

Н.А. БЛИНКОВ, соискат., НТУ «ХПИ»,

А.Н. БУТЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

В.И. БУЛАВИН, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

В.В. РЕЗНИЧЕНКО, канд. техн. наук, асс., НТУ «ХПИ»,

О ТЕМПЕРАТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОДЫ ИЗ СЛАБОПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ТВЁРДЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

Статья содержит сравнительный анализ зависимости адсорбционной способности твёрдофазного адсорбента, который может связывать находящуюся в смеси со слабополярной жидкостью воду в виде кристаллогидрата, и температуры проведения обработки. Адсорбент при этом нерастворим в самой слабополярной жидкости, поглощение воды из смеси с которой производится. Установлено, что скорость поглощения воды в этом случае прямо зависит от растворимости этого адсорбента в чистой воде, поскольку появлению кристаллогидратов всегда предшествует образование перенасыщенного раствора, из которого начинается кристаллизация.

Ключевые слова: адсорбент, кристаллогидрат, вода, температура, скорость, диффузия

Введение. Кристаллогидраты являются кристаллическими веществами, содержащими химически связанную воду. Образование кристаллогидратов происходит потому, что более энергетически выгодным является взаимодействие катионов и анионов, входящих в их состав с молекулой воды, чем взаимное взаимодействие. При этом образование кристаллогидратов соединениями с ионным типом связи вызвано, как правило, взаимодействием катионов, входящих в состав адсорбента, с молекулами воды. [1]

Их появлению предшествует, в большинстве случаев, образование перенасыщенного раствора вещества в воде, после чего по мере нарастания концентрации растворённого вещества начинается создание новой кристаллической решётки.

Некоторые вещества способны образовывать кристаллогидраты не одного, а нескольких различных составов. Например, сульфат меди (II) и натрий гидроортофосфат могут образовывать последовательно кристаллогидраты трёх составов: $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [2]. В таком случае наиболее устойчивым является кристаллогидрат с наименьшим числом молекул воды, и он же

образуется самым первым, а разлагается при термической обработке кристаллогидрата самым последним. После формирования кристаллогидрата первого состава начинается уже образование кристаллогидрата с большим числом молекул воды. При этом всегда выделяется энергия, которая равняется энергии образования новых связей в кристалле и разрыве связи между катионом и анионом вещества, образующего кристаллогидрат. [3]

Теоретически скорость образования кристаллогидратов равна скорости образования центров кристаллизации. При контакте с водой соли, образующей кристаллогидрат, возникает новая кристаллическая решётка, однако это происходит не сразу, а спустя некоторое время после контакта безводной соли с водой. Известно, что кристаллогидраты могут образовывать соли, различные по своей растворимости в воде. Кроме того, при обезвоживании смеси двух жидкостей, одной из которых является вода, а другая – слабополярной жидкостью, растворению в которой соль практически не подвергается, довольно значительное время требуется на то, чтобы вследствие диффузионного движения молекулы воды, сконцентрированной у поверхности адсорбента, для последующего образования кристаллогидрата. [4] Следовательно, процесс обезвоживания твёрдофазным адсорбентом, образующим кристаллогидраты, требует анализа адсорбционной способности от значения температуры смеси, чтобы решить, при какой температуре твёрдый адсорбент будет быстрее обезвоживать, например, слабополярную жидкость.

Анализ литературных данных и постановка проблемы. Известно, что скорость образования кристаллогидратов весьма сильно зависит, как от температуры обезвоживаемой смеси, так и от индивидуальных свойств вещества образовывать кристаллогидраты конкретного состава [5].

Немаловажное влияние на процесс образования кристаллогидратов (а именно, на его скорость) также оказывает и способность вещества к гидролизу [6]. Так, процесс гидролиза значительно замедляет образование кристаллогидрата в связи с тем, что молекулы воды, взаимодействуя с адсорбентом, вызывают появление нежелательных побочных продуктов, в результате чего молекулы воды расходуются на побочные реакции, а не на реакцию образования кристаллогидратов [7].

После образования перенасыщенного раствора начинается процесс выпадения кристаллогидрата в осадок, ненасыщенный раствор же не будет сопровождаться образованием кристаллогидрата, поскольку не будет протекать

процесс кристаллизации. Известно, что с повышением температуры, как правило, растворимость веществ увеличивается, поэтому повышенная температура будет способствовать увеличению энергии движения молекул воды [8], а следовательно, требуется более высокая концентрация исходного адсорбента. Кроме того, при превышении некоторой температуры кристаллогидрат теряет часть либо всю воду, или же плавится в кристаллизационной воде. Понижение температуры способствует увеличению вязкости жидкости, что обеспечивает повышение гидратности равновесных с раствором кристаллогидратов [9].

Литературные данные свидетельствуют о том, что одним из наиболее значимых факторов, влияющих на образование кристаллогидратов, является также растворимость в воде солей, и чем больше соль растворима в воде, тем быстрее происходит и образование кристаллогидрата. Однако повышенная растворимость соответствует и тому, что для образования перенасыщенного раствора требуется и большая концентрация исходного адсорбента, поэтому неочевидно, какой фактор окажется более существенным [10].

Однако при обезвоживании смеси воды со слабополярной жидкостью, в которой исходный адсорбент нерастворим, но растворим в воде, общая его растворимость очень сильно падает, и способствует диффузии молекул воды в сторону адсорбента. Процесс этот будет протекать быстрее, если будут созданы благоприятные температурные условия для процессов кристаллизации.

Соответственно, установление влияния вышеперечисленных факторов по отдельности на процесс образования кристаллогидратов при обезвоживании смеси слабополярной жидкости и воды, в которой доля её относительно невелика, и является задачей настоящего исследования, а в особенности – температуры обработки.

Цели и задачи исследования. В связи с указанными выше проблемами, целью данной работы была установление влияния таких факторов – способность адсорбента, к гидролизу, к температуре проведения обезвоживания, а также количества молей воды, которое адсорбент способен поглотить на потенциальные результаты исследования. Важной задачей было также установка критериев подбора твердофазного адсорбента такого состава, которой бы при определённых температурных параметрах обеспечивал наиболее выгодные условия для обезвоживания слабополярной жидкости.

Экспериментальные данные и их обработка. В качестве обезвоживаемой слабополярной жидкости был выбран этиловый спирт. Этому способ-

ствовало то, что он малотоксичен, смешивается с водой в любых отношениях, а также широкая его применяемость в различных сферах – как альтернативное топливо, в медицине, пищевой промышленности.

При подборе твердофазных адсорбентов для обезвоживания этанола, требовалась существенная разница в температурных условиях проведения эксперимента, а также способность практически не подвергаться гидролизу и связывать одинаковое предельное число молей воды в кристаллогидрат. Для обезвоживания использовали водный раствор этилового спирта с объемной долей этанола – 50 % и, следовательно, воды также 50 %. В качестве адсорбента был выбран кальций сульфат, который способен предельно связывать 2 моль воды. Растворимость при 20 °С самого кальций сульфата крайне слабо зависит от температуры и составляет 0,2036 г/100 г воды при 20 °С, а при 100 °С снижается до 0,162 г/100 г воды, что практически нивелирует влияние этого параметра на протекание процесса. [11]

Для исследования брали 180 см³ смеси этанола с водой, содержание воды в которой составляло 90 см³, что соответствовало 5 моль воды, то есть с молярной концентрацией 27,8 моль/дм³. Для обезвоживания брали 408 г кальций сульфата, что соответствовало 3 моль адсорбента. Проводили два эксперимента, поддерживая постоянные температуры на уровне +20 °С и +10 °С для устранения возможного влияния энерговыделения на ход реакции. После начала обезвоживания проводили непрерывный анализ остаточного содержания воды в этаноле. Измерение объемной доли этилового спирта осуществляли путём вычитания объемной доли воды, которую, в свою очередь, измеряли с помощью кулонометрического титрования по методу Карла Фишера, позволяющему определить содержание воды практически любых концентраций.

Изменение объемной остаточной доли воды показывало состав образовавшегося кристаллогидрата, а так как с течением времени её значение изменялось – то это и указывало на последовательность процесса обезвоживания.

Результаты показали на прямую зависимость скорости обезвоживания слабополярной жидкости от температуры смеси. Так, снижение объемной доли воды с 50 до 10 % произошло у кальций сульфата при температуре обработки +20 °С произошло за 90 минут, при температуре в +10 °С для этого же потребовалось порядка 60 минут, что свидетельствовало о существенно большей скорости процесса обезвоживания. Зависимость объемной доли воды в смеси со слабополярной жидкостью при разных температуре показана

на рис. 1.

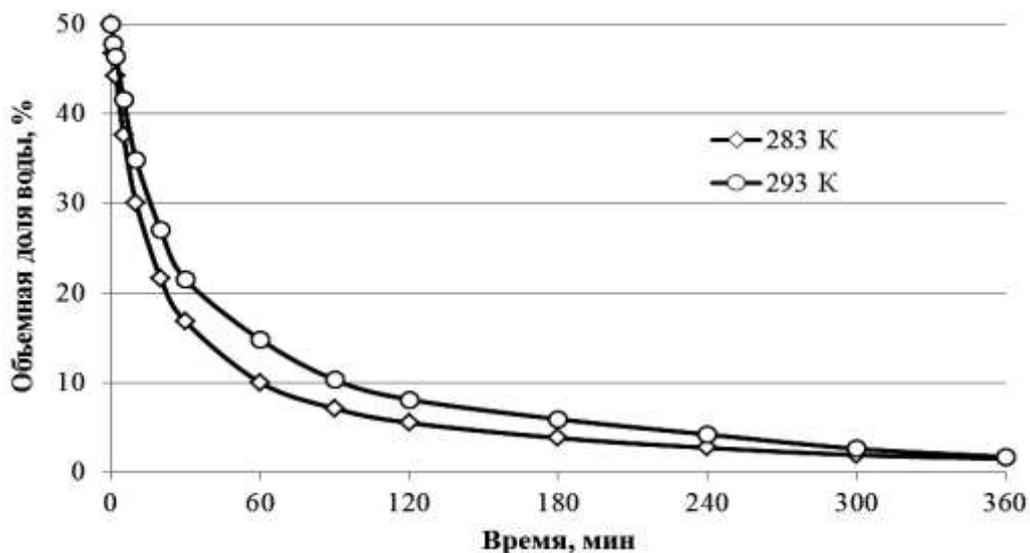


Рис. 1 – Зависимость объёмной доли воды (φ) от времени обработки (τ) адсорбентом CaSO_4 при температуре 283 и 293 К.

Математическая обработка полученных данных приводит к следующей зависимости:

$$\varphi(\text{H}_2\text{O}) = A + k \cdot e^{-x \cdot \tau} \quad (1)$$

где A – величина, зависящая от температуры проведения процесса, k – величина, зависящая от природы адсорбента, x – сродство адсорбента к воде.

С учётом полученных данных указанных зависимостей, можно представить зависимость $\varphi = f(\tau)$ при температуре 283 и 293 К в следующем виде:

$$\varphi(\text{H}_2\text{O}) = 7,5 + 44,5 \cdot e^{-0,043 \cdot \tau} \quad (2)$$

$$\varphi(\text{H}_2\text{O}) = 5,9 + 44,5 \cdot e^{-0,043 \cdot \tau} \quad (3)$$

Коэффициент корреляции для указанных уравнений составляет $R_1 = 0,995571$ и $R_2 = 0,994081$ соответственно.

С учётом того, что кальций сульфат является солью, которая образована сильной кислотой и сильным основанием, следовательно, он гидролизу не подвергается [12].

О том, что обезвоживание с помощью кальций сульфата при более низкой температуре происходит быстрее, чем при более высокой, также свиде-

тельность и разница констант значений скоростей реакций, а также разница энергий активации.

Так, реакция образования кристаллогидратов не является реакцией первого порядка, поскольку скорость не зависит линейно от накопления продуктов реакции, что подтверждается рисунками 1 и 2, а также анализом литературных источников. [13] Вычисления констант второго порядка показывает, что значение K_2 для кальций сульфата при температурах $+ 10\text{ }^\circ\text{C}$ и $+ 20\text{ }^\circ\text{C}$ составляют $8,7 \cdot 10^{-3}\text{ мин}^{-1}\text{ \%}^{-1}$ и $7,9 \cdot 10^{-4}\text{ мин}^{-1}\text{ \%}^{-1}$ соответственно.

Выводы.

Для обезвоживания слабополярных жидкостей следует использовать такие твердофазные адсорбенты, которые нерастворимы в самих жидкостях, но обязательно растворимы в воде, которую они адсорбируют с образованием кристаллогидратов. Также предпочтительно применение таких адсорбентов, которые бы и практически не подвергались гидролизу, в противном случае образование кристаллогидратов будет замедляться, кроме того, в слабополярную жидкость могут переходить нежелательные продукты гидролиза, например, кислоты или щёлочи, отрицательно влияющие на эксплуатационные характеристики двигателей.

При добавлении адсорбента в смесь воды со слабополярной жидкостью происходит концентрация молекул воды у слоя адсорбента, что приводит к образованию перенасыщенного раствора и образованию кристаллогидратов. При более низкой температуре эти процессы будут протекать быстрее, по целому ряду причин, среди которых основной вклад в процесс вносит сродство адсорбента к воде, а также то, что, поскольку образование кристаллогидратов является экзотермическим процессом, то понижение температуры способствует также ускорению образования кристаллогидратов. Следовательно, более быстрой и эффективной является обработка твердофазным адсорбентом при пониженной температуре с целью обезвоживания слабополярной жидкости.

Список литературы: 1. *Золотов Ю.А.* Золотой Фонд. Школьная энциклопедия. Химия / *Ю.А. Золотов* – М.: Дрофа, 2003. – 306 с. 2. *Никандров М.И.* Исследование кристаллизации одно- двух- и трёхзамещённых фосфатов натрия / *М.И. Никандров, И.С. Никандров, Ю.В. Краснов* // Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, 2010. – С. 249 – 254. 3. *Винокурина И.М.* Строение вещества. Химическая кинетика: учебное пособие / *И.М. Винокурина.* – Воронеж.: ГОУПВО «Воронежский Государственный технический университет», 2010. – 77 с. 4. *Хольнин А.И.* Химия и технология экстракции / *А.И. Хольнин* – М.:

Издательство РХТУ, 2001. – 542 с. **5.** Злотников Э.Г. Краткий справочник по химии / И.Г. Золотников. – С.-Пб.: Питер, 2012. – 144 с. **6.** Прокофьев М.А. Энциклопедический словарь юного химика / М.А. Прокофьев, Д.Н. Трифонов. – М.: Педагогика Пресс, 2004. – 142 с. **7.** Сыркин А.М. Гидролиз солей: учебно-методическое пособие к лабораторным работам / А.М. Сыркин. – Уфа: Издательство Уфимского государственного нефтяного университета, 2002. – 10 с. **8.** Третьяков Ю.М. Структура воды и теплофизические параметры / Ю.М. Третьяков. – М.: Институт компьютерных исследований, 2006 – 114 с. **9.** Огородников В.А. Вязкость и её роль в динамических процессах: монография / В.А. Огородников. – Саратов: ФГУП "РФЯЦ–ВНИИЭФ", 2012. – 238 с. **10.** Гурнев Н.В. Электрохимия. Растворы электролитов: учебное пособие по физической химии. / Н.В. Гурнев, И.Г. Зорина. – Волгоград: Политехник, 2002. – 45 с. **11.** Злотников Э.Г. Краткий справочник по химии / Э.Г. Злотников. – С.-Пб.: Питер, 2005. – 168 с. **12.** Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Химия, 2000 – 332 с. **13.** Єльцов С.В. Кінетика реакцій у розчинах: методичні рекомендації до лабораторних робіт з курсу «Нерівноважна термодинаміка та кінетика реакцій у розчинах» / С.В. Єльцов, К.В. Рощина. – Х.: ХНУ ім. Каразіна, 2013. – 11 с.

Referens: **1.** Zolotov Ju.A. Zolotoj Fond. Shkol'naja jenciklopedija. Himija / Ju.A. Zolotov. – Moscow: Drofa, 2003. – 306 s. **2.** Nikandrov M.I. Issledovanie kristallizacii odno- dvuh- i trjohzameshjhjonnjyh fosfatov natrija / M.I. Nikandrov, I.S. Nikandrov, Ju.V. Krasnov // Trudy NGTU im. R.E. Alekseeva. – Nizhnij Novgorod: Nizhegorodskij gosudarstvennyj tehničeskij universitet im. R.E. Alekseeva, 2010. – С. 249 – 254. **3.** Vinokurina I.M. Stroenie veshhestva. Himičeskaja kinetika: uchebnoe posobie / I.M. Vinokurina. – Voronezh.: GOUPVO «Voronezhskij Gosudarstvennyj Tehničeskij Universitet», 2010. – 77 s. **4.** Hol'nin A.I. Himija i tehnologija jekstrakcii / A.I. Hol'nin. – Moscow: Izdatel'stvo RHTU, 2001. – 542 s. **5.** Zlotnikov Je.G. Kratkij spravocnik po himii / I.G. Zolotnikov. – St.-Piterburg: Piter, 2012. – 144 s. **6.** Prokof'ev M.A. Jenciklopedičeskij slovar' junogo himika / M.A. Prokof'ev, D.N. Trifonov. – Moscow: Pedagogika Press, 2004. – 142 s. **7.** Syrkin A.M. Uchebno-metodičeskoe posobie k laboratornym rabotam po teme «gidroliz solej» / A.M. Syrkin. – Ufa: Izdatel'stvo Ufimskogo gosudarstvennogo neftjanogo universiteta, 2002 – 10 s. **8.** Tret'jakov Ju.M. Struktura vody i teplofizičeskie parametry / Ju.M. Tret'jakov. – Moscow: Institut komp'juternyh issledovanij, 2006. – 97 – 99 s. **9.** Ogorodnikov V.A. Vjazkost' i ejo rol' v dinamičeskijh processah: monografija / V.A. Ogorodnikov. – Sarov: FGUP "RFJaC–VNIIEF", 2012. – 238 s. **10.** Gurnev N.V. Jelektrohimija. Rastvory jelektrolitov: uchebnoe posobie po fizičeskoj himii / N.V. Gurnev, I.G. Zorina. – Volgograd: Politehnik, 2002. – 45 s. **11.** Zlotnikov Je.G. Kratkij spravocnik po himii / Je.G. Zlotnikov. – St.-Piterburg: Piter, 2005 – 168 s. **12.** Lidin R.A. Himičeskie svojstva neorganičeskijh veshhestv / R.A. Lidin, V.A. Molochko, L.L. Andreeva. – Moscow: Himija, 2000 – 332 s. **13.** Yel'tsov S.V. Kinetyka reaktsij u rozchynakh: metodyčnijh rekomendatsij do laboratornykh robit z kursu «Nerivnovazhna termodinamika ta kinetyka reaktsij u rozchynakh» / S.V. Yel'tsov, K.V. Roshchyna. – Kharkov : KhNU im. Karazina, 2013 – 11 s.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 15.06.2014.

УДК 661.811

О температурных особенностях извлечения воды из слабополярных жидкостей твёрдыми адсорбентами / Н.А. БЛИНКОВ, А.Н. БУТЕНКО, В.И. БУЛАВИН, В.В. РЕЗНИЧЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 3 – 10. – Бібліогр.: 13 назв. – ISSN 2079-0821.

Стаття містить порівняльний аналіз залежності адсорбційної здатності твердофазного адсорбенту, який здатний зв'язувати воду, що знаходиться в суміші зі слабополярною рідиною, у вигляді крис-

ISSN2079-0821. Вісник НТУ «ХПІ». 2014. № 52 (1094) 9

талогидрата, і температури проведення його обробки. Адсорбент при цьому не розчиняється в самій слабополярній рідині, поглинання води з суміші з якою проводиться. Установлено, що швидкість поглинання води в такому випадку прямо залежить від температури проведення обробки, оскільки появі кристалогидратів завжди передують утворення перенасиченого розчину, з якого починається кристалізація.

Ключові слова: адсорбент, кристалогідрат, вода, температура, швидкість, дифузія.

UDC 661.811

About temperature features of extracting water from the solid adsorbent from low-polar liquids / N.A. BLINKOV, A. N. BUTENKO, V.I. BULAVIN, V.V. REZNITCHENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 3 – 10. – Bibliogr.: 13 names. – ISSN 2079-0821.

This article contains a comparative analysis of the dependence of the adsorption capacity of solid adsorbent which can bind in a mixture with a weakly polar liquid water in the form of crystalline and temperature of treatment. The adsorbent thus insoluble in most weakly polar liquid, the water absorption of the mixture which is produced. Found that the rate of water absorption in this case is directly related to the solubility of the adsorbent in pure water, as the appearance of crystal hydrates is always preceded by the formation of a supersaturated solution from which crystallization starts.

Keywords: adsorbent, crystalline, water, temperature, speed, diffusion.

УДК 622.7

Л.Ж. ГОРОБЕЦ, д-р техн. наук, проф., ВУЗ «НГУ», Днепропетровск,
Н.С. ПРЯДКО, канд. техн. наук, ст. научн. сотр., ИТМ НАНУ и ГКАУ,
Днепропетровск
К.А. ЛЕВЧЕНКО, канд. техн. наук, доц., ВУЗ «НГУ», Днепропетровск,
Т.Ю. МАШКОВА, инж., ВУЗ «НГУ», Днепропетровск,
И.В. ВЕРХОРОБИНА, инж., ИГТМ НАНУ, Днепропетровск

ВОЗМОЖНОСТИ АКУСТИЧЕСКОГО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИИ ЧАСТИЦ ПРИ СТРУЙНОМ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ

Приведены результаты исследования связей гранулометрического состава измельченных частиц с технологическими и акустическими показателями струйной мельницы. Показана возможность прогнозирования среднего размера частиц по максимальной амплитуде акустических сигналов при транспортировании или струйном измельчении.

Ключевые слова: измельчение, гранулометрия, технологические показатели, акустические параметры.

Метод акустической эмиссии (АЭ) успешно используется при изучении физических процессов трещинообразования и разрушения. Акустическое из-