

УДК 628.548. 002

Ульянов В.П., Булавин В.И., Гушин О.Э., Ульянова И.В.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ
ОТРАБОТАНЫХ ОБЕЗЖИРИВАЮЩИХ РАСТВОРОВ**

Перед химической и электрохимической обработкой поверхность метизов, жести, холоднокатанных труб и листов очищают от остатков жиров, масел, механических загрязнений с помощью щелочных моющих средств – обезжиривающих (моющих) растворов. В зависимости от вида покрытий, требуемого качества очистки, условий процесса обезжиривания используют различные по составу обезжиривающие водные растворы фосфатов, сульфата, нитрата и силиката натрия, соды, едкого натра, а также формалина, нафталина и других органических соединений. Для интенсификации процесса отмывки и обезжиривания поверхностей, эмульгирования жировых и диспергирования твердых загрязнений во все типы моющих растворов добавляют неионогенные поверхностно- активные вещества (ПАВ) – ОП-7, ОП-10, ситамид, привацел, синтанол ДС-7, ДС-10; анионоактивные ПАВ – сульфанол, карбоксиметилцеллюлоза, а также новое амфолитное ПАВ – сульфопонат. В настоящее время для приготовления обезжиривающих растворов все большее применение находят технические (стандартные) моющие средства, обеспечивающие высокую степень очистки, - “Лабомид”, “Вертолин”, “Оса”, “КМ-1”, “ВИМОЛ”, “Темп-100”, “КМ-1”, представляющие собой смесь щелочных неорганических солей и ПАВ с высокой эмульгирующей способностью.

При мойке и обезжиривании поверхностей изделий десорбируемые загрязнения (минеральные и растительные масла, механические примеси) переходят в водную фазу и накапливаются в обезжиривающем растворе в виде высокодисперсных устойчивых эмульгированных и диспергируемых систем. Грязный отработанный раствор заменяется новым несколько раз в течение одного месяца. Солевой состав отработанных растворов, обычно, почти не отличается от исходного.

Отработанные обезжиривающие растворы (ООР) из-за высокой концентрации в них щелочей и наличия синтетических ПАВ представляют большую опасность для водоемов. Для обезвреживания отработанных щелочных растворов в настоящее время используют сложные многостадийные схемы реагентной обработки, основными недостатками которых являются – невозможность повторного использования растворов и высокая стоимость очистки.

С целью полного исключения сброса в водоемы и повторного использования ООР целесообразно подвергать регенерации. Однако современные физико-химические способы очистки и регенерации [1] не обеспечивают необходимой степени извлечения загрязняющих веществ из растворов. Остаточные загрязнения составляют обычно 20-50 мг/л и представляют собой высокодисперсные (менее 5 мкм) устойчивые и трудно-разрушаемые масловодные эмульсии и коллоидно-диспергированные взвеси. Именно эти загрязнения создают на очищаемых поверхностях обратимые эмульсии, что снижает моющее действие регенерированных растворов. В связи с этим представляется перспективной регенерация ООР термическим методом с улавливанием минеральных компонентов и возврат их в производство. УкрГНТЦ “ЭНЕРГОСТАЛЬ” разработана и внедрена на промышленной установке ЗАО “Луганский трубный завод” эффективная технология термической регенерации трех типов ООР с получением щелочных компонентов (фосфаты натрия, сода, силикат натрия, едкий натр) для повторного использования в технологическом цикле. Технология основана на процессе термического раз-

ложения ООР, при котором органические примеси окисляются, а щелочные компоненты выводятся в виде пыли или расплава.

Авторами настоящей статьи исследован процесс термической регенерации ООР сложного состава, содержащих тугоплавкие (фосфат и силикат натрия) и легкоплавкие (сода и сульфат натрия) соли с целью определения оптимальных условий улавливания их в виде пыли или расплава в шлаковых камерах циклонных печей или реакторов с “кипящим слоем”.

При термической регенерации ООР в топочной камере протекают физико-химические процессы, определяющие температурный режим работы установки и ее конструкцию, а также характеристику пылегазовых выбросов.

В работе методом термодинамического анализа оценена вероятность протекания различных химических реакций при термической регенерации трех типов ООР, дана характеристика выбросов из циклонной топки, предложены целесообразные материалы для футеровки топок и рациональный режим регенерации. Исходный состав исследуемых растворов, полученный по материальному балансу технологического процесса, приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Исходный состав отработанных обезжиривающих растворов

Тип раствора	Компоненты раствора	Концентрация компонентов раствора, г/л	Температура кипения раствора, насыщенного одним из компонентов, °С
I	Na ₃ PO ₄	25,0	107
	ОП-7 (или ОП-10)	4,0	
	Масла	1,5	
	Механические примеси	1,5	
II	Na ₃ PO ₄	30,0	106,8
	NaOH	15,0	313,6
	Парафенолсульфокислота (НОС ₆ Н ₄ SO ₃ Н)	3,2	98,8
	ОП-7 (или ОП-10)	1,0	
	Масла	1,0	
	Механические примеси	1,0	
III	Na ₃ PO ₄	25,0	106,1
	NaOH	15,0	313,6
	Na ₂ CO ₃	40,0	105
	Na ₂ SiO ₃	22,0	101,2
	ОП-7 (или ОП-10)	4,5	
	Масла	1,0	
Механические примеси	1,0		

Для оценки вероятности протекания химических реакций при термической регенерации таких растворов необходимо знать истинный (равновесный) состав смеси солевых компонентов, образующихся после испарения капель. Он может не совпадать с исходным, так как в водно-солевых растворах, содержащих Na₃PO₄, Na₂CO₃, Na₂SiO₃,

НОС₆H₄SO₃H, NaOH, возникают равновесия протонизации PO₄³⁻, CO₃²⁻, SiO₃²⁻, C₆H₄SO₄²⁻ – анионов. Их можно выразить равновесиями в таком виде:



где A^{α-} – соответствующий протонируемый анион (PO₄³⁻, CO₃²⁻, SiO₃²⁻, C₆H₄SO₄²⁻); j = 1, 2, 3, ..., α – степени протонизации, σ_j – термодинамическая константа протонизации на j-ой степени.

В процессе испарения капли в топке наступает момент, когда один из солевых компонентов (или группа компонентов) начинает кристаллизоваться, и солевой раствор становится насыщенным этим компонентом. Кристаллизация идет при постоянной температуре, поэтому соотношение равновесных концентраций компонента и его продуктов гидролиза не меняется. Расчет равновесных концентраций в момент начала кристаллизации каждого из исходных солевых компонентов, необходимый для определения состава твердого раствора, выполнялся путем решения систем уравнений, получаемых в результате применения к равновесиям (1) и (2) закона действующих масс и законов сохранения заряда и начальных концентраций.

Коэффициенты активности ионов и молекул рассчитывали по уравнениям, предложенным в работах [2,3], а ионную силу, необходимую для расчета коэффициентов активности, – методом итераций до достижения заданной точности в константе (Δσ < 0,001) [4]. Значения σ_j рассчитывали для соответствующей температуры кипения солевого раствора, в котором концентрация одного из компонентов является насыщенной, по методу, описанному в работах [5,6].

Температуру кипения, при которой один из компонентов кристаллизуется для исследуемых растворов всех трех типов, определяли экспериментально. Значения температур кристаллизации компонентов приведены в таблице 1, а значения σ_j – в таблице 2. Ионное произведение воды (W), равное 5,5·10⁻¹³ взято из работы [7] для 100 °С.

Таблица 2 – Значения σ_j равновесий протонизации PO₄³⁻, CO₃²⁻, SiO₃²⁻, C₆H₄SO₄²⁻ при температурах кипения солевых растворов, насыщенных одним из компонентов

Химическое равновесие	Температура, °С	σ _j
PO ₄ ³⁻ + H ⁺ ⇌ HPO ₄ ²⁻	107 108,8 111,3	1,02·10 ¹² 9,83·10 ¹¹ 9,71·10 ¹¹
PO ₄ ³⁻ + 2H ⁺ ⇌ H ₂ PO ₄ ⁻	107 108,8 111,3	5,17·10 ¹⁸ 5,15·10 ¹⁸ 5,07·10 ¹⁸
PO ₄ ³⁻ + 3H ⁺ ⇌ H ₃ PO ₄	107 108,8 111,3	8,3·10 ²⁰ 8,3·10 ²⁰ 8,3·10 ²⁰
CO ₃ ²⁻ + H ⁺ ⇌ HCO ₃ ⁻	105	4,23·10 ⁹
CO ₃ ²⁻ + 2H ⁺ ⇌ H ₂ CO ₃	105	9,25·10 ¹⁵
SiO ₃ ²⁻ + H ⁺ ⇌ HSiO ₃	101,2	6,21·10 ¹¹
SiO ₃ ²⁻ + 2H ⁺ ⇌ H ₂ SiO ₃	101,2	2,37·10 ²¹
C ₆ H ₄ SO ₃ ²⁻ + H ⁺ ⇌ НОС ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	98,8	7,82·10 ⁷
C ₆ H ₄ SO ₄ ²⁻ + 2H ⁺ ⇌ НОС ₆ H ₄ SO ₃ H	98,8	9,77·10 ⁸

Результаты расчета равновесного состава твердых растворов приведены в таблице 3. Там же помещены значения температуры их плавления, определенные экспериментально.

Таблица 3 – Равновесный состав твердых растворов

Тип раствора	Компоненты раствора	Концентрация компонентов, %	Температура плавления раствора, °С
I	Na ₃ PO ₄	34,18	1338
	Na ₂ HPO ₄	64,01	
	NaOH	1,81	
II	Na ₃ PO ₄	8,37	967
	Na ₂ HPO ₄	16,41	
	NaOH	6,83	
	C ₆ H ₄ SO ₄ Na ₂	63,39	
III	Na ₃ PO ₄	3,25	993
	Na ₂ HPO ₄	0,16	
	NaOH	86,17	
	Na ₂ CO ₃	9,17	
	Na ₂ SiO ₃	1,25	

Физико-химический процесс термической регенерации ООР можно представить в виде следующих стадий: 1) нагрев и испарение капель; 2) разложение и окисление органических соединений с образованием CO₂, H₂O и других минеральных компонентов; 3) нагрев, плавление и сепарация на стенках топки частиц минеральных солей; 4) испарение солей, характеризующихся высокой упругостью паров; 5) термическая диссоциация Na₃PO₄, Na₂CO₃, Na₂SiO₃, NaOH, Na₂SO₄, Na₂HPO₄ на соответствующие оксиды; б) взаимодействие исходных веществ и продуктов их термической диссоциации с оксидами, входящими в состав алюмосиликатных или магнезиальных огнеупоров (Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, Cr₂O₃, CaO, SiO₂), применяемых для футеровки топок, и газовой средой.

Полное время процесса термической регенерации ООР, содержащих органические примеси и минеральные компоненты в виде Na₂CO₃, Na₃PO₄, Na₂SO₄ и др., как показали экспериментальные исследования, определяется продолжительностью испарения движущихся капель и временем установления равновесия химических реакций, зависящим от их энергий активации. При этом определяющим является процесс испарения капель, требующий значительно больших затрат времени, чем все остальные физико-химические процессы.

Основным параметром равновесия химических реакций, протекающих в процессе термической регенерации ООР (при температуре 950-1200 °С), является логарифм константы равновесия (lg k_p), позволяющий оценить качественный ход реакции и рассчитать значения равновесных концентраций компонентов при известных начальных условиях системы. Этот параметр рассчитывали по энтропийному методу [6]. Значения lg k_p для основных возможных реакций приведены в таблице 4.

Исходные данные по стандартным термодинамическим свойствам веществ – участников реакций, необходимые для расчета термодинамических констант равновесий, приняты по данным [8].

Таблица 4 – Значения $\lg K_p$ основных возможных химических реакций при термической регенерации отработанных обезжиривающих растворов

Химические равновесия			Температура, °C		
			950	1000	1200
2NaOH	∅	Na ₂ O + H ₂ O	2,497	2,669	3,244
2Na ₂ HPO ₄	∅	Na ₄ P ₂ O ₇ + H ₂ O	3,721	3,917	4,010
3Na ₄ P ₂ O ₇	∅	P ₂ O ₅ + 4Na ₃ PO ₄	- 1,308	- 0,436	2,550
3Na ₂ O + P ₂ O ₅	∅	2Na ₃ PO ₄	36,76	35,25	30,30
Na ₂ O + P ₂ O ₅	∅	2NaPO ₃	11,34	12,72	13,63
2NaOH + CO ₂	∅	Na ₂ CO ₃ + H ₂ O	3,423	3,222	2,563
3Na ₂ SiO ₃ + P ₂ O ₅	∅	2Na ₃ PO ₄ + 3SiO ₂	20,38	19,54	16,71
Na ₂ O + CO ₂	∅	Na ₂ CO ₃ + H ₂ O	1,204	0,859	0,288
Na ₂ CO ₃ + SiO ₂	∅	Na ₂ SiO ₃ + CO ₂	4,249	4,382	4,812
Na ₂ CO ₃ + Al ₂ O ₃	∅	2NaAlO ₂ + CO ₂	3,170	3,379	4,079
Na ₂ CO ₃ + Fe ₂ O ₃	∅	2NaFeO ₂ + CO ₂	7,109	7,160	7,336
4Na ₂ CO ₃ + 2Cr ₂ O ₃ + 3O ₂	∅	3Na ₂ CrO ₄ + 4CO ₂	6,255	6,317	6,816
C ₆ H ₄ SO ₄ Na ₂ + 7O ₂	∅	Na ₂ O + SO ₃ + 6CO ₂ + 2H ₂ O	47,83	49,32	51,04
Na ₂ O + SO ₃	∅	Na ₂ SO ₄	11,04	10,23	7,57
Na ₂ SO ₄ + Al ₂ O ₃	∅	2NaAlO ₂ + SO ₃	- 6,662	- 5,996	- 3,779
Na ₂ SO ₄ + Fe ₂ O ₃	∅	2Na ₄ FeO ₂ + SO ₃	- 2,72	- 2,21	- 0,518
Na ₂ SO ₄ + CaO	∅	CaSO ₄ + Na ₂ O	- 3,805	- 3,679	- 3,256
Na ₂ CO ₃ + SO ₃	∅	Na ₂ SO ₄ + CO ₂	10,11	9,651	8,130
2Na ₂ SiO ₃	∅	Na ₂ O + SiO ₂	- 5,454	- 5,240	- 4,525
Na ₂ SiO ₃ + Al ₂ O ₃	∅	2NaAlO ₂ + SiO ₂	- 1,082	- 1,002	- 0,734
Na ₂ SiO ₃ + Fe ₂ O ₃	∅	2NaFeO ₂ + SiO ₂	2,856	2,781	2,524
Na ₂ SiO ₃ + MgO	∅	MgSiO ₃ + Na ₂ O	- 4,848	- 4,660	- 4,036
3Na ₂ CO ₃ + P ₂ O ₅	∅	2Na ₃ PO ₄ + 3CO ₂	10,09	10,53	12,01
2Na ₂ SiO ₃ + P ₂ O ₅	∅	2Na ₃ PO ₄ + 3SiO ₂	20,38	19,54	16,71
3Na ₂ SO ₄ + P ₂ O ₅	∅	2Na ₃ PO ₄ + SO ₃	3,493	4,411	7,447
SO ₃ + H ₂	∅	SO ₂ + H ₂ O	8,768	8,531	7,729
SO ₃ + C	∅	CO + SO ₂	31,70	30,52	26,58

Анализ химических равновесий, приведенных в таблице 4, показывает следующее:

I. Для растворов I типа:

1) термическая диссоциация Na₃PO₄ незначительна. Эта соль не реагирует с оксидами, входящими в состав футеровки топок, и с компонентами газовой среды; практически не испаряется;

2) продукт гидролиза тринатрийфосфата, – однозамещенный фосфат натрия (Na₂HPO₄), – при термической регенерации переходит в пиррофосфат натрия (Na₄P₂O₇), который при 1200 °C разлагается с образованием пентаоксида фосфора (P₂O₅) и Na₃PO₄. Пентаоксид фосфора в присутствии оксида натрия образует метафосфат натрия (Na₃PO₃), который при этой температуре находится в расплавленном состоянии ($t_{пл} - 619$ °C);

3) едкий натр полностью диссоциирует на N₂O и H₂O. При этом возможно образование двух соединений;

а) при температуре 950-1000 °C Na₂O взаимодействует с CO₂ топочных газов с образованием соды (Na₂CO₃), б) при температуре 1200 °C Na₂O реагирует с P₂O₅, выделяющегося при разложении пиррофосфата натрия, с образованием метафосфата натрия (NaPO₃);

4) сода довольно энергично вступает в реакцию с SiO_2 , Cr_2O_3 и Fe_2O_3 , входящих в состав футеровки. При этом образуются оплавленные пленки NaFeO_2 , Na_2SiO_3 и Na_2CrO_4 .

II. Для растворов II типа:

1) поведение NaOH , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , при термической регенерации аналогично описанному выше;

2) натриевая соль парафенолсульфокислоты ($\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_4\text{Na}_2$) при температуре в топке $950-1000^\circ\text{C}$ полностью окисляется с образованием Na_2SO_4 , CO_2 и H_2O . Процесс диссоциации Na_2SO_4 практически можно не учитывать и, следовательно, выделение SO_2 в газовую фазу маловероятно. Эта соль также не взаимодействует с оксидами футеровки топки и с CO_2 топочных газов.

Однако при 1200°C сульфат натрия может вступать в реакцию с P_2O_5 , выделяющегося при разложении пирофосфата натрия, с образованием серного ангидрида (SO_3), который может восстанавливаться до сернистого ангидрида (SO_2).

III. Для растворов III типа:

1) доминирующим химическим равновесием является равновесие образования соды при взаимодействии щелочи с CO_2 топочных газов;

2) поведение солей Na_3PO_4 и Na_2HPO_4 аналогично описанному выше ;

3) термическая диссоциация Na_2CO_3 и Na_2SiO_3 незначительна и практически ею можно пренебречь. Силикат натрия (Na_2SiO_3) может вступать в реакцию с Fe_2O_3 , входящим в материал футеровки топки, и с P_2O_5 , образуя тринатрийфосфат. Эта соль с CO_2 топочных газов не взаимодействует.

Состав смесей регенерируемых щелочных компонентов приведен в таблице 5.

Результаты исследований показали следующее. Процесс термической регенерации ООР, содержащих соду, силикат натрия, сульфат натрия, щелочь и тринатрийфосфат целесообразно вести при температуре отходящих газов на уровне $950-1000^\circ\text{C}$ (температура в топочной камере примерно 1200°C) с целью улавливания смеси вышеуказанных солей в виде расплава. При вышеуказанной температуре уходящих газов, внизу топки возможно образование твердых отложений солей. Более высокие температуры могут вызвать значительный пылеунос вследствие возгонки (испарения) солей, которые затем конденсируются в виде твердых аэрозолей при выходе из циклонной топки. Внизу топки должно быть оборудовано устройство для выпуска расплава в охлаждающий резервуар, откуда соли направляются на повторное использование. Футеровка нижней части камеры горения (зона испарения жидких отходов) должна быть гарнисажного типа.

Термическую регенерацию ООР, содержащих тринатрийфосфат или тринатрийфосфат и соду, целесообразно вести с улавливанием солей в виде пыли. Температура уходящих из топки газов должна быть на уровне $900-950^\circ\text{C}$.

При термической регенерации всех типов исследованных ООР рабочая камера горения должна быть футерована хромамагнетитовым кирпичом I подгруппы Никитовского доломитного завода или периклазохромитовым кирпичом марки ПХСУ ГОСТ 10888-76.

Таблица 5 – Состав смесей солей, образующихся при термической регенерации отработанных обезжиривающих растворов

Состав солей в смеси, %	Тип растворов					
	I		II		III	
	$950-1000^\circ\text{C}$	1200°C	$950-1000^\circ\text{C}$	1200°C	$950-1000^\circ\text{C}$	1200°C
Na_2CO_3	2,5	–	11,1	9,2	96,1	96,1
Na_3PO_4	35,3	94,8	15,5	27,5	2,75	2,85
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	62,2	–	18,8	–	0,1	–
NaPO_3	–	5,2	–	5,1	–	–

Na ₂ SO ₄	–	–	54,6	58,2	–	–
Na ₂ SiO ₃	–	–	–	–	1,05	1,05

Процесс термической регенерации исследуемых ООР идет без выделения в газовую фазу токсичных веществ. Однако при температуре ≥ 1200 °С регенерация растворов II типа может сопровождаться выделением оксидов серы.

В процессе термической регенерации органические примеси (масла, ПАВ) полностью окисляются с образованием паров воды и диоксида углерода.

Литература

1. Отчет по разработке технологических схем и определению рабочих параметров очистки новых типов обезжиривающих растворов / Рук. С.К. Мэн // НИПИ “ЭНЕР-ГОСТАЛЬ”. Харьков, 1982. – 56 С.
2. Davies C.W. // J.Chem.Soc.1938. № 8.p.42.
3. Long F.A., Mc Devit W.F. // Chev.Revs.1952. v.51.№ 1.
4. Мусаилов О.С., Дунай Б.А., Комарь Н.П. // ЖАХ. 1968.Т.ХХIII.Вып.2.С.157-160.
5. Zollinger, Wittuer // Helf. Chim. acta. 1956. № 39. S. 347.
6. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.– М.: Химия.1975.– 535 С.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия. 1971. –454 С.
8. Карапетянц М.Х., Карапетянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ.– М.:Химия.1968. – 408 С.

УДК 628.548. 002

Ульянов В.П., Булавін В.І., Гущин О.Е., Ульянова І.В.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ТЕРМІЧНОЇ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ЗНЕЖИРЮЮЧИХ РОЗЧИНІВ

Вивчено процес термічної регенерації спрацьованих знежирюючих розчинів (СЗР), що містять тугоплавкі (фосфати та силікат натрію) і легкоплавкі (сода та сульфат натрію) солі з метою визначення оптимальних умов уловлення їх у вигляді пилу або у шлакових камерах циклонних печей чи реакторів з “киплячим шаром”.

Оцінено вірогідність перебігання хімічних реакцій при термічній регенерації різних типів СЗР, наведено характеристику викидів з циклонної топки, запропоновано матеріали для футеровки топок та раціональний режим регенерації.