

Гідрофільність сатураційного осаду вапняково-вуглекислотної очистки

Р.Ц. Міщук, доктор технічних наук, провідний науковий співробітник, ДНУ УкрНДІ цукрової промисловості

Розглянута гідрофільність осаду в соку першої сатурації як дисперсної системи. Показано вплив гідрофільності на якість сатураційного осаду його значення для оцінки ефективності роботи вапняково-вуглекислотної очистки дифузійного соку.

Ключові слова: гідрофільність, дисперсна фаза, краєвий кут, сатурація.

Рассмотрена гидрофильность осадка в соке первой сатурации как дисперсной системы. Показано влияние гидрофильности на качество сатурационного осадка и его значение в оценке эффективности работы известково-углекислотной очистки диффузионного сока.

Ключевые слова: гидрофильность, дисперсная фаза, краевой угол, сатурация.

In the article is considered the hydrophilicity of mud of the first carbonatation as to how dispersion system. The influence of the hydrophilicity of mud to quality of mud of the first carbonatation and evaluated of the level efficiency of station purification of raw juice is indicated.

Word key: hydrophilicity, dispersion phase, carbonatation, juice.

В процесі роботи цукрового заводу важливо мати можливість робити оперативну оцінку ефективності функціонування основних процесів виробництва. Така оцінка дозволить своєчасно провести переналадку технологічних параметрів даного процесу і виявити причини, які привели до погіршення його роботи. Досвідчені технологи для цього, як правило, використовують один - два параметри процесу, котрі дозволяють їм отримати узагальнену оперативну і комплексну інформацію про цей процес. Вибір таких параметрів достатньо індивідуальний, в той же час для деяких процесів вони очевидні. Наприклад, для оцінки ефективності роботи дифузійної установки можливо використати концентрацію цукру в жомі та кількість сухих речовин в дифузійному соку. Випарну установку - по забарвленості та концентрації сухих речовин сиропу. Кристалізаційне відділення – по забарвленості цукру, тривалості уварювання утфелю, головним чином першої кристалізації та концентрації цукру в мелясі. Складніше визначити такі узагальнюючі параметри для вапняково-вуглекислотної очистки. Найбільш підходящим в даному випадку може бути якість сатураційного осаду однак його якість в теперішній час може бути охарактеризовано практично тільки по коефіцієнту фільтрації. Нам здається, що цього недостатньо, тому в цій роботі зробимо спробу показати, що по якості сатураційного осаду можливо отримати більше інформації.

На жаль, розгляд гідрофільних (в загальному випадку - ліофільних) систем, до яких відноситься сатураційний осад, у вітчизняних журналах по

цукровій промисловості в останні роки присвячується недостатньо уваги. Як відомо [1, 13] під гідрофільністю розуміється «властивість поверхні дисперсної фази зв'язувати воду молекулярними силами» [12]. В той же час, показники якості сатураційного осаду визначають ефективність використання на основних процесах вапняково-вуглекислотної очистки таких важливих реагентів, як вапно, та двоокис вуглецю, ефективність використання фільтраційного обладнання, та величину втрат цукру з фільтраційним осадом, що в цілому може дозволити провести оперативну оцінку функціонування усієї станції очистки.

Розглянемо хімічні процеси, в результаті проведення котрих на першій сатурації утворюється осад.

З початку розглянемо гідратацію (розчинення) окису кальцію, вважаючи, що вона протікає по реакції:



Як відомо, в процесі протікання реакції (1) тепло виділяється (ΔH° , кДж/моль), кількість якого визначили по рівнянню Вант-Гоффа [9].

$$\Delta H = RT^2(d(\ln K_p)/dT) \quad (2)$$

Де: R – універсальна газова постійна, (Дж/моль,град), $\ln K_p$ – константа рівноваги реакції (1), T – температура, °K.

Вільну енергію Гіббса (ΔG) визначили по залежності (3) [8, 9]:

$$\Delta G = -2,3026RT \lg K_p \quad (3)$$

Залежність константи рівноваги реакції (1) від температури відома і має наступний вигляд [8]:

Деякі фізико-хімічні та термодинамічні дані реакції гідратації вапна (1)

№ п/п	t, °C	ΔH, кДж/моль	ΔG, кДж/моль	ΔS, Дж/моль, °K	lgK _p
1	20	-105,89	44,77	-51,39	-7,893
2	30	-105,78	42,03	-48,76	-7,239
3	40	-105,68	39,78	-46,45	-6,632
4	50	-105,58	37,71	-44,34	-6,059
5	60	-105,47	35,23	-42,23	-5,521
6	70	-105,36	32,95	-40,31	-5,014
7	80	-105,25	30,64	-38,48	-4,530

$$\text{Lg } K_p = -5650/T + 0,67 \text{Lg } T + 4,14 \cdot 10^{-4}T + 9,616 \quad (4)$$

Як витікає з отриманих даних (табл.1), тепловий ефект реакції гідратації незначно залежить від температури. В той же час, вільна енергія Гібса та ентропія реакції зменшуються при підвищенні температури реакції на 31,6% и 25,1% відсотки, відповідно, що свідчить про зменшення стабільності дисперсної системи. Вважається [4], що реакція гідратації (1) протікає з утворенням проміжного активованого комплексу по реакції:



Утворений активований комплекс гідролізується:

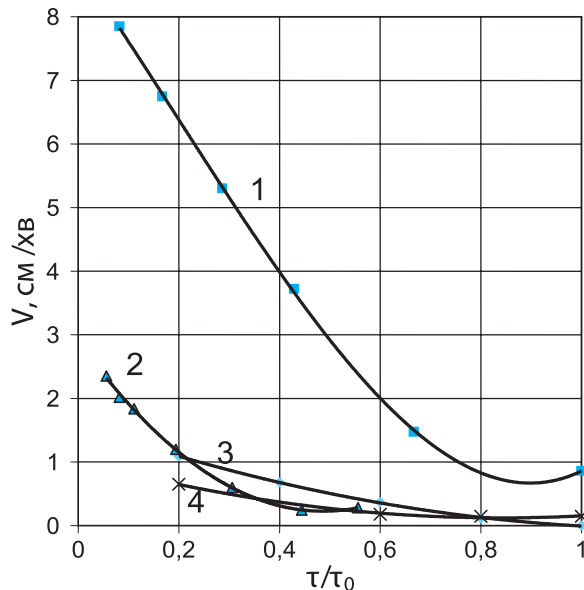
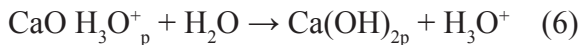


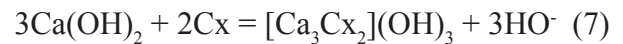
Рис.1. Швидкість седиментації гідроксиду кальцію в залежності від безрозмірного часу (τ/τ_0) [6].

(1- швидкість седиментації Ca(OH)_2 з додаванням аніона SO_3^{2-} , 2- швидкість седиментації Ca(OH)_2 у воді, 3 -, 4 - швидкість седиментації системи $[\text{Ca}_3\text{C}_x_2](\text{OH})_3 + \text{Ca(OH)}_2$ в соку після попередньої прогресивної дефекації [10].)

Отриманий в наслідок протікання реакції (6) гідроксид кальцію після досягнення точки насичення ($\text{pH}12,4$), починає утворювати осад [5]. Гідроксид кальцію гідратується з утворенням водневих зв'язків енергія яких складає 10 кДж/моль, що ускладнює седиментацію часток гідроксиду кальцію. Швидкість осадження часток Ca(OH)_2 буде відносно низькою і складатиме від 0,25 до

2,5 см/хв. (рис.1, крива 2).

Вище розглянутий механізм формування гідрооксиду кальцію справедливий у випадку водного розчину. При введенні його у розчин цукрози, гідрооксид кальцію буде реагувати з цукрозою, утворюючи комплексні сполуки згідно реакції (7).



В процесі проведення цієї реакції буде виділятися -50,1 кДж/моль тепла.

Формально підходячи до опису процесів, що протікають на дефекації, крім реакції (7), необхідно врахувати, що при високих значеннях лужності в дефекованому соку ($\text{pH} \geq 11,0$) цукроза дисоціює по двом ступеням внаслідок чого буде утворювати одно- та двозаміщені солі (8, 9).



Однак, треба взяти до уваги, що у вже відсатурованому соку з $\text{pH} \leq 11,0$ продукти реакцій (8,9) практично будуть відсутні, оскільки $\text{p}K_{\text{II}}=12,94$ (реакція 8) та $\text{p}K_{\text{III}}=12,73$ (реакція 9).

Швидкість осадження осаду в соку попередньої дефекації, який складається з комплексу цукрози та кальцію $\{[\text{Ca}_3\text{C}_x_2](\text{OH})_3\}$ і частково із гідрооксиду кальцію, практично не відрізняється від швидкості осадження гідрооксиду кальцію у воді (Рис.1, криві 3-4). Присутність комплексу (7) $\{[\text{Ca}_3\text{C}_x_2](\text{OH})_3\}$ в осаді пояснюється відносно низькою величиною його множника розчинності, який для нього дорівнює $\text{p}M\text{P}_k=3,19$.

В той же час, якщо змінити структуру дисперсної системи «вапнякове молоко» введенням, наприклад, іона сірчистої кислоти (SO_3^{2-}) швидкість седиментації суттєво збільшиться (рис.1, крива 1). Звідси витікає висновок, що знаковим фактором в визначенні швидкості осадження Ca(OH)_2 і комплексу цукрози є гідратація, яка визначається гідрофільністю системи $\{[\text{Ca}_3\text{C}_x_2](\text{OH})_3 + \text{Ca(OH)}_2\}$.

Лужний дефекований сік подається в сатуратор, де обробляється сатураційним газом у якому кількість двоокис вуглецю складає 28-35%. При цьому спочатку двоокис вуглецю розчиниться у воді, а потім буде створюватись вуглекислота, яка почне реагувати з комплексом $[\text{Ca}_3\text{C}_x_2]^{3+}$. В результаті в розчині отримаємо вуглекальцієвий са-

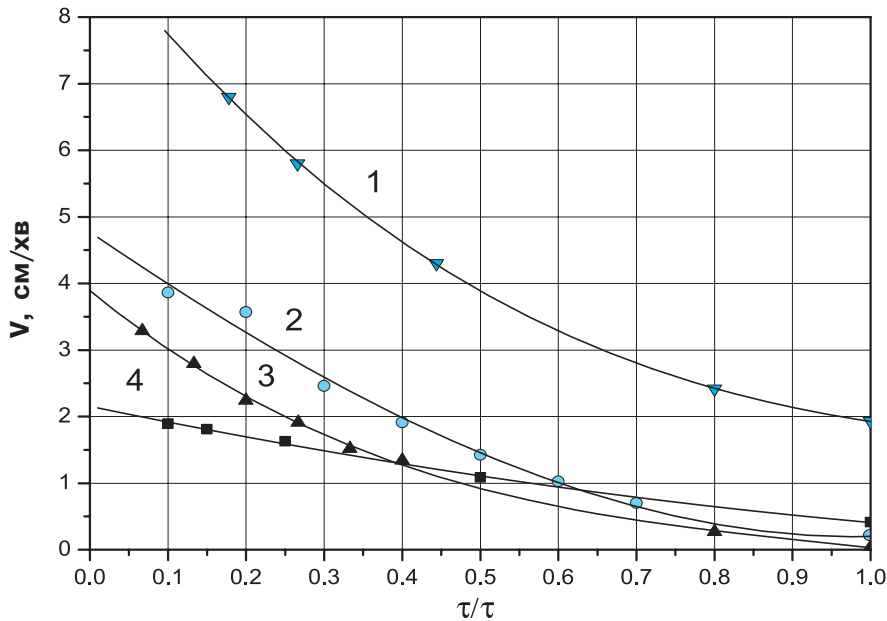
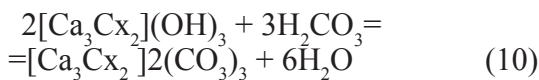


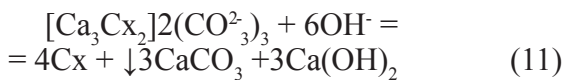
Рис. 2. Швидкість седиментації карбонату кальцію у воді (v , см/хв) (крива 1) і в цукровому розчині (криві 2,3,4) в залежності від безрозмірного часу (τ/τ_0). (1-осад Пальмірського цукрозаводу у воді, 2 - дані [11], 3 – дані [12], 4 – Гирбівський цукрозавод (Республіка Молдова).

харат, який створюється згідно реакції (10).



Реакція (10) протікає з виділенням значної кількості тепла - 55,59 кДж/моль (-4,58кДж/кг).

В міру подачі сатураційного газу в сатуратор реакція середовища буде знижуватися до рН10,9-11,0, що призведе до розпаду вуглекалцієвого сахарату, і випадінню в осад вуглекислого кальцію, оскільки його множник розчинності становить $pM_{PK} = 9,02$ (70°C):



Реакція (11) протікає з поглинанням тепла в кількості 19,8 кДж/моль(1,28кДж /кг).

Сумарна кількість води в дисперсній фазі, яка складається головним чином із $CaCO_3$ і адсорбованих на ньому нецукрів, визначається характером та енергією взаємодії води з дисперсійною фазою [1], і обумовлюється здатністю дисперсної фази зв'язувати воду [7]. Така здатність визначається головним чином по краєвому куту зволоження дисперсної фази та теплоті зволоження, по кількості та товщині зволожувального шару води в осаді, величиною не розчинюючого об'єму води в дисперсійній фазі, а також реологічними властивостями дисперсної системи. Сума усіх цих причин обумовлює загальну кількість води в дисперсійній системі - сатураційний осад, и, таким чином, його технологічну якість.

В теперішній час по величині та природі енергії зв'язку розрізняють чотири форми зв'язування води дисперсною фазою [2]:

- хімічно зв'язана вода (наприклад, через іони гідроксилу, гідрати та кристалогідрати);
- адсорбційно зв'язана вода, кількість котрої визначається краєвим кутом зволоження;
- капілярно зв'язана вода;
- вільна вода, яка утримується у дисперсійній

структурі механічно.

Гідрофільність дисперсної системи, яка утворилась по реакції (11) буде визначатися не тільки гідратацією $CaCO_3$, але через зменшення кількості гідроксильних аніонів (рН знизиться з 12,4 до 10,9-11,2 і, відповідно, зменшиться кількість водневих зв'язків, і в системі почне домінувати головним чином гідратна вода, кількість якої буде визначатися краєвим кутом зволоження. Проведені експерименти показали, що краєвий кут на границі вапняк - вода (вапняк з Докучаєвського родовища) складає $\cos\theta = 0,6112$ ($\theta=52,32^\circ$) при висоті каплі 0,14 см, и її об'єму 0,15 мл. Залежність краєвого кута від об'єму каплі (V) можна виразити через наступну статистичну залежність:

$$\Theta = -2828V^2 + 2518V + 20,917 \quad (12)$$

Знаючи величину краєвого кута и поверхню осаду карбонату кальцію, яка по нашим даним складає 558,3 см²/г, визначимо об'єм води, адсорбованої у вигляді мономолекулярного шару на одному грамі осаду карбонату кальцію, що складає 154 10⁻⁵г. При цьому тепловий ефект адсорбції води на поверхні вапняку становить 1,17 Дж/см².

В такому випадку можна очікувати появи капілярної води та води вільної, котра утримується в дисперсійній фазі механічно. Сумарний підсумок таких змін складається в суттєвому збільшенні швидкості седиментації дисперсної фази $CaCO_3$ (рис. 2, крива 2, 3).

При подальшому зниженні рН та, відповідно, зменшенні кількості водневих зв'язків, швидкість седиментації сатураційного осаду за п'ять хвилин буде продовжувати збільшуватись, и може досягти 5,0-7,0 см/хв [14].

Необхідно підкреслити, що гідратація проходить через утворення водневих зв'язків між гідрофільною поверхнею карбонату кальцію та водою, через -ОН сполуки, кількість котрих можна оцінити через реакцію середовища, тобто величиною рН (рис. 3). Таким чином, чим вище рН та, відповідно,

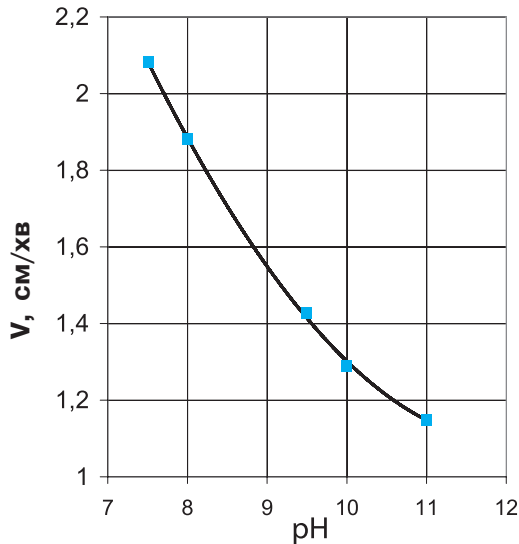


Рис. 3. Залежність швидкості седиментації карбонату кальцію протягом п'яти хвилин в залежності від реакції середовища розчину

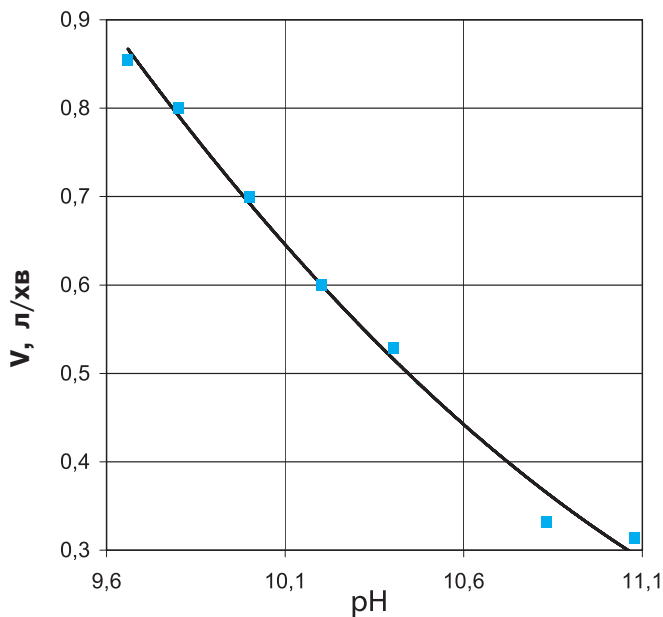


Рис. 4. Швидкість фільтрації соку першої сатурації через фільтраційну перегородку під тиском в залежності від величини рН [2]

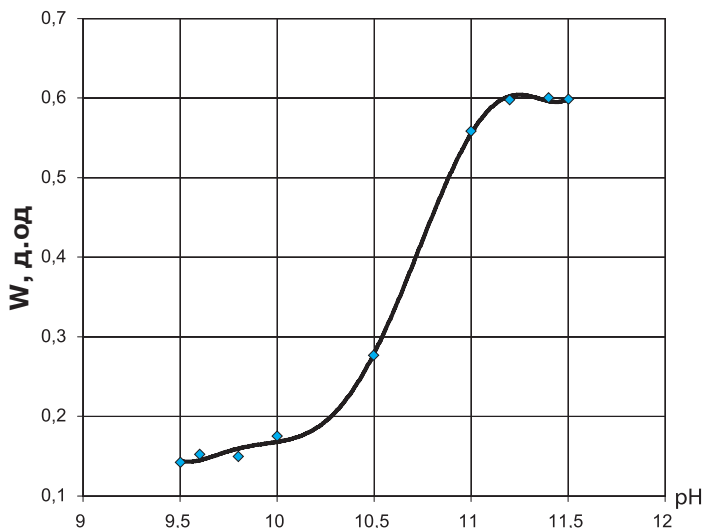


Рис. 5. Залежність об'єму осаду карбонату кальцію (25 хв) в залежності від реакції розчину [15].

кількість -OH^- сполук в системі, тим нижче швидкість седиментації (рис. 3), і навіть швидкість філь-

трації під тиском буде погіршена (рис. 4).

Більше того, збільшується об'єм осаду (рис. 5), що призводить до погіршення ефективності обезцукрювання фільтраційного осаду та необхідності суттєвого збільшення поверхні фільтрації відповідного обладнання.

Таким чином, при оперативній оцінці загальної ефективності роботи вапняково-вуглекислотної очистки можна спиратися на інформацію про об'єм осаду та швидкість його седиментації.

Список використаних джерел

1. Думанский А.В. Лиофильность дисперсных систем. - Изд. АН УССР. - 1960. - 212 с.
2. Добжицкий Ян, Очистка соков в сахарном производстве. - М : Пищепромиздат. - 1964. - 206 с.
3. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. - Новосибирск : Наука. - 1983. - 366 с.
4. Хуснутдинов В.А. Хузиахметов Р.Х., Соифуллин Р.С. Механизм гидратации оксидов кальция и магния. - Изв ВУЗов, Химия и химическая технологии. - 1996. т. 39. - вып. 4-5. - С. 69.
5. Остроушко В.Н. К вопросу о характере связи воды в гидроксиде кальция. // В.Н. Остроушко, О.М. Форфутдинова, М.Л. Иванченко, З.И. Веденеева // - Труды НИОХИМ, 1987. - т. 65. - С. 117.
6. Зайцев И.Д., Ткач Г.А., Стоев Н.Д. Производство соды. - Химия. - 1986. - 312 с.
7. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глины и глинистых материалов. Изд. АН УССР. - 1961 /
8. Кудряшов И.В. Каретников Г.С. Сборник задач по физической химии. Изд. Высшая Школа, 1986, 495 с.
9. Мелвин-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. - М : Химия. - 1975. - 470 с.
10. Овдієнко С.О. Підвищення ефективності очищення дифузійного соку шляхом удосконалення прогресивного попереднього вапнування. - Київ : Автореферат... - 2008. - 24 с.
11. Бугаенко И.Ф. Интенсификация отстаивания сока первой сатурации активной кремнекислотой. - // И.Ф.Бугаенко, Т.Н.Самойлова, Ю.И.Вейцер, Э.И.Гервиц - Сахарная промышленность. - 1980. - №10. - С. 26.
12. Барабанов М.И. Об улучшении седиментационных свойств сока первой сатурации добавкой диффузионного сока. - Сахарная промышленность. - 1962. - №2. - С. 25.
13. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глины и глинистых материалов. Киев : Изд. АН УССР. - 1961. - 326 с.
14. Олянская С.П. Высокоэффективная технология очистки сока и получения белково-витаминного концентрата, - Киев : НУХТ. - 2005. - 372 с.
15. Чагайда А.О. Розробка способу очистки дифузійного соку з підвищеним ефектом очищення. Київ : Автореферат... - 1997. - 24 с.