

НЕПРЕРЫВНЫЙ РЕЖИМ БЕСПЕННОГО ПУЗЫРЬКОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРУПНЫХ ПУЗЫРЕЙ ГАЗА

Behavior of potassium palmitate and stearate in conditions of foamless bubble separation process using large gas bubbles is studied in batch and continuous modes. Applicability of the process to industrial wastewater purification from various environmental pollutants is discussed.

В условиях современной экологической обстановки и истощения сырьевых запасов чрезвычайно остро стоит вопрос полноты очистки промышленных стоков и извлечения ценных компонентов из сильно разбавленных растворов. Поэтому особую важность приобретают методы разделения и концентрирования растворов, пригодные для обработки их больших объемов.

Способы дистилляции и обратного осмоса неселективны и энергозатратны, осаждение дает конечную степень очистки и приводит к загрязнению осадителем, жидкостная экстракция из-за растворимости и брызгоуноса органической фазы неэкономична и ведет к дополнительному загрязнению стоков, сорбция чувствительна к взвесям и требует применения достаточно дорогих сорбентов с ограниченной регенерируемостью.

Эти недостатки отсутствуют при адсорбции на поверхности раствор - воздух [1-3], которая применяется при вспенивании растворов пенообразующих поверхностно-активных веществ (ПАВ). Одновременно удаляются ионы, образующие с ПАВ ионные пары, белки, которые благодаря небольшим, но многочисленным гидрофобным радикалам сильно сорбируются в пене. Но метод применим только к пенящимся растворам.

Для непенящихся растворов может быть использован метод пузырькового фракционирования [4]. При этом сквозь колонку с раствором пропускается слабый поток однородных мелких пузырей газа (рис. 1 а). Попытка увеличить производительность приводит к формированию смещенного к стенке потока жидкости с пузырями и нисходящего с другого края ее потока (рис. 1 б). Это сводит до минимума степень разделения.

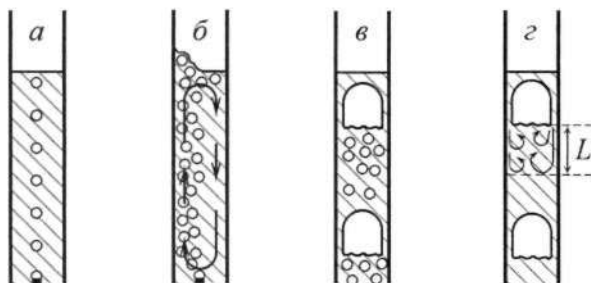


Рис. 1. Режимы пузырькового разделения

Автором был предложен способ устранения продольного перемешивания при разбиении столба жидкости крупными пузырями газа, полностью перекрывающими сечение колонки. Можно использовать смесь мелких пузырей, обеспечивающих большую поверхность, с устраняющими перемешивание крупными (рис. 1 в). Этот режим наиболее эффективен, но зависит от слипания (соединения пузырей без прорыва пленки) и слияния пузырей в потоке, что, в свою очередь, связано с составом раствора. Такой режим удобен для аналитического преконцентрирования [5].

Использование только крупных пузырей (рис. 1 г) не так эффективно, но в меньшей степени зависит от состава раствора. Скорость всплытия полностью перекрывающих сечение колонки пузырей постоянна и не зависит от их высоты. Пузыри без слипаний и слияний поднимаются до самого верха. При диаметре колонки 7-11 мм за каждым всплывающим пузырем образуется зона вихревого перемешивания конечной длины с четкой границей (см. рис. 1 г). Простой характер перемешивания позволил создать математическую модель процесса [6]. Для расчета необходимо знать размеры колонки и пузы-

рей, концентрацию и расход растворов, уравнение изотермы адсорбции и длину зоны перемешивания, которая составила 15,6 мм [6] для колонки диаметром 8,3 мм при заполнении ее воздухом на 16 % и средней площади поверхности одного пузыря 3,7 см².

В настоящей работе независимым методом была измерена адсорбция пальмитата и стеарата калия на границе раздела раствор - газ. Полученные результаты использовались для моделирования разделения данных ПАВ в периодическом режиме. Также была изучена непрерывная очистка искусственно приготовленных растворов ПАВ при постоянном расходе очищенного раствора.

Изотермы адсорбции пальмитата и стеарата калия

Исследуемые растворы готовились растворением навесок твердых жирных кислот в фоновом 0,01 н растворе КОН и разбавлением полученных растворов фоновым для исключения явлений, связанных с гидролизом. Так как растворы высших жирных кислот очень чувствительны к солям кальция, использовались свежеприготовленные на трижды дистиллированной воде растворы. Использованные препараты пальмитиновой и стеариновой кислот перекристаллизовывались из спирта, имели соответствующие данным литературы температуры плавления и были хроматографически чисты (>99,9 %).

Моделирование процесса пузырькового разделения [6] осуществлялось в соответствии с уравнением изотермы адсорбции, определявшейся по разнице между концентрациями растворов, полученных при разрушении пенных пленок (для непенящихся растворов, как в [7], или пены, как в [8]) с контролируемой поверхностью, и из которого эти пенные пленки или пена формировались.

На основании результатов (табл. 1) по экспериментальным точкам были подобраны константы уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра для пальмитата калия на фоне 0,01 н КОН:

$$\Gamma = 3,97 \cdot 10^{-6} \cdot C / (0,0218 + C), \quad (1)$$

где Γ -адсорбция (моль/м²), C -концентрация (моль/м³); для стеарата калия:

$$\Gamma = 6,89 \cdot 10^{-6} \cdot C / (0,0065 + C). \quad (2)$$

Уравнение Ленгмюра не совсем хорошо описывает зависимость адсорбции ионогенных ПАВ от концентрации [8], однако является весьма простым выражением, и поэтому его удобно использовать при моделировании [6]. Рассчитанные по этим уравнениям величины адсорбции приведены в табл. 1.

Периодический режим

Система представлена на рис. 2 а (без соблюдения пропорций). Использованы стеклянные колонки, внутренний диаметр которых 8,3 мм, а высота между верхним и нижним отводными патрубками (7) объемом менее 0,2 см³ со-

Таблица 1

Зависимость адсорбции изучаемых веществ на границе раздела раствор - воздух от концентрации раствора на фоне 0,01 н КОН при 20 °С

Концентрация, моль/м ³	Адсорбция пальмитат-ионов, мкмоль/м ²		Адсорбция стеарат-ионов, мкмоль/м ²	
	эксперимент	расчет по (1)	эксперимент	расчет по (2)
0,005	—	—	3,0	3,0
0,01	1,3	1,2	3,5	4,2
0,02	1,7	1,9	5,2	5,2
0,05	2,5	2,8	6,4	6,1
0,1	2,9	3,3	—	—
0,2	3,1	3,6	—	—
0,3	3,7	3,7	—	—
0,5	4,2	3,8	—	—
0,7	5,4	3,9	—	—
1	6,1	3,9	—	—

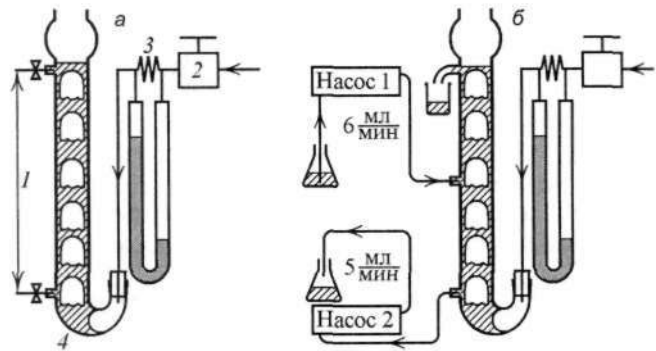


Рис. 2. Аппаратура для лабораторного беспенного пузырькового фракционирования:
а - периодический и б- непрерывный режимы

Таблица 2

Результаты пузырькового разделения растворов пальмитата и стеарата калия
в периодическом режиме

Показатели	Пальмитат калия				Стеарат калия
C , моль/м ³	0,18	0,018	0,018	0,018	0,01
Длина колонки, м	1,815	1,815	0,91	0,45	0,45
$C_{\text{верх}}$, моль/м ³ (эксперимент)	0,43	0,09	0,06	0,04	0,045
$C_{\text{верх}}$, моль/м ³ (расчет)	0,368	0,098	0,06	0,037	0,037
$C_{\text{низ}}$, моль/м ³ (эксперимент)	0,017	<0,00005	0,00043	0,0065	<0,00002
$C_{\text{низ}}$, моль/м ³ (расчет)	0,0234	$3,0 \cdot 10^{-7}$	0,00037	0,006	$4,57 \cdot 10^{-8}$
$C_{\text{верх}}/C_{\text{низ}}$ (эксперимент)	25,3	>1800	140	6,15	>2250
$C_{\text{верх}}/C_{\text{низ}}$ (расчет)	16	320 000	162	6,17	870 000

ставляет 1,82; 0,91 и 0,45 м. Поток газа от компрессора в систему подается через игольчатый кран (2) и расходомер (3). Воздух до крана пропускается через две склянки Дрекселя с 20 % и 0,1 н КОН (на рисунке не показаны). Пузыри образуются в нижнем перегибе (4) колонки.

Колонка заполняется исследуемым раствором при закрытых отводных патрубках и минимально открытом кране (2) до определенного уровня, отмечаемого при полном вытеснении раствора воздухом из загнутой части колонки (4). Степень заполнения колонки раствором 84 % (доля воздуха в колонке 16 %), т. е. воспроизводятся условия, при которых ранее оценивалась длина зоны перемешивания. Затем устанавливается расход воздуха, обеспечивающий подъем уровня раствора немного выше верхнего патрубка. Подъем уровня обусловлен наличием пузырей воздуха, занимающих часть объема колонки. После пропускания определенного объема воздуха отбирается 4 мл пробы раствора через верхний патрубок (при необходимости кратковременно увеличивается расход воздуха) и 15 мл - через нижний (отбрасываются первые 0,2 мл «мертвого» объема). Для длины колонки 0,45 м снизу отбирали только 8 мл. Отобранные порции упаривались насухо и анализировались газохроматографически с дериватизацией до метиловых эфиров [9]; конечная порция доводилась до 30-100 мкл для увеличения чувствительности. Чтобы убедиться в достижении стационарного состояния, эксперимент повторяется при утроенном времени пропускания воздуха (табл. 2). Результаты моделирования также занесены в табл. 2. Подробное описание математической модели приведено в [6].

Как видно, сходимость экспериментальных результатов с рассчитанными на основе математической модели очень хорошая. В случае концентрации пальмитата калия 0,18 моль/м³ степень разделения (отношение concentra-

ций вверх и вниз колонки, $C_{\text{верх}}/C_{\text{низ}}$) несколько выше предсказанной, что объясняется, по-видимому, дополнительным концентрированием за счет некоторого пенообразования в верхней части колонки. При более низкой концентрации пальмитата калия ($0,018$ моль/м³) степень разделения резко возрастает, а концентрация в нижней части колонки становится ниже предела обнаружения. С уменьшением длины колонки степень разделения, что очевидно, снижается. Для стеарата калия более длинный гидрофобный радикал обеспечивает эффективное концентрирование даже при короткой колонке.

Непрерывный режим

Используемый аппарат показан на рис. 2 б. Внутренний диаметр колонки составляет $8,3$ мм, расстояние между верхним и нижним патрубками - $1,82$ м. Исходный раствор непрерывно подается насосом через средний патрубок точно по середине колонки. Очищенный раствор также непрерывно отводится через нижний патрубок, сконцентрированная порция - самотеком через верхний.

Была проведена серия опытов с постоянным расходом 5 мл/мин очищенного (насос 2) и 6 мл/мин исходного растворов и переменной концентрацией исходного раствора при изменяющемся расходе воздуха. Измерив длину пузыря и зная расход воздуха, можно рассчитать площадь поверхности всех пузырей, проходящих за единицу времени через сечение аппарата s (в м²/мин). Результаты приведены на рис. 3.

При отсутствии тока воздуха концентрации очищенного и исходного растворов равны. При увеличении расхода воздуха концентрация очищенного раствора линейно снижается до величины, близкой к нулю. По положению точек излома графиков на рис. 3 легко определить величину адсорбции при концентрации исходного раствора:

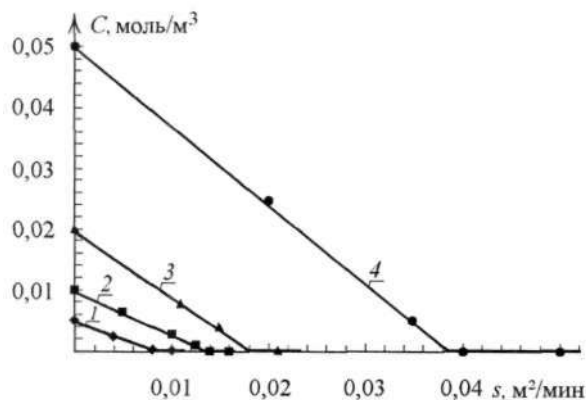


Рис. 3. Зависимость концентрации очищенного раствора при постоянном расходе 5 мл/мин от площади поверхности пузырей. Концентрации исходных растворов стеарата калия: 1 - $0,005$; 2 - $0,01$; 3 - $0,02$; 4 - $0,05$ моль/м³ на фоне $0,01$ н КОН; отношение расходов сконцентрированного и очищенного растворов $1:5$

где s - площадь поверхности пузырей (м²/мин) в точке излома, V - расход очищенного раствора (м³/мин) в этой точке.

Данная формула получается при адаптации формул расчета минимального необходимого количества экстрагента (при противоточной жидкость-жидкостной экстракции) [10] для случая адсорбции. Данная формула действует в случаях линейных и выпуклых (при построении в координатах $\Gamma = f(C)$) изотерм адсорбции. Построенные в этих координатах по данным табл. 1 графики изотерм имеют обычный выпуклый вид.

Отличие измеренных подобным способом величин Γ от приведенных в табл. 1 находится в пределах 10% . Таким образом, пузырьковое разделение можно эффективно использовать как метод изучения адсорбционных равновесий на границе раздела жидкость - газ.

Аналогичные результаты были получены в случае растворов пальмитата калия. Подобные эксперименты можно проводить при фиксированном расходе воздуха и переменном расходе очищенного раствора.

Результаты и их обсуждение

Очистка от солей высших жирных кислот, конечно, сама по себе малоактуальна, так как данные соединения нетоксичны и существуют в реальных стоках в виде нерастворимых осадков с ионами кальция. Однако изучение нового процесса лучше всего начинать именно со сравнительно простых химических чистых соединений. Настоящая работа показывает высокую эффективность пузырькового разделения с использованием крупных пузырей газа.

Известно [11], что в соответствии с тем или иным механизмом (адсорбция за счет собственной гидрофобности или образования комплексов с гидрофобными соединениями) у поверхности раздела жидкость-газ концентрируются загрязнения практически всех видов. Тяжелые металлы, например, в реальных стоках находятся в виде поверхностно-активных комплексов с белками. Так как предлагаемый метод не требует дополнительных затрат энергии и реактивов при совмещении с аэрацией, используемой в традиционных схемах очистки стоков, можно высказать предположение о его промышленной применимости. Задача равномерного распределения потоков жидкости и газа по тысячам трубок промышленного аппарата вполне решается традиционными методами.

1. Русанов А.И., Левичев С.А., Жаров В.Т. Поверхностное разделение веществ. Л., 1981.
2. Caballero M., Cela R., J.-A. Perez Bustamante // Talanta. 1990. Vol. 37. № 3. P. 275.
3. Sebba F. // Nature. 1959. Vol. 184. № 4692. P. 1062.
4. Dorman B. D., Lemlich R. // Nature. 1965. Vol. 207. №4993. P. 145.
5. Седнев К.В., Цыганов А.Р. // Сахаровские чтения 2001 года: экологические проблемы XXI века: Материалы междунар. конф., Минск, 21-22 мая 2001 г. Мн., 2001. С. 102.
6. Седнев К. В., Цыганов А. Р. // Коллоид, журн. 2001. Т. 63. №3. С. 421.
7. Там же. С. 413.
8. McBain J. W., DuBois R. // J. Am. Chem. Soc. 1929. Vol. 51. № 12. P. 3534.
9. Газохроматографическое определение жирных кислот в кормах и биологических субстратах сельскохозяйственных животных. Боровск, 1978.
10. Альдерс А. Жидкостная экстракция. М., 1962.
- И. Муллинс Т. // Химия окружающей среды / Под ред. Дж. О. М. Бокриса. М., 1982. С. 276.

Поступила в редакцию 21.01.05.

Константин Викторович Седнев - ассистент кафедры химии Белорусской государственной сельскохозяйственной академии.