

термодинамічні характеристики сірководню як активності, коефіцієнти активності, надлишкові енергії Гіббса та диференціальні молярні теплоти розчинення.

Ключові слова: розчинність, сірководень, нонан, підвищений тиск, активність, молярна теплота розчинення

V.G. Matvienko, L.S.Nifantova, E.V. Kukovinets, V.P.Kalinichenko SOLUBILITY OF HYDROGEN SULFIDE IN NONANE AT ELEVATED PRESSURES

With the help of synthetic method using a constant-volume cell with membrane transducer solubility of hydrogen sulfide in nonane at temperatures of 273 - 323 K in the whole composition range of the liquid phase has been determined. With increasing temperature, the convex solubility isotherms transform into concave ones. Composition of the equilibrium vapor in the assumption that the vapor phase obeys the equation of state with the second virial coefficient has been calculated. The data obtained allowed to calculate thermodynamic characteristics of hydrogen sulfide in solution: activity, activity coefficients, excess Gibbs energy, differential molar heat of solution. Activity coefficients decrease with the increase of temperature and hydrogen sulfide concentration in the solution. Differential molar heat of solution of hydrogen sulfide increases with the increase of mole fraction of hydrogen sulfide in the liquid phase and temperature. For an infinitely dilute solution, the heat of solution is independent of temperature and is about - 18 kJ / mol.

Key words: solubility, hydrogen sulfide, nonane, elevated pressure, activity, molar heat of solution.

Матвиенко Виктор Григорьевич – канд. хим. наук, доцент, профессор кафедры физической и органической химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: matvienko-1945@mail.ru

Нифантова Лариса Сергеевна – канд. хим. наук, ассистент кафедры физической и органической химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина.

Куковинец Елена Владимировна – канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры физической и органической химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина.

Калиниченко Виктор Петрович – канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры физической и органической химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина.

УДК 661.42:678.7

А.І. Посторонко, канд. техн. наук, доцент, **О.П. Ледєньова** (Навчально-науковий професійно-педагогічний інститут Української інженерно-педагогічної академії, м. Слов'янськ)

ВИКОРИСТАННЯ СОЛЕЙ ЧЕТВЕРТИННИХ АМОНІЄВИХ ОСНОВ В ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦІЮ

Представлені результати досліджень по вивченню впливу солей четвертинних амонієвих основ на швидкість розподілу дистилюваної суспензії у содовому виробництві при одержанні хлористого кальцію. Результати досліджень показали, що ряд солей можна рекомендувати для впровадження у виробництво з метою удосконалення технології виробництва хлористого кальцію.

Ключові слова: швидкість розподілу, дистилювана суспензія, солі четвертинних амонієвих основ, хлористий кальцій.

При одержанні хлористого кальцію з відходів виробництва кальцинованої соди лімітуючою стадією процесу є розподіл дистилюваної суспензії, що

складається з хлористого кальцію, хлористого натрію, сірчаноокислого кальцію, гідроксиду кальцію, піску і т.д.

Метою дослідження є вивчення прискорення процесів розподілу дистилерної суспензії у виробництві рідкого хлористого кальцію з використанням солей четвертинних амонієвих основ, які широко використовуються для прискорення розподілу різних виробничих процесів [1, 2].

При одержанні рідкого хлористого кальцію з дистилерної суспензії процес розподілу твердої і рідкої фаз відрізняється великою трудомісткістю і високою вартістю через наявність у суспензії дрібнодисперсних часток, що повільно відстоюються і фільтруються. У зв'язку з цим інтенсифікація процесів розподілу набуває істотного значення.

У роботі [3] описані ряд синтетичних флокулянтів і поверхнево-активних речовин, що використовувалися для прискорення розподілу виробничих суспензій. Однак, незважаючи на свою ефективність, вони не одержали широкого практичного застосування через їх недостатню дослідженість і високу вартість.

Нами для прискорення процесів розподілу дистилерної суспензії використана більша кількість солей четвертинних амонієвих основ (табл. 1).

Досліди проводили в лабораторних умовах таким чином: 250 мл дистилерної суспензії вносили в реакційну колбу, куди попередньо була введена добавка солі, вміст колби перемішували протягом 10 хв. при температурах 25 і 90 °С. Після перемішування вміст колби виливали в циліндр ємністю 250 мл, оснащений міліметровою шкалою і спостерігали розподіл суспензії. Через визначені проміжки часу фіксували положення межі розподілу фаз. За результатами розрахунків визначали висоту прозорого шару і ступінь відстоювання для кожного даного моменту. На основі седиментаційних кривих розраховували середні швидкості освітлення за весь період розподілу. У роботі використовували солі ЧАО з концентрацією 0,005- 0,05%, мас.

Таблиця 1. Солі, які були використані при дослідженнях

№ п/п	Найменування солей четвертинних амонієвих основ	Скорочена назва	Мол. маса, г/моль
1.	Гексадецилпіридиній хлорид	ГДПХ	339,99
2.	Децилацетатпіридиній хлорид	ДАПХ	313,87
3.	Диметилбензилфеніламоній хлорид	ДБФАХ	244,77
4.	Додецилацетатпіридиній хлорид	ДДАПХ	341,93
5.	Додецилметилбіс(триоксіетилен)амоній хлорид	ДМБАХ	335,10
6.	Метилацетатпіридиній хлорид	МАПХ	155,63
7.	Октилацетатпіридиній хлорид	ОАПХ	285,82
8.	Тетрадеканамідопропілдиметилбензиламоній хлорид	ТДДБАХ	453,16
9.	Тридецилацетаттриметиламоній хлорид	ТДАМАХ	335,96
10.	Тридецилацетаттрибутиламоній хлорид	ТДАБАХ	462,21
11.	Тридецилацетаттриетиламоній хлорид	ТДАЕАХ	378,04
12.	Ундецилацетатпіридиній хлорид	УДАПХ	327,30
13.	Феноксіетилдиметилдодециламоній бромід	ФЕДАБ	414,47
14.	Цетилацетатпіридиній хлорид	ЦАПХ	400,06

Результати досліджень представлені в табл. 2-5 з яких видно, що найкращим флокулювальними реагентами для зазначеної суспензії є ТДАБАХ, ТДДБАХ та ФЕДБАХ.

Таблиця 2. Вплив солей ЧАО на розподіл дистилерної суспензії (концентрація добавки 0,005%, мас.)

Назва солі	Швидкість розподілу суспензії, м/год			Величина збільшення відстоювання разів	
	без реагенту	25 °С	90 °С	25 °С	90 °С
ТДАБАХ	0,28	0,64	0,72	1,80	2,60
ТДДБАХ	0,28	0,60	0,68	1,72	2,49
ФЕДБАХ	0,28	0,56	0,66	1,66	2,35
ЦАПХ	0,28	0,54	0,66	1,64	2,35
ТДАЕАХ	0,28	0,48	0,68	1,58	2,20

Таблиця 3. Швидкість розподілу дистилерної суспензії при 90°С за наявності ТДАБАХ, м³/год

Час відстоювання суспензії, хвилини	Без добавок	Концентрація добавок, % мас.				
		0,001	0,002	0,005	0,008	0,01
5	6,0	10,5	11,8	20,4	22,2	19,8
10	6,0	12,4	11,8	24,6	24,0	21,4
15	6,0	12,6	12,8	24,8	26,0	21,6
20	6,2	12,8	12,8	26,2	26,8	24,4
25	6,2	12,8	14,4	28,2	28,4	26,4
30	6,2	12,8	14,4	28,8	28,8	26,4

Попередніми дослідженнями було встановлено, що швидкість розподілу суспензії без добавок при 25 °С складає 0,28 м³/год, а при 90 °С - 0,40 м³/год. Велике значення для коагуляції суспензії має концентрація добавки, зі збільшенням якої вище оптимальних відбувається стабілізація суміші і швидкість розподілу сповільнюється.

Відзначено, що седиментація зростає зі збільшенням концентрації солі ЧАО і максимальна величина досягається при концентрації 0,005 - 0,008 %, мас. При цьому відбувається бурхлива флокуляція з дуже швидким освітленням суспензії. Явище швидкої флокуляції пояснюється утворенням великих, не пов'язаних між собою, агрегатів з високою швидкістю седиментації. Слід зазначити високу поділяючу здатність добавок у перші хвилини відстоювання.

Великі концентрації флокулянта погіршують флокуляцію часток. Відбувається це тому, що надлишкова кількість поліелектроліту обволікає частки дисперсної фази суспензії, утворюючи захисний шар, що перешкоджає їх коагуляції.

Велике значення має прозорість освітленої дистилерної рідини, так як вона надходить на випарювання у вакуум-випарні апарати і надлишкові кількості твердих часток (мутність) у освітленій частині призводять до засмічення поверхонь обігрівального апарату, знижуючи його продуктивність. Про мутність судили по величині оптичної густини розчину, яку вимірювали за допомогою ФЕК-56. Результати досліджень представлені в табл. 3, які свідчать, що концентрація ТДАБАХ при концентрації його 0,005 - 0,01 %, мас. є найкращою.

Таблиця 4. Залежність мутності освітленої дистилерної рідини від дози добавки, %, мас.

Концентрація добавки	Густина		
	ФЕДБАХ	ТДБАХ	ТДАБАХ
0,001	2,6	2,2	1,6
0,002	2,6	2,2	1,50
0,003	2,8	2,0	1,4
0,004	2,8	1,8	1,2
0,005	1,8	0,8	0,4
0,008	1,4	0,7	0,2
0,01	1,2	0,4	0,2

Цікаво було перевірити фільтрацію дистилерної суспензії з додаванням солей ЧАО. Досліди з фільтрації проводили таким чином. При 90 °С в суспензію додавали певні концентрації солі ЧАО, перемішували 2-3 хв. і фільтрували на воронці Бюхнера. За закінченням фільтрації судили за появою тріщин на поверхні осаду. Вологість коливалася в межах 40-50 %. Питому продуктивність фільтрації за розчином розраховували за формулою:

$$Q = \frac{V}{F \cdot \tau},$$

де Q – питома продуктивність, м³/м²·год; V – об'єм фільтрату, м³; F – поверхня фільтрату, м²; τ – час фільтрації.

Результати досліджень представлені в табл. 5

Таблиця 5. Вплив витрат солей ЧАО на швидкість фільтрації суспензії при 90°С

Добавка солі	Питома продуктивність фільтру за розчином у м ³ /м ² ·год при витраті добавки (% мас.)			
	0,002	0,005	0,008	0,01
ТДАБАХ	4,4	5,8	5,6	4,8
ТДДБАХ	3,2	4,8	5,2	3,6
ФЕДБАХ	4,2	5,2	5,4	3,2

Результати дослідів підтвердили правильність вибору оптимальної концентрації добавки ТДАБАХ, ТДДБАХ, ФЕДБАХ. Отже, застосування водорозчинних солей ЧАО можна рекомендувати для впровадження у виробництво.

Наведена можливість прискорення розподілу дистилерної суспензії при отриманні хлористого кальцію з відходів содового виробництва з використанням солей четвертинних амонієвих солей. Найкращим з коагулянтів є ТДАБАХ, при використанні якого швидкість відстоювання перевищує всі досліджені солі.

Список використаної літератури

1. Ривный В.С. Разделение дистиллерной суспензии в присутствии добавок поверхностно-активных веществ / В.С. Ривный, А.И. Посторонко, Г.С. Чаус // Вопросы химии и химической технологии. — Харьков: Высшая школа, 1976. — Вып. 45. — С. 91–93.

2. Посторонко А.І. Використання водорозчинних поліелектролітів для розподілу дистилерної суспензії содового виробництва / А.І. Посторонко, В.Ф. Гайворонський. // Вісник Слов'янського педагогічного університету. — 2006. — Вип. 2. — С. 59–63.

3. Взаимодействие полиэлектролитов с дисперсными системами. — Ташкент.: Фан, 1970. — 125 с.

Надійшла до редколегії 02.10.2012.

А.И. Посторонко, О.П. Леденёва ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЛЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ

Представлены результаты исследований по изучению влияния солей четвертичных аммониевых оснований на скорость распределения дистиллерной суспензии в содовом производстве при получении хлористого кальция. Результаты исследований показали, что ряд солей можно рекомендовать для внедрения в производство с целью усовершенствования технологии производства хлористого кальция.

Ключевые слова: скорость распределения, дистиллерная суспензия, соли четвертичных аммониевых основ, хлористый кальций.

A.I. Postoronko, O.P. Ledeneva THE USE OF SALTS OF QUATERNARY AMMONIUM BASES IN THE PRODUCTION TECHNOLOGY OF CALCIUM CHLORIDE

During receiving of calcium chloride from waste soda ash rate-limiting step of the process is to separate distiller suspension consisting of calcium chloride, sodium chloride, calcium sulfate, calcium hydroxide, sand, etc.

The aim of research is to study the precipitation of separation processes distiller suspension in production of liquid calcium chloride with quaternary ammonium salts, which are widely used to speed up the separation of different production processes.

During receiving of liquid calcium chloride to a suspension of distilled process of separating the solid and liquid phases is distinguished by high complexity and high cost due to the suspension of fine particles, which are slowly upheld and filtered. Therefore, intensification of distribution becomes essential.

The results of studies on the use of salts of quaternary ammonium bases in the separation rate distiller suspension.

Research has shown that the rate of separation of the suspension without additives at 25 °C is 0.28 m³, and at 90 °C - 0.40 m³. Great value for coagulation suspension has additive concentration, with the increase which is higher than the best is a stabilization of the mixture and separation rate slows.

Noted that sedimentation increases with the salt concentration and the maximum value is reached at a concentration of 0.005 - 0.008%, wt. In this case, there is a rapid flocculation with a very fast light suspension. Rapid flocculation phenomenon explained by the formation of large, unrelated units with high rates of sedimentation. It should be noted the high separating capacity additions in the first minutes of settling.

The possibility of accelerating the separation distiller suspension when receiving calcium chloride from waste soda production using salts of quaternary ammonium salts. The best of the coagulant is tridecylacetatetributylamony chloride, eliminating the settling velocity exceeds all studied salt.

Keywords: velocity distribution, distiller suspension, salts of quaternary ammonium bases, calcium chloride.

Посторонко Анатолий Иванович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химических и пищевых технологий, Учебно-научный профессионально-педагогический институт Украинской инженерно-педагогической академии, г.Славянск, Украина, e-mail: slavuiipa@mail.ru.

Леденёва Оксана Петровна – старший преподаватель, Учебно-научный профессионально-педагогический институт Украинской инженерно-педагогической академии, г.Славянск, Украина.