



УКРАЇНА

(19) UA (11) 74754 (13) C2
(51) МПК
C01D 1/28 (2006.01)
C01D 1/42 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ДЕГІДРАТАЦІЇ РОЗЧИНУ ГІДРОКСИДУ ЛУЖНОГО МЕТАЛУ, ЩО МІСТИТЬ ХЛОРАТ

1

(21) а200505741

(22) 13.06.2005

(24) 16.01.2006

(46) 16.01.2006, Бюл. № 1, 2006 р.

(72) Тихоновський Костянтин Олексійович, Докучаєв Ігор Альбертович

(73) Тихоновський Костянтин Олексійович, Докучаєв Ігор Альбертович

(56) SU 945070, 23.07.82, A1

US 2207595, 09.07.40, A

GB 664023, 02.01.52, A

US 3380806, 30.04.68, A

US 2610105, 09.09.52, A

(57) 1. Спосіб дегідратації розчину гідроксиду лужного металу, що містить хлорат, з концентрацією 40-70 %, який включає випарювання при атмосферному чи зниженому тиску і температурі 230-370°C, який відрізняється тим, що випарювання здійснюють в режимі нагрівання малих кількостей концентрованого розчину гідроксиду лужного металу в умовах мінімальної площі і часу контакту останніх зі стінками випарного апарата.

2. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що випарювання здійснюють в одному випарному апа-

2

раті ємнісного типу циклічної чи неперервної дії, у якому підтримують незнижуваний рівень розплаву.

3. Спосіб за пп. 1, 2, який відрізняється тим, що випарювання здійснюють в одну стадію.

4. Спосіб за пп. 1-3, який відрізняється тим, що для відновлення хлорату, що не розклався, у розчин гідроксиду лужного металу перед подачею у випарний апарат додають реагент.

5. Спосіб за пп. 1-4, який відрізняється тим, що як реагент додають сахарозу в кількості 0,9 - 3,4 моля на 100 молів хлорату.

6. Спосіб за пп. 1-5, який відрізняється тим, що суміш розчину лужного металу і реагенту нагрівають у випарному апараті з швидкістю 0,7-16,0 г/хв/град, де швидкістю нагріву є відношення масової витрати 100 % речовини до різниці температур розплаву і розчину, що подають в апарат.

7. Спосіб за пп. 1-6, який відрізняється тим, що суміш розчину гідроксиду лужного металу і реагенту подають з поверхневою швидкістю 0,4-11,0 кг/хв/м², де поверхневою швидкістю є відношення масової витрати 100 % речовини до площі поверхні дзеркала розчину у випарному апараті.

Винахід відноситься до технології виробництва гідроокисів лужних металів, конкретніше до одержання гідроокисів лужних металів у твердому стані з розчинів, отриманих у електролізі? з фільтруючою діафрагмою чи іншим способом, що містить хлорати.

Товарні розчини гідроокису лужного металу з концентрацією 42-50 ваг. % містять 0,25 ваг. % хлоратів у перерахуванні на 100 % речовину, або більше в залежності від типу електролітичної ячейки і режимів її експлуатації.

Присутність хлорату в розведених розчинах при помірних температурах не викликає істотної корозії випарного устаткування, однак при випарюванні концентрованих розчинів корозія випарного устаткування через присутність хлоратів відбу-

вається зі швидкістю, що швидко збільшується з підвищенням температури.

При високих температурах і, отже, концентраціях лугу всі матеріали, стійкі до дії лугу, наприклад: нікель, сталі і сплави на основі нікелю і заліза, корозійностійкі чавуни виявляються нестійкими в присутності хлоратів.

Відомий спосіб дегідратації концентрованих розчинів лугу, у якому попереднє очищення розчину від хлорату здійснюється обробкою гідроксикарбонильного кислотою або її сіллю при температурі 125-190°C [див. патент США № 4676971 опублікований 30.06.1987 року]. Реагент додають у розчин у кількості як мінімум 6 моль на 1 моль хлорату.

Недоліком зазначеного способу є підвищена витрата реагенту через його летючість при темпе-

(13) C2

(11) 74754

(19) UA

ратурах обробки, тривалий період обробки від 10 хвилин до декількох годин, необхідність використовувати додаткове устаткування - проміжний концентратор, у якому відбувається обробка і доупарювання до концентрації близько 70%.

Відомий спосіб очищення концентрованих розчинів лугу від хлоратів шляхом відновлення останнього воднем при температурі 45-55°C в присутності органічного каталізатора [див. АС №922070 кл. C01D 1/28, опублікований 23.04.1982 року, бюл. №15]. Недоліком зазначеного способу є забруднення твердого лугу органічними домішками, велика витрата водню 280 нм³ на 1 т 100 %-го лугу, тривалий період обробки від 1 години і більш, необхідність використовувати додаткове устаткування для обробки.

Відомі інші способи очищення концентрованих розчинів лугу від хлоратів. Однак жоден з них не дає задовільних результатів на практиці по різних причинах: через нездатність цілком видалити хлорати; тому, що готовий луг забруднюється продуктами взаємодії хлорату з реагентами, надлишками реагентів, каталізаторами; через підвищену витрату реагенту внаслідок летючості останнього; через необхідність створення окремої ділянки для обробки розчину (багатостадійний процес) з метою відводу продуктів реакції, каталізаторів і надлишків реагентів особливо, якщо потрібно значний час для завершення обробки або використовуються токсичні, вибухонебезпечні реагенти чи каталізатори.

Найбільш близьким по технічній сутності і результату, що досягається, є спосіб очищення концентрованого розчину лугу від хлорату шляхом додавання сахарози у виді тростинного чи бурякового цукру в кількості більш 1 моля на 8 молей хлорату (більш 0,4 г сахарози на 1 г хлорату). При цьому реакція відновлення хлорату проходить при температурі 150-280°C без додавання каталізатора, причому оброблюваний розчин не забруднюється продуктами реакції [див. патент США №2610105, опублікований 09.09.1952 року].

Недоліком відомого способу є інтенсивне пінення лугу в присутності сахарози, що значно погіршує режим роботи випарного апарата, приводить до одержання не цілком збезводненого продукту, збільшенню витрати тепла і зниженню продуктивності. Для усунення пінення необхідно використовувати спеціальні піногасники, що приводить до забруднення готового лугу, або значно знижувати інтенсивність нагрівання, що знижує продуктивність і погіршує якість готового лугу через збільшення загальної корозії за рахунок збільшення часу випарювання. Крім того, незначний залишок сахарози, що не прореагувала, може приводити до фарбування готового лугу, а частина надлишкової сахарози, що розклалася, збільшує вміст карбонату в готовому лузі.

В основу винаходу покладена задача створення такого способу, який би дозволив підвищити якість готового лугу, скоротити витрати сахарози, усунути пінення при випарюванні і фарбування готового твердого лугу, виключити необхідність точного дозування сахарози, скоротити корозію випарного устаткування в перерахуванні на тонну

готового лугу, зменшити робочу температуру випарного апарата.

Поставлена задача вирішується за рахунок проведення випарювання в режимі швидкого нагрівання малих порцій концентрованого розчину лугу, попередньо змішаного з розчином сахарози, в умовах мінімальної (чи нульовий) площі і часу контакту вищевказаної суміші з поверхнею випарного апарата. Для досягнення умов швидкого нагрівання суміш концентрованого розчину лугу концентрацією 40 - 70 % із сахарозою в співвідношенні 0,9 - 3,4 моль сахарози на 100 молей хлорату, що міститься в розчині, подають у випарний апарат ємнісного типу циклічної чи неперервної дії, у якому підтримується незнижуваний рівень розплаву і температура 230 - 370°C з поверхневою швидкістю 0,4 - 11,0 кг/хв м² (у перерахуванні на 100 % речовину і віднесеної до площі дзеркала розплаву) і забезпечується швидкість нагрівання 0,7-16,0 г/хв град, ле під швидкістю нагрівання розуміється відношення масової витрати 100% речовини до різниці температур розплаву і розчину, що подається в апарат.. При цьому немає необхідності точно дозувати сахарозу. Наприклад, при вмісті хлорату 0,3% ваг (у перерахуванні на 100% основну речовину), добавка сахарози у кількості 0,02% ваг. (у перерахуванні на 100% основну речовину) забезпечує стабільну якість готового твердого лугу при коливаннях вмісту хлорату $\pm 30\%$. Зменшення зазначеного співвідношення приводить до забруднення готового лугу продуктами корозії через хлорати, а збільшення приводить до додаткового збільшення вмісту карбонату внаслідок розкладання надлишкової сахарози і, можливо, фарбуванню твердого лугу через присутність сахарози, що не розклалася. Зниження робочої температури випарного апарата нижче 230 °C приводить до зниження швидкості термічного розкладання хлорату і забрудненню готового лугу продуктами корозії випарного апарата, а також загальному зниженню продуктивності за рахунок збільшення часу остаточної дегідратації готового лугу. Збільшення робочої температури випарного апарата вище 370 °C приводить до забруднення готового лугу продуктами корозії випарного апарата через збільшення агресивності розплаву лугу, що росте з підвищенням температури. Зменшення поверхневої швидкості подачі концентрованого розчину нижче 0,4кг/хв м² (в перерахунок на 100 % речовину) приводить до зниження продуктивності, а збільшення понад 11,0 кг/хв м² (у перерахунок на 100 % речовину) приведе до неповної дегідратації і забруднення готового лугу продуктами корозії через хлорати завдяки збільшенню площі і часу контакту концентрованого розчину, що містить хлорат, зі стінками випарного апарата. Зменшення швидкості нагрівання нижче 0,7г/хв град приводить до істотного зменшення продуктивності і зниження ефективності випарювання, а збільшення понад 16,0г/хв град приведе до неповної дегідратації і зниження якості готового твердого лугу.

Окремо зупинимось на проблемі пінення. Утворення піни відбувається при впливанні газових пухирців із глибини розчину лугу на поверхню

за рахунок високої поверхневої активності розчинів лугу. Газові пухирці можуть містити водяний пар, що утвориться при кипінні розчину і вуглекислий газ, що утвориться при розкладанні сахарози. Тому збільшення піноутворення спостерігається: при збільшенні швидкості нагрівання вище 16,0 г/хв град за рахунок великої інтенсивності пароутворення в обсязі розчину; при збільшенні поверхневої швидкості нагрівання вище 11 кг/хв м² за рахунок збільшення висоти стовпа розчину, у якому відбувається пароутворення; а також при збільшенні концентрації сахарози вище 3,4 моль на 100 моль хлорату за рахунок інтенсивного виділення вуглекислого газу, що утвориться при розкладанні останньої. Якість готового твердого лугу поліпшується за рахунок зменшення загальної корозії випарного апарата завдяки малій площі і малому часу контакту розчину лугу зі стінками апарата, а також малій концентрації сахарози і низькій робочій

температурі випарного апарата. Якість готового твердого лугу поліпшується за рахунок зменшення загальної корозії випарного апарата завдяки малій площі і малому часу контакту розчину лугу зі стінками апарата, а також малій концентрації сахарози і низькій робочій температурі випарного апарата.

Ефективність винаходу ілюструється наступною таблицею на прикладі дегідратації 46% розчину каустичної соди, що містить хлорат, у випарній ємності із сірого чавуна.

Використання запропонованого способу дозволяє, як це видно з приведеної таблиці, підвищити якість готового лугу, скоротити витрати сахарози, усунути пінення при випарюванні і фарбування готового твердого лугу, виключити необхідність точного дозування сахарози, скоротити корозію випарного устаткування в перерахуванні на тону готового лугу, зменшити робочу температуру випарного апарата.

Сод. (нач.) NaCl 3%	Кіл. Цукру г/л (р-ра)	Т-ра процесу °С	Швидк. Подачі кг/(хв м ²)	Час випарювання і плавлення година	Конц. гот. NaOH %	Сод. (кін.) заліза %	Зовн. вигляд
0,3	0,108	270-370	4,64	5	96,6	0,003	Білий
0,3	0,108	270-370	4,64	8	96,6	0,004	Білий
0,3	0,15	270-370	5	5	96,6	0,003	Білий
0,3	0,108	360	5	Неперервн.	96,5	0,005	Білий
				0			
0,3	0	270-370	5	5	94,5	0,3	Бурий
0,3	0,108	20-370	Заповнення ємності розчином	5	96	0,06	Інтенсивно - рожевий