

Наведені результати дослідження взаємодії солей жирних кислот як компонентів стічних вод з кальцію гідроксидом у кавітаційних полях, які збуджують в гідродинамічному кавітаторі. Наведено дані ІЧ-спектрографічного аналізу отриманих продуктів

Ключові слова: кавітація, кальцію гідроксид, солі жирних кислот

Приведены результаты исследования взаимодействия солей жирных кислот как компонентов сточных вод с гидроксидом кальция в кавитационных полях, возбуждаемых в гидродинамическом кавитаторе. Приведены данные ИК-спектрографического анализа полученных продуктов

Ключевые слова: кавитация, гидроксид кальция, соли жирных кислот

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ СОЛЕЙ ЖИРНИХ КИСЛОТ З КАЛЬЦІЮ ГІДРОКСИДОМ У КАВІТАЦІЙНИХ ПОЛЯХ

З. О. Знак

Доктор технічних наук, професор*

Контактний тел.: (032) 248-27-21; 096-457-87-73

E-mail: zznak@polynet.lviv.ua; zznak_zo@ukr.net

Р. В. Мних

Аспірант*

*Кафедра хімії і технології неорганічних речовин
Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ і постановка проблеми

В останні роки в Україні дедалі загострюється питання охорони та збереження природного середовища, особливо водних об'єктів. Це зумовлено, передусім, практично повним ігноруванням суб'єктами господарювання правил скидання стічних вод і природні водойми та відсутністю належного контролю з боку відповідних інстанцій. Типові очисні споруди для очищення стоків, що містять органічні забруднювачі, зокрема кислоти жирного ряду та їх солі належать до біологічних й ґрунтуються на мікробіологічних процесах. Як правило, ці процеси характеризуються малою швидкістю, дуже чутливі до зміни хімічного складу стоків, їх рН, температури, віку мікроорганізмів та структури екосистеми очисних споруд тощо. Реальною альтернативою біологічним методам є реагентні із застосуванням дешевих доступних реагентів, наприклад, кальцію гідроксиду, які із вказаними сполуками утворюють малорозчинні сполуки. Головною перешкодою застосування реагентних методів є порівняно незначна розчинність кальцію гідроксиду.

Збільшення активності як малорозчинного неорганічного реагенту, так й інтенсифікація самого процесу очищення може бути досягнута з використанням кавітаційних полів. Кавітаційна дія на середовища охоплює перемішування, диспергування, дії високих тисків і температур, а також включає механоактивування поверхонь твердих частинок.

2. Аналіз останніх досліджень і публікацій

Для створення кавітаційних полів застосовують ультразвукові генератори [1, 2], електророзрядні [3] та гідродинамічні [4, 5] випромінювачі. Аналіз публікацій з питань кавітаційної обробки дисперсних середовищ дає змогу стверджувати, що лише

гідродинамічні кавітатори дають змогу забезпечити високі ефективність активації твердо фазних реагентів і продуктивність процесу очищення стічних вод та практично повну відсутність ерозії елементів кавітуючих пристроїв. Тому для активації кальцію гідроксиду було застосовано кавітатор гідродинамічної дії оригінальної конструкції.

3. Мета роботи

Полягає в дослідженні процесу активації суспензії кальцію гідроксиду та інтенсифікації її взаємодії із натрію стеаратом як модельної системи очищення стічних вод від солей жирних кислот в гідродинамічних кавітаційних полях.

Дослідження виконували в гідродинамічному кавітаторі струменевого типу із змінним кутом атаки сопел ($90...160^\circ$), через які подавали суспензію $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Потужність насоса – 1,1 кВт, тиск на вході в кавітатор – 0,6 МПа.

Ефективність впливу кавітаційних полів на реакційну здатність активованого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ досліджували методами потенціометрії (кислотно-основного титрування), ІЧ-спектроскопії (ІЧ-спектрограф SPECORD M-80), електронної мікроскопії (растровий електронний мікроскоп JCM – 5000 Neo Scope), нефелометрії (фотоколориметр КФК-3 в режимі нефелометра), гравіметрії та об'ємного (методика визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в досліджуваних середовищах за ДСТУ ISO 6060: 2003) аналізу.

4. Результати і обговорення

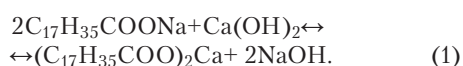
Для створення імітату стічної води, що містить солі жирних кислот, використовували натрію стеарат,

із середньою довжиною карбонового ланцюга серед інших аналогічних сполук. Маса натрію стеарату в розчині-імітаті відповідала значенню ХСК стічних вод 7000 (мг O₂)/дм³.

Попередніми дослідженнями було встановлено, що оптимальний кут атаки струменів у гідродинамічному кавітаторі (ГДК) дорівнював 115° (за цих умов досягали максимального значення теплового коефіцієнта корисної дії, визначеного калориметрично, що дорівнювало 77 %).

Результати досліджень, виконаних із застосуванням ГДК, порівнювали із контрольними, отриманими за механічного перемішування реакційного середовища в турбулентному режимі.

Очищення стічної води суспензією кальцію гідроксиду відбувається внаслідок утворення малорозчинного кальцію стеарату за реакцією



Оскільки кальцію гідроксид характеризується низькою розчинністю – близько 1,5 г/дм³ – то реакція (1) відбувається як в об'ємі середовища, так і на поверхні частинок Ca(OH)₂. Унаслідок цього продукти реакції блокують поверхню частинок кальцію гідроксиду, внаслідок чого ступінь їх використання є порівняно невисоким. Ефективність кавітаційного оброблення водної реакційної системи – розчин «натрію стеарат – Ca(OH)₂» підтверджується потенціометричним титруванням – типові криві титрування наведені на рис. 1. Наявність на кривих титрування двох перегинів – стрибків титрування – свідчить про наявність у системі речовин, що характеризуються різними кислото-основними властивостями, тобто утворених кислотами й лугами різної сили. Перший стрибок потенціалу в області 8,5...6,5 зумовлений наявністю в системі сильних основ (NaOH і Ca(OH)₂); другий – в області 5,0...3,5 – наявністю кальцію стеарату. Натрію гідроксид утворюється за реакцією (1), а також внаслідок часткового гідролізу натрію стеарату



Наявність у системі непрореагованого Ca(OH)₂ зумовлена його малою розчинністю і, як наслідок, низькою хімічною активністю, а також певним блокуванням частинок кальцію гідроксиду продуктами взаємодії з натрію стеарату.

Відмінності положення обох кривих титрування (рис. 2) в області рН 10,5...8,0 також вказують на більшу повноту взаємодії кальцію гідроксиду з натрію стеаратом. Після оброблення реакційного середовища в ГДК об'єм витраченого титранту в першій області титрування є меншим на 43,7 %, ніж за механічного перемішування. Отже, на цю ж величину повнота використання кальцію гідроксиду в ГДК є більшою, ніж за механічного перемішування. При цьому, стійкість буферу (він виникав під час титрування реакційної суміші розчином хлоридної кислоти за рахунок утворення системи C₁₇H₃₅COONa–C₁₇H₃₅COOH) була значно меншою, про що свідчить відсутність плато на кривій титрування 2 (рис. 1).

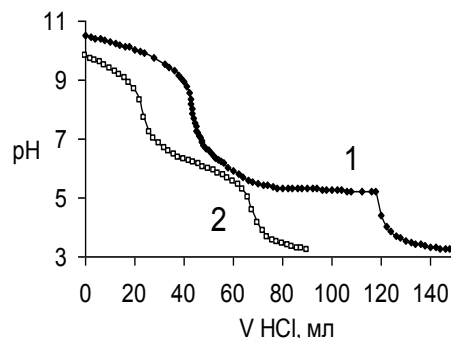


Рис. 1. Залежність pH реакційної суміші від об'єму доданого 0,01 N розчину HCl (криві потенціометричного титрування): 1 – без кавітаційного оброблення; 2 – після кавітаційного оброблення

Загальний об'єм розчину кислоти, що витрачається на титрування обробленої в ГДК реакційної системи (в першій та другій області стрибка потенціалу), порівняно з необробленою, є меншим на 42,4%.

Отримані результати можна пояснити тим, що в кавітаційному полі відбувається низка взаємозв'язаних процесів. По-перше, внаслідок кумулятивного ефекту, що спричиняється кавітаційними явищами на межі твердих частинок й рідкої фази, відбувається диспергування частинок кальцію гідроксиду, що спричиняє збільшення площі контакту фаз та зростання швидкості гетерогенного процесу взаємодії кальцію гідроксиду з натрію стеаратом (реакція 1). По-друге, в області руйнування твердих частинок виникають ювенільні поверхні, яким притаманна підвищена реакційна здатність. По-третє, в кавітаційному полі інтенсифікуються дифузійні явища, що також спричиняє зростання швидкості гетерогенного процесу. По-четверте, під дією кумулятивних струменів, що виникають під час змикання кавітаційних камер поблизу твердих частинок, очищується поверхня кальцію гідроксиду від малорозчинного продукту реакції – кальцію стеарату.

На підставі отриманих результатів можна очікувати, що в твердо фазних продуктах, отриманих за механічного перемішування реакційної системи, повинні міститись непрореагований кальцію гідрокарбонат, кальцію стеарат, натрію стеарат та деякі кількості стеаринової кислоти.

Виявлено, що під час кавітаційного оброблення реакційної суміші продукти реакції флотувались на поверхню рідини у вигляді стійкої щільної гідрофобної піни, тобто супутнім процесом активації твердофазного реагенту була флотація. Наслідком цього явища є виведення продуктів взаємодії із зони реакції, а відтак зміщення рівноваги реакції 1 праворуч – у бік утворення кальцію стеарату. При цьому візуально спостерігали інтенсивне освітлення водного розчину. У плані очищення стічних вод це дозволить суттєво оптимізувати процес – сумістити в одному апараті кавітатор і флотатор.

Високий ступінь взаємодії активованого в ГДК реагенту з натрію стеаратом та повнота перебігу реакції 1 підтверджується зміною ХСК системи та маси утвореного й зфлотованого осаду – кальцію стеарату (рис. 2).

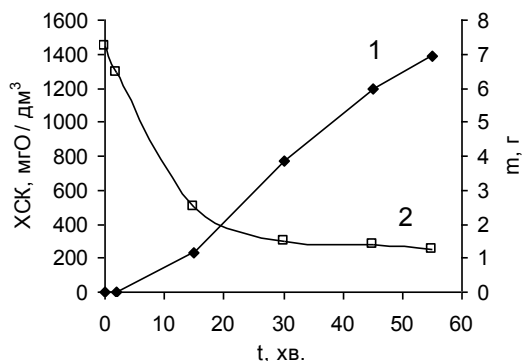


Рис. 2. Залежність маси утвореної піни як продукту реакції (1) та величини ХСК розчину (мгО₂/дм³) (2) від часу (t, хв) оброблення реакційної суміші в ГДК

Відбір піни проводили в міру її утворення з паралельним визначенням прозорості та величини ХСК рідкої фази. Різке зменшення величини хімічного споживання кисню щодо маси утвореної піни пояснюється специфікою перебігу процесу та методикою проведення дослідів: на час відбору проби в реакційному об'ємі вже утворились продукти реакції у вигляді пластівців, але їхнього агрегування і флотації ще не відбулось, в той же час пробу рідкої фази для визначення величини ХСК, згідно з методикою визначення цього показника, фільтрували. Вже після 15 хв. оброблення величина ХСК реакційної суміші зменшилась майже втричі й складала 500 мгО₂/дм³.

Для визначення повноти використання кальцію гідроксиду за умов механічного перемішування та оброблення реакційної суміші в ГДК здійснювали потенціометричне титрування водних суспензій, утворених з використанням наважки твердофазного продукту реакції (1) – піни, яку попередньо промивали дистильованою водою, висушували за температури 100...105 °С до сталої маси, розмелювали і просіювали. Дані потенціометричного титрування отриманої суспензії наведено на рис. 3.

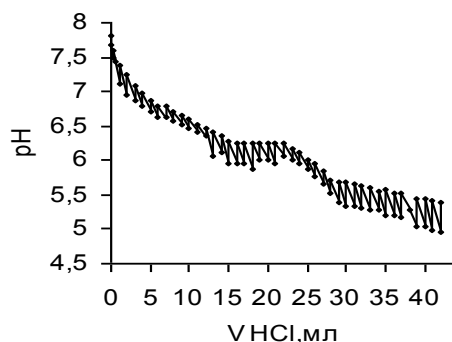


Рис. 3. Залежність рН суспензії продукту взаємодії $\text{Ca}_{18}\text{H}_{35}\text{COONa}$ з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ від об'єму V розчину 0,01 N HCl (крива потенціометричного титрування)

Так, початкова величина рН суспензії продукту, утвореного після здійснення процесу в ГДК, не перевищує значення 7,8. Це вказує на практично повну відсутність сильно лужних компонентів, зокрема, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і NaOH , тобто повне витрачання кальцію

гідроксиду на перебіг реакції (1). Особливістю кривої титрування є те, що вона має стрибкоподібний характер: при додаванні кожної наступної порції титранту спостерігається стрибкоподібне зменшення величини рН з наступним поступовим її зростанням до деякого сталою значення. Це означає, що в момент додавання розчину кислоти відбувається фіктивне перетитрування розчину. З часом протони Гідрогену дифундують в об'єм дисперсної частинки, де взаємодіють з продуктом – кальцію стеаратом, після чого значення рН поступово зростало до досягнення сталої величини. Тривалість встановлення стабільних значень рН зростала в міру збільшення кількості розчину HCl, витраченої на титрування. Так, наприкінці титрування час встановлення стабільних показів потенціалу зріс більше, ніж у два рази, порівняно із початком титрування, і становив 5 хв. Це пояснюється поступовим зменшенням вмісту кальцію стеарату в дисперсних частинках та зменшенням швидкості дифузії кислоти в об'єм твердих частинок.

Те, що отриманий в ГДК продукт – це, переважно, кальцію стеарат підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. Про це свідчать характерні для кальцію стеарату смуги поглинання з максимумами за 1580 і 1530 cm^{-1} . Розширення в цій ж області поглинання (1650-1510 cm^{-1}) зумовлене асиметричними валентними коливаннями іону COO^- , притаманне солям карбонових кислот, для яких також характерні піки в області 1480-1400 cm^{-1} .

У продукті, отриманому за механічного перемішування, в області частоти 1700 cm^{-1} виявлено смугу, притаманну групам $\text{C}=\text{O}$ карбонових кислот, які утворюються внаслідок гідролізу непрореагованого натрію стеарату за реакцією (2). Окрім того, пік поглинання карбонілу ($\text{C}=\text{O}$) в області 1720 cm^{-1} є слабо роздвоєним. Таке роздвоєння є характерним для сполук хелатної структури. Це можна пояснити наявністю в комплексах двох типів карбонілів: вільних та карбонілів, з якими координаційно зв'язані полівалентні іони металів, зокрема, Кальцію. Це підтверджує неповне заміщення іонів Натрію іонами Кальцію за умов механічного перемішування системи натрію стеарат-кальцію гідрокарбонат. І навпаки, відсутність такого рефлексу для продукту, отриманому в ГДК, означає практично повне (в межах чутливості методу) зміщення рівноваги реакції (1) праворуч.

5. Висновки

Застосування кавітаційних полів, створених у гідродинамічному кавітаторі дає змогу підвищити реакційну здатність малорозчинного неорганічного реагенту – кальцію гідроксиду і, як наслідок, збільшити ефективність очищення стічних вод від солей жирних кислот не менше, ніж на 40 %. Здійснення процесу очищення стічних вод в кавітаційних полях спричиняє інтенсивну флотацію продукту очищення стічних вод – кальцію стеарату.

Література

1. Ультразвуковое оборудование [Електронний ресурс] / ПКФ ООО „Сапфир”. – Режим доступу: <http://www.sapphire.ru/> – Загол. з екрану.

2. Хмелев, Н.Н. Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве [Текст] / В.Н. Хмелев, Г.В. Леонов, Р.В. Барсуков. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та. – 2007. – 400 с.
3. Кудимов, Ю.Н. Электроразрядные процессы в жидкости и кинетика экстрагирования биологически активных компонентов. Часть 1. Ударные волны и кавитация [Текст] / Ю.Н. Кудимов, В.Т. Казуб, Е.В. Голов // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2002. – Т. 8, №2. – С. 253-264.
4. Ивченко, В.М. Кавитационная технология [Текст] / В.М. Ивченко, В.А. Кулагин, А.Ф. Немчин; под ред. акад. Г.В. Логвиновича; – Красноярск: Изд-во КГУ, 1990. – 200 с.
5. Балабышко, А.М. Гидромеханическое диспергирование [Текст] / А.М. Балабышко, А.И. Зимин, В.П. Ружицкий. – М.: Наука, 1998. – 330 с.

Abstract

The article represents the results of the study of the interaction of fatty acids salts as components of wastewater with calcium hydroxide in the cavitation fields which were excited in the hydrodynamic cavitator of fluid type. The potentiometry method revealed that in the cavitation fields the fullness of usage of calcium hydroxide has been much higher than at the mechanical mixing of the reaction system. The method of infrared spectrographic analysis of the products of interaction of calcium hydroxide with sodium stearate at different hydrodynamic conditions confirmed almost complete conversion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the cavitation fields. The article analyses the system of interconnected physical and chemical processes during the interaction of calcium hydroxide with sodium stearate in the cavitation fields, and the cause-and-effect relations between them. The role of the cumulative effect, caused by the cavitation was noted in the intensification of the interaction between these reagents. The effect of flotation of the poorly soluble calcium stearate was revealed after the treatment of the reaction system in the hydrodynamic cavitator.

Keywords: cavitation, cavitator, calcium hydroxide, activation, fatty acids salts, stearate, potentiometry, flotation

У статті розглянуті відходи содового виробництва, способи переробки хлориду кальцію, застосування випарних апаратів при виробництві хлориду кальцію з відходів содового виробництва. Доводиться доцільність застосування багатокорпусної випарної установки з примусовою циркуляцією розчину при виробництві хлориду кальцію

Ключові слова: випарний апарат, примусова циркуляція, хлорид кальцію, відходи, сода

В статье рассмотрены отходы содового производства, способы переработки хлорида кальция, применение выпарных аппаратов при производстве хлорида кальция из отходов содового производства. Доказывается целесообразность применения многокорпусной выпарной установки с принудительной циркуляцией раствора при производстве хлорида кальция

Ключевые слова: выпарной апарат, принудительная циркуляция, хлорид кальция, отходы, сода

УДК 661.321

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫПАРНЫХ АППАРАТОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ ОТХОДОВ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Я. О. Магеря*

Контактный тел.: 093-419-77-79

E-mail: yano4ka_kp@mail.ru.

В. П. Михайличенко

Кандидат технических наук, доцент*

Контактный тел.: (057) 707-62-57

С. А. Гринь

Кандидат технических наук, доцент*

Контактный тел.: (057) 707-62-57

*Кафедра химической техники и

промышленной экологии

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

1. Введение

Безотходное или малоотходное производство – основная цель современной промышленности. Содовое

производство не является исключением. Сейчас себе трудно представить какую-нибудь отрасль, где бы не применялась сода или продукты из неё. Крупнейшими потребителями соды являются такие отрасли, как хи-