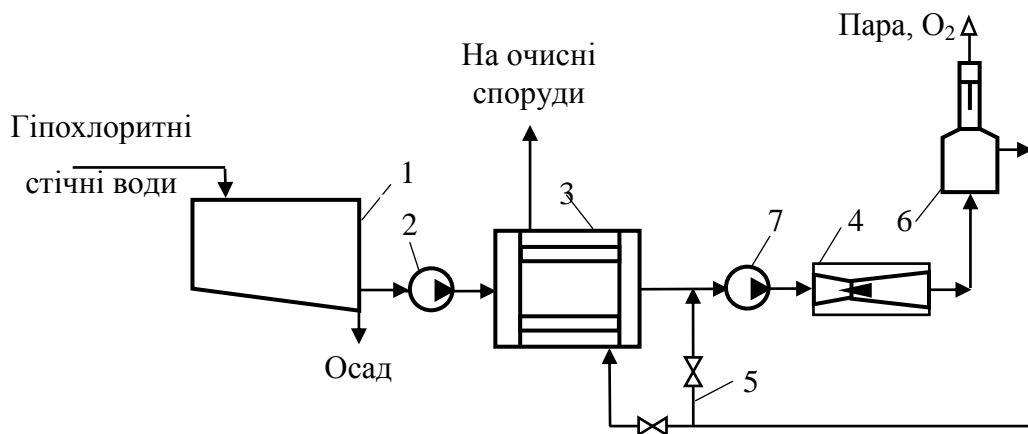


Рис. 7. Принципова технологічна схема безреагентного кавітаційного знешкодження гіпохлоритних рідких відходів :

1 – ємкість-усереднювач; 2, 7 – насоси; 3 – теплообмінник; 4 – кавітатор;
5 – байпас; 6 – дегазатор

Надалі розчин насосом 7 за тиску 0,6-0,7 МПа подають у кавітатор 4, де відбувається розклад NaClO . У разі недостатнього ступеня розкладу NaClO , концентрацію якого контролюють потенціометрично, збільшують тривалість кавітаційного оброблення рідких відходів циркуляцією частини її через байпас 5.

У кавітаторі 4 утворюється парогазова фаза: водяна пара – продукт сонолізу води, і кисень – продукт розкладу NaClO . Надмірний вміст газів у водному середовищі може унеможливити виникнення кавітації. Тому на виході з кавітатора встановлено дегазатор 6, в якому з рідини відділяють частину парогазової суміші. Частково дегазовані рідкі відходи повертають на повторне кавітаційне оброблення.

Знешкоджені рідкі відходи, температура яких зростає у кавітаторі, подають у трубний простір теплообмінника 3. У теплообміннику 3 нагрівають гіпохлоритні рідкі відходи, які подають у кавітатор 4. Очищене рідке середовище після охолодження подають на очисні споруди, де воно змішується з іншими рідкими відходами, оскільки скидання навіть очищених відходів безпосередньо у природні водойми не допускається (вміст іонів Хлору в очищених рідких відходах після розкладу NaClO може сягати 19 г/дм³ за максимально допустимого – 350

мг/дм³).

Технологічна схема, подана на рис. 8, призначена для кавітаційного очищення рідких відходів від натрію гіпохлориту за допомогою стічних вод виробництва олефінів.

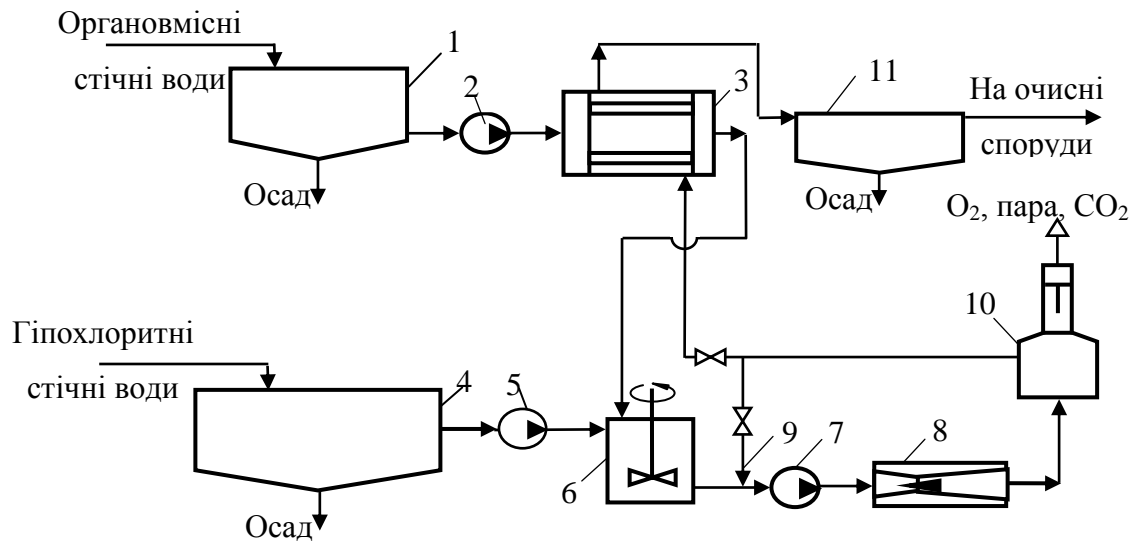


Рис. 8. Принципова технологічна схема знешкодження гіпохлоритних рідких відходів органічними стічними водами:

1, 4 – ємкості-усереднювачі; 2, 5, 7 – насоси; 3 – теплообмінник; 6 – ємкість з мішалкою; 8 – кавітатор; 9 – байпас; 10 – дегазатор; 11 – контактний резервуар

Гіпохлоритні рідкі відходи з цеху каустичної соди і хлору та стічні води з олефінового заводу надходять у відповідні ємкості-усереднювачі 1 і 4, де їх склад усереднюють з метою забезпечення перебігу стаціонарного технологічного процесу. З ємкостей 1 і 4 насосами 2 і 5 вказані розчини подають у ємкість з мішалкою 6. Олефінові стічні води попередньо нагрівають у теплообміннику 3. Підвищення температури сприяє як збудженню явища кавітації, так і пришвидшенню взаємодії NaClO з органічними сполуками.

Утворена в ємкості 6 реакційна суміш насосом 7 під необхідним тиском (0,7-0,8 МПа) надходить у ГДК струменевого типу 8, де відбувається інтенсивне відновлення NaClO органічними сполуками. Для регулювання тривалості кавітаційного оброблення реакційної суміші передбачено байпас 9. Необхідну для знешкодження гіпохлоритних рідких відходів кратність циркуляції контролюють потенціометрично за концентрацією NaClO .

Парогазова суміш, що утворюється внаслідок як кавітації, так і відновлення NaClO органічними сполуками, містить водяну пару, кисень і CO_2 . Цю парогазову суміш відділяють від рідинного потоку, який повертають на повторне кавітаційне оброблення, у дегазаторі 10. Після досягнення заданого ступеня розкладу NaClO середовище через теплообмінник 3 спрямовують у контактний резервуар 11, де закінчується відновлення NaClO органічними сполуками. Очищені змішані води подають на очисні споруди.

Економічний ефект від впровадження кавітаційної технології знешкодження гіпохлоритних рідких відходів досягається за рахунок: 1) зменшення питомих витрат енергії на розклад NaClO ; 2) відсутність фінансових витрат на придбання каталізаторів розкладу NaClO , які використовують у традиційній технології.

Порівняльна таблиця витрат за енергією та реагентами на розклад натрію гіпохлориту за каталітичним (базовим) і кавітаційним методами наведена у табл. 7.

Розрахований економічний ефект є прямим, тобто досягається лише у разі знешкодження гіпохлоритних рідких відходів. Непрямий економічний ефект досягається за рахунок зменшення: 1) витрат на знешкодження стічних вод олефінового виробництва; 2) навантаження на біологічні очисні споруди; 3) обсягів відходів у вигляді надлишкового мулу, що утворюється в аеробному біореакторі і потребує утилізації; 4) обсягів очищених рідких відходів, які скидають у довкілля.

Таблиця 7 – Витрати енергії та реагентів на знешкодження гіпохлоритних рідких відходів за каталітичним (базовим) і кавітаційним розкладом

№ з/п	Стаття	Витрата на 1 м ³ СВ	Витрата на рік	Вартість за од.	Вартість, грн./рік
Каталітичний розклад					
1	Теплова енергія	5,23·10 ⁵ кДж	3,45·10 ¹³ Дж (8,23·10 ³ Гкал)	1056 грн./Гкал	8690880
2	Каталізатори: CuSO ₄ ·5H ₂ O NiSO ₄ ·7H ₂ O	62,290 кг 77,915 кг	4111,14 кг 5142,39 кг	32 грн./кг 43 грн./кг	131556 221122
	Разом за п.п. 1 і 2				9043558
Кавітаційна технологія					
3	Електроенергія	1,66·10 ⁵ кДж	3,066·10 ⁶ кВт·год	1,08 грн./кВт·год	3311280*
	Різниця (1+2) - 3				2420998

* Без урахування втрат у довкілля, приймаємо коефіцієнт втрат у довкілля, що дорівнює 2.

ВИСНОВКИ

Внаслідок виконання дисертаційної роботи вирішено важливе науково-технічне завдання, яке полягає у розробленні енерго- та ресурсоощадного технологічного процесу знешкодження рідких відходів виробництва натрію гіпохлориту.

1. Суттєві недоліки існуючих способів знешкодження гіпохлоритних рідких відходів можна усунути здійсненням процесів у кавітаційних полях.

2. Розклад натрію гіпохлориту в кавітаційних полях відбувається з утворенням проміжних сполук з окисними властивостями за радикальним механізмом.

3. Підвищення потужності ультразвукових випромінювань та температури приводять до збільшення константи швидкості розкладу NaClO, яка в ізотермічних умовах щонайменше вп'ятеро більша, ніж у разі термічного каталітичного розкладу NaClO; при цьому тривалість і питомі енерговитрати на здійснення процесу в кавітаційних полях є істотно меншими.

4. Здійснення процесу за умов, що наближаються до адіабатичних, дає змогу ефективніше використовувати енергію ультразвукових випромінювань, внаслідок чого витрата енергії на розклад NaClO зменшується не менше, ніж на 14 %, порівняно з ізотермічними умовами.

5. Застосування гідродинамічного кавітатора дає змогу зменшити, порівняно із термічним каталітичним процесом, енерговитрати на розклад натрію гіпохлориту в ізотермічних умовах вдвічі, а в адіабатичних – у 3,7 раз.

6. Взаємодія натрію гіпохлориту з органічними сполуками органорозчинних стічних вод у кавітаційних полях відбувається через стадії окисної та кавітаційної деструкції органічних сполук, а також через утворення проміжних органічних сполук з окисними властивостями.

7. Використання органорозчинних стічних вод для знешкодження натрію гіпохлориту забезпечує збільшення константи швидкості перетворення NaClO на порядок, порівняно із каталітичним розкладом; при цьому питомі енерговитрати на розклад NaOCl є меншими щонайменше вдвічі в ізотермічних умовах (за $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) і майже в 12 раз в адіабатичних.

8. Значення порядку реакції взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками, що наближається до 1, та енергії активації – не більше 55 кДж/моль , свідчать про радикальний характер процесу.

9. Розроблений технологічний процес знешкодження гіпохлоритних рідких відходів дають змогу забезпечити очищення цих середовищ до нормативних показників.

10. Економічний ефект від впровадження кавітаційної технології знешкодження гіпохлоритних відходів є не меншим, ніж 2 млн. грн. (за витрати відходів 200 м^3 на добу та концентрації NaClO близько 40 г/дм^3).

Основний зміст дисертації опубліковано у таких роботах:

1. Знак, З.О. Інтенсифікація термічного розкладу натрію та кальцію гіпохлоритів / З.О. Знак, Н.М. Гнатишин // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2010 – № 6/6 (48), – С. 40-43. *(Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень розкладу NaClO за умов диспергування розчину в об'ємі парової фази).*

2. Знак, З.О. Дослідження процесу очищення стоків ВАТ «КАРПАТНАФТО-ХІМ» розчинами натрію гіпохлориту потенціометричним методом / З.О. Знак, Н.М. Гнатишин // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – № 726. – С. 20-24. *(Особистий внесок здобувача – виконання аналізу реакційного середовища методом редокс-потенціометрії).*

3. Знак, З.О. Інтенсифікація очищення стоків ВАТ «Карпатнафтохім» розчинами натрію гіпохлориту в кавітаційних полях / З.О. Знак, Н.М. Гнатишин // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 12-16. *(Особистий внесок здобувача – аналіз джерел інформації стосовно застосування кавітації в технологіях очищення води).*

4. Знак, З.О. Дослідження взаємодії натрію гіпохлориту з олефінами у кавітаційних полях / З.О. Знак, Н.М. Гнатишин // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – Т.2, – № 6(74). – С. 49-54. *(Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, виконання аналізів реакційного середовища).*

5. Гнатишин, Н.М. Інтенсифікація процесу знешкодження гіпохлоритних рідких відходів сполуками олефінового ряду в кавітаційних полях / Н.М. Гнатишин, З.О. Знак // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2015. – Вип. 25.3. – С. 96-100.

(Особистий внесок здобувача – виконання експериментальних досліджень, аналіз середовища на вміст натрію гіпохлориту).

6. Яворський, В.Т. Безреагентне очищення стічних вод від натрію гіпохлориту у кавітаційних полях / Яворський, В.Т., Гнатишин Н.М., Знак З.О. // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2015. – № 1. – С. 42–48. *(Особистий внесок здобувача – дослідження впливу кавітації на розклад $NaClO$ в ізотермічних умовах, проведення аналізів).*

7. Гнатишин Н.М. Знешкодження гіпохлоритних рідких відходів у кавітаційних полях за адіабатичних умов / Н.М. Гнатишин // Science and Education a New Dimension. Natural and Technical Sciences, 2015, III(6), – № 54, – С. 55-59.

8. Патент на корисну модель № 98271 України. Спосіб очищення стічних вод від гіпохлоритів / Яворський В.Т., Знак З.О., Гнатишин Н.М., Зінь О.І., Оленич Р.Р. опубл. 27.04.2015. Бюл. № 8. *(Особистий внесок здобувача – виконання експериментальних досліджень, оптимізація конструкції, участь у розробленні формули винаходу).*

9. Знак, З.О. Розроблення технологій очищення стічних вод від натрію гіпохлориту на ЗАТ «Лукор» / З.О. Знак, Н.М. Гнатишин // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій: Міжнар. наук.-техн. конфер.: тези доп. (Харків, 27-28 травня 2010 р.) – Харків: НТУ «ХП», – 2010. – С. 289-291. *(Особистий внесок здобувача – аналіз можливих варіантів знешкодження гіпохлоритних відходів).*

10. Знак, З.О. Інтенсифікація процесів знешкодження натрію та кальцію гіпохлоритів / З.О. Знак, Н.М. Гнатишин // КАЗАНТИП-ЭКО-2011. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения: XIX Междунар. научн.-практ. конф.: сб. трудов в 3 т. (г. Щелкино, АР Крым, 6-10 июня 2011 г.), УкрГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: <НТМТ> 2011. – Т.3. – С. 296-298. *(Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень та аналізів реакційного середовища).*

11. Знак, З.О., Комплексне очищення гіпохлоритних та органомісних токів ЗАТ «ЛУКОР» / З.О. Знак, Н.М. Гнатишин // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: Тези доповідей XIX Міжн. наук-практ. конф., (01-03 червня 2011р., Харків) – Харків, НТУ «ХП». 2011. – Ч.ІІІ, – С. 218. *(Особистий внесок здобувача – проведення досліджень взаємодії гіпохлоритних відходів з органомісними стічними водами за різних співвідношень).*

12. Знак, З.О. Комплексна технологія очищення стічних вод електрохімічних виробництв та органічного синтезу / З.О. Знак, Н.М. Гнатишин // Вода і довкілля: Міжнар. наук.-практ. конф.: тези доп. (Київ, 8-11 листопада). – К.: ТОВ «Міжнародний виставковий центр», 2011. – С. 239. *(Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень у реакторах різних типів, виконання аналізів).*

13. Знак, З.О. Інтенсифікація знешкодження відхідних розчинів гіпохлориту в полі дії акустичних випромінювань / З.О. Знак, Н.М. Гнатишин // Фізичні процеси та поля технічних і біологічних об'єктів: X Міжнар. наук.-практ. конф.: матеріали конф. (Кременчук, 4-6 листопада, 2011 р.) : КрНУ ім. Михайла Остроградського. – С. 177-178. *(Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень з розкладу $NaClO$ у гідродинамічному кавітаторі).*

14. Знак, З.О. Енергоресурсозберігаюча технологія очищення стічних вод на ВАТ «КАРПАТНАФТОХІМ» / З.О. Знак, Н.М. Гнатишин // Вода в харчовій промисловості: III наук.-практ. конф. з між нар. участю: зб. матеріалів. – Одеса: ОНАХТ, 2012. – С.138-139. *(Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень взаємодії NaClO з органівмісними стічними водами, виконання потенціометричних досліджень).*

15. Знак, З.О. Розроблення технологічних засад комплексного очищення стічних вод на ВАТ «Карпатнафтохім» / З.О. Знак, Н.М. Гнатишин // Ресурси природних вод Карпатського регіону / Проблеми охорони та раціонального використання: XI Міжнар. наук.-практ. конф.: зб. наук. статей. (Львів, 23-24 травня, 2012 р.). – Львів: ЛьДЦНП, 2012. – С. 105-106. *(Особистий внесок здобувача – виконання досліджень знешкодження гіпохлоритних відходів органічними сполуками у кавітаторах різних типів).*

16. Гнатишин, Н.М. Ресурсозберігаюча технологія комплексної очистки сточних вод на ЗАО «Карпатнафтохім» / Н.М. Гнатишин, З.О. Знак, // Ресурсозбереження в химической технологи: Междун. конф.: сб. трудов. (Санкт-Петербург, 30-31 мая 2012 г.). – Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), 2012. – С.26. *(Особистий внесок здобувача – розроблено принципову технологічну схему взаємного знешкодження гіпохлоритних відходів і олефінових стічних вод).*

17. Гнатишин, Н.М. Використання гіпохлоритних стічних вод в технології знешкодження стоків олефінового заводу ВАТ «Карпатнафтохім» / Н.М. Гнатишин, З.О. Знак, О.І. Зінь // Ресурси природних вод Карпатського регіону / Проблеми охорони та раціонального використання: XII Міжнар. наук.-практ. конф.: зб. наук. стат. (Львів, 30-31 травня, 2013 р.). Львів: ЛьДЦНП, 2013. – С. 117-118. *(Особистий внесок здобувача – дослідження взаємодії NaClO з олефінами методами потенціометричного та об'ємного аналізів).*

18. Знак, З.О. Дослідження взаємодії стоків виробництва каустичної соди і хлору та стоків олефінового заводу ЗАТ «Карпатнафтохім» / З.О. Знак, Н.М. Гнатишин // Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем: VI Міжнар. наук.-техн. конф.: зб. наук. праць (9-13 вересня 2013 р., м. Одеса) у 2 т. – Одеса: Екологія, 2013. – Т. 1, – С. 91-92. *(Особистий внесок здобувача – проведення потенціометричних досліджень щодо впливу температури на швидкість взаємодії NaClO з органічними сполуками).*

19. Гнатишин, Н.М. Дослідження процесу окиснення органічних сполук у стічних водах олефінового заводу ВАТ «Карпатнафтохім» розчинами натрію гіпохлориту // Н.М. Гнатишин, З.О. Знак, В.М. Срібний, О.І. Зінь // Ресурси природних вод Карпатського регіону / Проблеми охорони та раціонального використання/ XIII Міжнар. наук.-практ. конф.: зб. наук. статей. (Львів, 29-30 травня, 2014 р.). Львів: ЛьДЦНП, 2014. – С. 58-60. *(Особистий внесок здобувача – проведення досліджень взаємодії NaClO зі сполуками ароматичного і аліфатичного рядів спектрофотометричним методом).*

20. Яворський, В.Т. Енергоощадні процеси у технологіях кондиціонування природних і стічних вод / В.Т. Яворський, З.О. Знак, Р.В. Мних, Н.М. Гнатишин, Г.Ф. Винявська, Ю.В. Сухацький // Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні: VII Міжнар. наук.-практ. конф.: зб. наук. статей, (Львів, 2-3 квітня 2015 р.); Львів: ЛьДЦНП. – С. 286-288. *(Особистий внесок здобувача – визначення енергетичних показників розкладу натрію гіпохлориту у кавітаційному полі).*

21. Знак, З.О. Кавітаційна технологія знешкодження концентрованих розчинів гіпохлоритів стічними водами олефінового виробництва / З.О.Знак, Н.М. Гнатишин, Р.Р. Оленич, О.І. Зінь // Ресурси природних вод Карпатського регіону /Проблеми охорони та раціонального використання: XIV Міжнар. наук.-практ. конф.: зб. наук. статей. (Львів, 28-29 травня, 2015 р.). Львів: ЛьДЦНП, 2015. – С. 64-66. (*Особистий внесок здобувача – розроблення принципової технологічної схеми кавітаційного знешкодження гіпохлоритних відходів сполуками олефінового ряду*).

АНОТАЦІЇ

Гнатишин Н.М. Енерго-, ресурсоощадний технологічний процес знешкодження рідких відходів виробництва натрію гіпохлориту. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, 2015.

У дисертації наведено результати досліджень, спрямованих на розроблення теоретичних основ і технології кавітаційного очищення рідких відходів від натрію гіпохлориту як без застосування реагентів, так і з використанням органічних сполук, як відходів виробництва олефінів. Встановлено, що швидкість розкладу NaClO зростає як зі збільшенням потужності кавітаційних пристроїв, так і температури середовища. При цьому, здійснення процесу в адиабатичних умовах є енергетично вигіднішим, ніж в ізотермічних. Застосування органічних сполук алкенового та ароматичного рядів, що містяться у рідких відходах олефінового виробництва, дає змогу пришвидшити розклад NaClO . Інтенсивність цього процесу в гідродинамічному кавітаторі є істотно вищою, ніж в ультразвуковому випромінювачі. Визначено головні кінетичні параметри і запропоновано ймовірний механізм розкладу NaClO у кавітаційних полях.

Метод кавітаційного безреагентного знешкодження гіпохлоритних рідких відходів апробовано у виробничих умовах.

На основі теоретичних і експериментальних досліджень запропоновано і розроблено технологічні схеми знешкодження гіпохлоритних рідких відходів.

Виконані узагальнені техніко-економічні розрахунки переконливо свідчать про економічність розроблених технологій знешкодження рідких відходів виробництва натрію гіпохлориту.

Ключові слова: натрію гіпохлорит, кавітація, ультразвуковий випромінювач, гідродинамічний кавітатор, розклад, олефіни.

Гнатышин Н.М. Энерго-, ресурсосберегающий технологический процесс обезвреживания жидких отходов производства натрия гипохлорита. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный университет “Львовська політехніка”, Львов, 2015.

В диссертации приведены результаты исследований, направленных на разработку

теоретических основ и технологий кавитационной очистки жидких отходов производства натрия гипохлорита. Первая из них предусматривает безреагентное разложение NaClO в кавитационном поле, а вторая – с использованием органических соединений, содержащихся в сточных водах смежного производства.

Установлено, что увеличение мощности УЗ-излучения, равно как и температуры среды приводит к увеличению скорости разложения NaClO . Высказано предположение, что разложение NaClO под воздействием УЗ-волн, создаваемых магнитострикционным излучателем, лимитируется диффузией гипохлорит-ионов в область кавитации, локализованную непосредственно под ним, то есть процесс разложения NaClO протекает как квазигетерогенный. Это предположение подтверждается тем, что с увеличением мощности УЗ-излучателя размеры области кавитации увеличиваются, а скорость разложения NaClO соответственно возрастает.

В гидродинамическом кавитаторе струйного типа весь раствор с определенной скоростью принудительно подается в зону кавитации, что обеспечивает его полную обработку и, как следствие, более высокую скорость разложения NaClO и соответственно меньшие энергозатраты на осуществление этого процесса. Реализация процесса разложения в адиабатических условиях позволяет более рационально использовать тепловую энергию, выделяющуюся вследствие кавитации, для разложения NaClO . При этом наблюдается дальнейшее снижение удельных затрат энергии на разложение NaClO и, как следствие, существенное уменьшение длительности процесса.

Для обезвреживания гипохлоритных жидких отходов предложено использовать отходы смежных производств, содержащие органические соединения алкенового и ароматического рядов, обладающих восстановительными свойствами. Методами УФ/Viz-спектрофотометрии и потенциометрии установлено, что вначале происходит окислительная деструкция органических веществ, после чего наблюдается их окисление до стабильных продуктов – CO_2 и воды. Глубокое окисление органических веществ подтверждено спектрометрическим, а также химическими методами анализа (значением химического потребления кислорода и образованием CO_2). Высказано предположение, что процесс протекает по радикальному механизму. Косвенным подтверждением этому стало резкое увеличение скорости процесса при его осуществлении в кавитационном поле, а также рассчитанные кинетические параметры процесса – значения энергии активации и порядка реакции, приближающегося к единице.

На основании результатов исследований предложен вероятный механизм процесса взаимодействия NaClO с органическими веществами, содержащимися в отходах производства олефинов: в кавитационном поле сначала происходит интенсивная деструкция гипохлорита натрия и органических веществ. Вследствие взаимодействия между ними образуются промежуточные продукты, обладающих окислительными свойствами. Дальнейшее их превращение, в том числе и в кавитационном поле, приводит к образованию конечных стабильных продуктов. Показано, что в течение процесса образование хлорпроизводных органических веществ не происходит.

Аналогично, как и в случае безреагентного разложения NaClO , интенсивность процесса в присутствии органических веществ возрастает в адиабатических условиях, а применение

гидродинамического кавитатора также позволяет существенно снизить энергозатраты и сократить длительность процесса.

Кавитационное обезвреживание гипохлоритных жидких отходов апробировано в производственных условиях и показало высокую энергетическую эффективность процесса.

На основании полученных результатов разработано несколько вариантов технологического процесса обезвреживания гипохлоритных жидких отходов, в частности: путем кавитационного разложения NaClO без применения реагентов; с использованием сточных вод олефинового производства, содержащих органические вещества с восстановительными свойствами в качестве реагентов. В случае недостаточной степени разложения NaClO при одноразовом прохождении реакционной среды через зону кавитации предусмотрена возможность либо повторной обработки части его в том же аппарате, либо последовательная обработка всего реакционного потока в каскаде кавитаторов. Также предусмотрена утилизация теплоты реакционного потока после его кавитационной обработки для его нагревания перед обработкой, что способствует возбуждению в среде кавитационных и сопутствующих им явлений. Это позволяет уменьшить энергозатраты на обезвреживание жидких гипохлоритных отходов.

Выполненные обобщенные технико-экономические расчеты свидетельствуют об высокой экономичности разработанной технологии обезвреживания гипохлоритных жидких отходов и сточных вод.

Ключевые слова: натрию гипохлорит, кавитация, ультразвуковой излучатель, гидродинамический кавитатор, разложение, олефины.

Hnatyshyn N.M. Energy- and resource-saving technological process of liquid waste neutralization of production sodium hypochlorite. – Manuscript.

Dissertation for the science-degree of Doctor of Philosophy by speciality 05.17.01 – technology of inorganic compound. – National University “Lvivska Polytechnika”, Lviv, 2015.

The results of research aimed at developing theoretical foundations and technologies cavitation disposal of liquid waste from sodium hypochlorite as without the use of reagents and using organic compounds such as olefins production waste is given. It was established that the rate of NaClO decomposition increases with increasing cavitator power and ambient temperature. Thus, the process in adiabatic conditions is energetically more advantageous than in isothermal. The use of alkenes and aromatic organic compounds that is contained in liquid wastes of olefineproduction allows to speed up of NaClO decomposition. Intensity of this process in hydrodynamic cavitator is substantially higher, than in an ultrasonic emitter. The basic kinetic parameters of NaClO decomposition in cavitation fields was calculated and proposed possible mechanism of this process.

Cavitation reagent-free method of hypochlorite liquid waste neutralisation was tested in a production conditions.

Based on theoretical and experimental research results proposed and developed technological schemes of liquid waste disposal. Realized generalized technical-economic calculations strongly suggest efficiency technologies developed disposal of liquid wastes of sodium hypochlorite production.

Key words: sodium hypochlorite cavitation ultrasound emitter, hydrodynamic cavitator, olefins decomposition.

Підписано до друку

Формат 60×90 1/16. Папір офсетний.

Друк на різнографі. Умовн. друк. Арк. . Обл.-видав. Арк..

Тираж 100 прим. Зам.

Поліграфічний центр

Видавництва Національного університету “Львівська політехніка”

вул. Ф. Колеси, 2, 79000, Львів

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
“УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”

ГНАТИШИН НАДІЯ МИХАЙЛІВНА

УДК 661.433; 66.084

**ЕНЕРГО-, РЕСУРСООЩАДНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ПРОЦЕС
ЗНЕШКОДЖЕННЯ РІДКИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА НАТРИЮ
ГІПОХЛОРИТУ**

05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин
Національного університету “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки
України

Науковий керівник доктор технічних наук, професор
Знак Зеновій Орестович
Національний університет “Львівська політехніка”
професор кафедри хімії і технології неорганічних речовин

Офіційні опоненти доктор технічних наук, професор
Столяренко Геннадій Степанович
Черкаський державний
технологічний університет,
завідувач кафедри хімії та хімічної технології
неорганічних речовин

кандидат технічних наук
Костів Іван Юрійович
Державне підприємство «Науково-дослідний
інститут галургії», директор

Захист відбудеться “24” березня 2016 року о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.02 при Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8, ауд. 220.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8.

Автореферат розісланий “ 22 “ лютого 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д.08.078.02

Макарченко Н.П.