

3. Доведено, що при збільшенні температури концентрація ДАГ та МАГ в реакційній масі зменшується з одночасним збільшенням концентрації гліцерину, зміни концентрації проміжних азотовмісних сполук носять екстримальний характер, а концентрація АІ зростає, досягаючи певного максимуму.

**Список літератури:** 1. *О'Брайен Р.* Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / *О'Брайен Р.* – СПб.: Профессия, 2007. – 752 с. 2. *Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Properties, and Health Effects* / Edited by Fereidoon Shahidi – (Sixth Edition) – Memorial University of Newfoundland – 2005 3. *Діхтенко К. М.* Технологія отримання моноацилгліцеринів амідуванням ріпакової олії : автореф. дис. .. канд. техн. наук: спец. 05.18.06 “Технологія жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів” / *К. М. Діхтенко.* – Харків, 2008. – 21 с. 4. *Мельник А. П., Чумак О. П., Березка Т.* О Практикум з хімії та технології поверхнево-активних похідних вуглеводневої сировини : навчальний посібник [для студ. вищ. навч. закл.]– Харків: Курсор, 2004. – 277 с. 5. *D'Alonzo, R. P., Kozarek, W. J. та Wade, R. L.* Clyceride composition of processed fats and oils as determined by class capillary gas chromatography. No 7 , Cincinatti : 1982 p., JAOCS, T. Vol 59, cc. 292-295. 6. *Singh C. P. D. O. Shah.* Synthesis of mono- and diglycerides in water-in-oil microemulsions // JAOCS. – 1994. – № 6. – P. 583 – 587.

*Надійшла до редколегії 02..06.2013*

УДК 664.3:547

**Дослідження одержання кисень- і азотовмісних похідних жирних кислот амідуванням лляної олії / Мельник А. П., Малік С. Г.** // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХП», – 2013. - № 38 (1011). – С.156-159. – Бібліогр.: 6 назв.

Исследовано получение кислород- и азотсодержащих производных жирных кислот амидированием льняного масла при температурах 413 К – 453 К и мольном соотношении реагентов 1:1. При помощи тонкослойной хроматографии проведено экспериментальное исследование компонентного состава реакционных масс. Показано, что в состав смеси входят моноацилглицерины, диацилглицерины и алкилимидазолины жирных кислот.

**Ключевые слова:** льняное масло, производные жирных кислот, моноацилглицерины, диацилглицерины, амидирование, алкилимидазолины.

Obtaining of oxygen- and nitrogen containing derivatives of fatty acids at the temperatures 413 K – 453 K and molar ratio of reagents has been studied. The experimental research of composition of the reaction mass have been carried out by thin-layer chromatography. Monoacylglycerols, diacylglycerols and imidazolines of fatty acids are the main components of mixture.

**Keywords:** linseed oil, derivatives of fatty acids, monoacylglycerols, diacylglycerols, amidation, imidazolines.

**УДК 628.16**

**В. М. РАДОВЕНЧИК**, д-р техн наук, проф., НТУУ "КПІ", Київ;

**М. І. РОМАНЕНКО**, аспірант, НТУУ "КПІ", Київ;

**В. Ю. ЧЕРНЯК**, магістрант, НТУУ "КПІ", Київ

## **ВИКОРИСТАННЯ ЧАСТОК МАГНЕТИТУ В ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД НАФТОПРОДУКТІВ**

Проаналізовано використання сорбентів з магнітними властивостями для видалення нафтопродуктів з водних середовищ. Розглянуто питання відділення часток магнетиту від очищеної води. Виведено формули для розрахунку коефіцієнту приросту радіусу часток магнетиту в процесі нарощування. Розраховано можливість збільшення розмірів часток при різній кількості циклів нарощування. Вивчено гранулометричний склад часток магнетиту, синтезованих із суміші солей заліза (II) та заліза (III) при різних умовах та інтенсивність нарощування їх розмірів. Експериментально підтверджено результати теоретичних підрахунків.

© В. М. РАДОВЕНЧИК, М. І. РОМАНЕНКО, В. Ю. ЧЕРНЯК, 2013

**Ключові слова:** нафтопродукти, дисперсні сорбенти, магнетит, нарощування, гранулометричний склад.

**Вступ.** Процеси використання та переробки значних об'ємів нафти і нафтопродуктів супроводжуються інтенсивним забрудненням гідросфери. Втрата водоймами здатності до самоочищення вимагає більше уваги приділяти очищенню стічних вод та видаленню нафтопродуктів із водного середовища. Особливо перспективними в цьому напрямку вважаються сорбційні методи, оскільки саме вони забезпечують видалення нафтопродуктів без вторинного забруднення очищеної води хімічними реагентами. Особливу категорію складають дисперсні сорбенти з магнітними властивостями (ДСМВ), в якості котрих найчастіше використовують частки магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) або інших сполук заліза. Наявність у часток сорбентів магнітних властивостей дозволяє застосовувати магнітне поле для відділення їх від очищеної води, що забезпечує суттєве підвищення загальної ефективності процесу.

Проведені раніше дослідження показали високу ефективність використання часток магнетиту в якості сорбентів нафтопродуктів [1, 2], особливо у випадку їх модифікації. Разом з тим, питання відділення часток сорбентів від очищеної води залишилися поза увагою дослідників. А для забезпечення необхідної ефективності очищення води і ступінь сорбції нафтопродуктів на частках магнетиту, і ступінь відділення часток магнетиту від обробленої води повинні бути однаково високими. Якщо ця умова не виконується, то навіть при надзвичайно високій ефективності одного етапу недостатня ефективність другого суттєво знизить загальну ефективність процесу очищення.

**Метою даної роботи** було вивчення можливості забезпечення ефективного відділення часток магнетиту в процесах їх використання в якості сорбентів для очищення стічних вод.

**Методика експериментів.** Виконані раніше дослідження базувалися на проведенні процесу сорбції в статичних умовах [1, 2]. Це вимагає значної тривалості контакту часток магнетиту з водою, що очищується та ставить під сумнів можливість забезпечення високої ефективності відділення твердих часток від води. При вмісті твердої фази у воді на рівні 200 – 250 мг/дм<sup>3</sup> фільтроцикл магнітних фільтрів буде досить нетривалим, а затрати на їх експлуатацію – досить значними. Тому нами була розглянута можливість використання часток магнетиту для видалення нафтопродуктів із водного середовища в динамічних умовах. При позитивному результаті це дозволить суттєво скоротити необхідний термін контакту між твердою та рідкою фазами і вирішити проблеми відділення твердої фази від води.

Частки магнетиту синтезували на основі класичного рівняння його утворення шляхом осадження суміші солей Fe (II) і Fe (III) лугом. Для синтезу часток магнетиту 2,78 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  і 5,06 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  розчиняли у дистильованій воді і при постійному перемішуванні та температурі 30÷35 °С, додавали 20%-вий розчин NaOH до встановлення значення рН 9,5÷10. Для дозрівання синтезовані частки магнетиту залишали у маточному розчині на 30 хв, після чого отриману суспензію промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН і заливали в колонку для проведення досліджень. Для визначення гранулометричного складу твердої фази використовували фотоелектричний метод [3]. Процес нарощування проводили

шляхом змішування синтезованих часток магнетиту із аналогічною дозою початкового розчину іонів заліза та повторного осадження суспензії лугом.

**Обговорення результатів.** Вже перші досліди показали, що і використання сорбції в динаміці не дозволяє вирішити описані вище проблеми. При напрямі руху води зверху вниз і шарі магнетиту в колонці 10 см швидкість фільтрування при напорі води в 0,3 м сягала лише 0,2 м/год. Для реальних технологічних процесів такі швидкості надто малі. Спроба поміняти напрям руху знизу вверх призводила до того, що для попередження виносу твердих часток за межі колонки швидкість руху води повинна бути ще меншою. Як одним з можливих напрямків вирішення цих проблем було вибрано нарощування розміру часток магнетиту.

Ідеалізовану структуру фільтру із часток магнетиту можна представити у вигляді сфер, що перекривають поперечний переріз колонки (рис. 1а). При цьому рух рідкої фази відбувається в порах між окремими твердими частками. Якщо

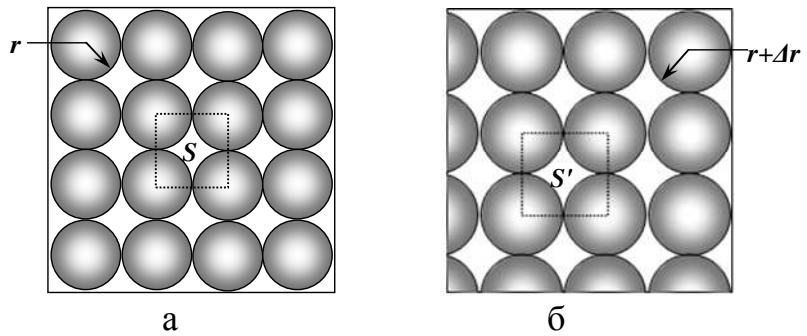


Рис. 1 – Структура фільтру із часток магнетиту для видалення нафтопродуктів із води: а – після синтезу; б – після циклу нарощування

радіус часток магнетиту позначити через  $r$ , то площа пор між чотирма сусідніми частками визначатиметься як  $S=(2r \cdot 2r)-\pi r^2=4r^2-3,14r^2=0,86r^2$ .

Припустимо, що в процесі циклу нарощування всі частки магнетиту, які отримані в процесі синтезу, є центрами кристалізації в розчині і що магнетит в наступних циклах нарощується на них щільним шаром. Об'єм щільного шару магнетиту, що нарощується при кожному циклі осадження, позначимо через  $V$ . Якщо в досліді в кожному циклі використовувати однакову масу іонів заліза, то і  $V=\text{const}$ . Кількість часток, що циркулює в розчині в кожному циклі, позначимо через  $N=\text{const}$ . Як відомо, об'єм кулі визначається за формулою:

$$V_0 = \frac{4\pi r^3}{3}.$$

Звідки

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V_0}{4\pi}}.$$

Очевидно, що після одного циклу нарощування  $V_1=V_0 + V_0 = 2V_0$ , а

$$r_1 = \sqrt[3]{\frac{3(2V_0)}{4\pi}}.$$

В загальному випадку можна записати, що

$$r_n = \sqrt[3]{\frac{3(1+n)V_0}{4\pi}},$$

де  $n$  – кількість циклів нарощування.

Тоді коефіцієнт приросту радіусу частки за один цикл

$$k_r = \frac{r_{n+1}}{r_n} = \sqrt[3]{\frac{3(1+n+1)V_0}{3(1+n)V_0}} = \sqrt[3]{\frac{2+n}{1+n}}.$$

Графік отриманої залежності представлено на рис. 2.

Як видно з рис. 2, із збільшенням кількості циклів нарощування коефіцієнт приросту величини радіусу частки за один цикл знижується від початкових 4,5 % до 0,1 % через 15 циклів нарощування. Оскільки радіус часток визначає площу поперечного перерізу пор між ними, то очевидно, що і цей параметр буде змінюватися. В загальному випадку зміну площі поперечного перерізу пори із зміною кількості циклів нарощування можна записати у вигляді:

$$S_n = 0,86 \cdot (r_n)^2 = 0,86 \cdot r_o^{2/3} \left( \sqrt[3]{(4 + 3n)} \right)^2,$$

де  $r_o$  – початковий радіус часток магнетиту.

Як видно з рис. 2, де представлена ця залежність у графічному вигляді, із збільшенням кількості циклів приріст площі поперечного перерізу пори знижується. Так, якщо на перших циклах нарощування приріст складає 0,85 у.о., то на 15-му циклі він знижується майже в два рази - до 0,48 у.о. Крім цього необхідно врахувати той факт, що при фіксованому діаметрі колонки кількість пор, що буде формуватися при нарощуванні розміру часток, також буде знижуватися. Тому загальна площа живого перерізу колонки буде зростати

ще повільніше, а в окремих випадках може навіть знижуватися. Приведені теоретичні викладки дозволяють зробити висновок про те, що нарощування, як процес підвищення фільтрувальних властивостей високодисперсних сорбентів навряд чи можна вважати ефективним. Конкретні висновки можна зробити лише для систем з відомими розмірами твердих часток та колонок. Однак, необхідно зауважити, що кожний цикл нарощування в промислових умовах потребує значної витрати реагентів і супроводжується утворенням стічних вод, котрі також підлягають очищенню.

В експериментальній частині даної роботи було вивчено гранулометричний склад часток магнетиту, синтезованих із суміші солей заліза (II) та заліза (III) при різних температурах розчину та атмосферному тиску. Як видно з рис. 3, досить важко зробити однозначні висновки. Переважна кількість часток магнетиту мають розмір біля 20 мкм. Звертає на себе увагу незначна кількість часток більших розмірів. Причому, кількість таких часток в процесі нарощування змінюється дуже мало. Основні зміни відбуваються з частками розміром 20 мкм і менше. Очевидно, що не можна зовсім відкидати можливість формування в

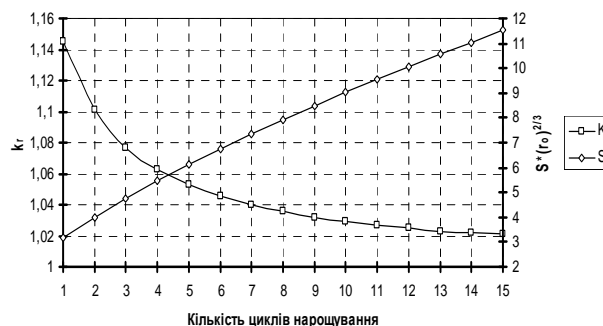


Рис. 2 – Зміна величини коефіцієнту приросту радіусу часток магнетиту ( $kr$ ) та площі поперечного перерізу пор ( $S$ ) від кількості циклів нарощування

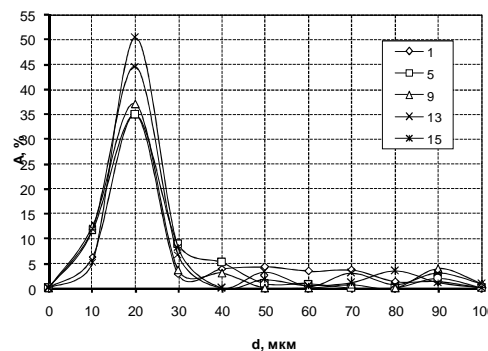


Рис. 3 – Зміна гранулометричного складу часток магнетиту в процесі їх нарощування (цифрові позначки відповідають кількості циклів нарощування)

маточному розчині в процесі нарощування нових дисперсних часток. Таким чином, розмір часток магнетиту в процесі нарощування, як і було показано вище, суттєво не зростає. Більше того, розмір часток в 20 мкм виявився тією границею, до якої нарощування ще можна зафіксувати. Як видно з рис. 3, вміст часток з розміром у 20 мкм в процесі 15 циклів нарощування зростає із 35 до 50 %.

Для встановлення можливих лімітуючи факторів були проведені додаткові дослідження процесів нарощування при підвищених температурах, тривалому терміні дозрівання часток, різних співвідношеннях між масою часток магнетиту та сумарною масою іонів заліза в розчині, при різних початкових концентраціях іонів заліза під час синтезу.

Як було встановлено, збільшення температури приблизно до 50 °С стимулює збільшення розміру часток, вище – призводить, переважно, до зменшення їх розміру (рис. 4). При цьому при збільшенні кількості циклів нарощування картина практично не змінюється. Однак, навіть при збільшенні температури в діапазоні до 50 °С найбільш інтенсивно збільшується кількість часток із розміром близько 20 мкм. Зафіксувати тенденцію до збільшення кількості часток з розміром більше 20 мкм не вдалося. Можливо, дещо збільшити розмір часток можна було б при зниженні температури синтезу та нарощування, однак, як було встановлено раніше [4], при температурах нижче 11 °С утворення магнетиту гальмується й осаджується, переважно, гідроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Описані вище дослідження проводили при терміні дозрівання часток в маточному розчині протягом 0,5 год. Збільшення цього терміну показало, що кількість дрібних часток також збільшується. Тому в наступних дослідах зразки також витримували в маточному розчині протягом 0,5 год та відмивали до нейтральної реакції. В процесі досліджень змінювали співвідношення між масами іонів заліза та часток магнетиту при нарощуванні кожного наступного шару, концентрації початкових розчинів при синтезі та нарощуванні часток, проводили синтез та нарощування в стоячих розчинах та при перемішуванні, однак суттєво вплинути на гранулометричний склад твердої фази не вдалося.

**Висновок.** З метою покращення фільтрувальних властивостей середовищ, сформованих із часток магнетиту, що синтезовані шляхом осадження суміші солей заліза (II) та заліза (III) лугами, були теоретично обґрунтовані можливості отримання часток з більшими розмірами. Результати експериментальних досліджень показали, що метод нарощування, як і було обґрунтовано раніше теоретично, не можна вважати прийнятним для збільшення розміру часток магнетиту. Максимальна кількість синтезованих часток мають розмір біля 20 мкм і суттєво вплинути на кількість часток, що утворюються в процесі синтезу чи нарощування практично не вдається. Незважаючи на кількість циклів нарощування та умови проведення

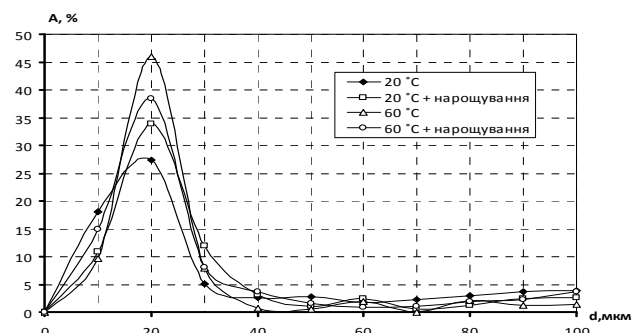


Рис. 4 – Зміна гранулометричного складу часток магнетиту при їх синтезі та нарощуванні при різних температурах

процесу, переважна кількість часток мають розмір на рівні 20 мкм, що практично відповідає початковому розміру часток при їх синтезі.

Список літератури: 1. Гомеля Н. Д. Использование ферромагнетиков для объемной очистки воды от нефти [Текст] / Н. Д. Гомеля, В. М. Радовенчик, А. П. Хохотва // Экотехнологии и ресурсосбережение, 2001. - №4. - С.37-40. 2. Гомеля М. Д. Видалення масел з води з використанням магнетиту, модифікованого амінами [Текст] / М. Д. Гомеля, В. М. Радовенчик, О. П. Хохотва // Экотехнологии и ресурсосбережение, 2003. - №5. - С. 45-47. 3. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов [Текст] / П. А. Коузов – Л.: Химия, 1974. – 280 с. 4. Радовенчик В. М. Исследование процессов утилизации железосодержащих растворов ферритным методом [Текст] / В. М. Радовенчик, Н. Д. Гомеля, О. Н. Терещенко // Экотехнологии и ресурсосбережение, 1995. - №4. - С. 61-64.

Надійшла до редколегії 03.06.2013

УДК 628.16

**Використання часток магнетиту в процесах очищення стічних вод від нафтопродуктів/ В. М. Радовенчик, М. І. Романенко, В. Ю. Черняк // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2013. - № 38 (1011). – С.159-164. – Бібліогр.: 4 назв.**

Проанализированы процессы использования сорбентов с магнитными свойствами для удаления нефтепродуктов из водных сред. Рассмотрен вопрос отделения частиц магнетита от очищенной воды. Выведены формулы для расчета коэффициента прироста радиуса частиц магнетита в процессе наращивания. Рассчитана возможность увеличения размеров частиц при разном количестве циклов наращивания. Изучен гранулометрический состав частиц магнетита, синтезированных из смеси солей железа (II) и железа (III) при разных условиях и интенсивность увеличения их размеров. Экспериментально подтверждены результаты теоретических расчетов.

**Ключевые слова:** нефтепродукты, дисперсные сорбенты, магнетит, наращивание, гранулометрический состав.

The processes using the magnetic properties of sorbents to remove oil from water environments. The problem of separation of magnetite particles from the treated water. The formulas for the calculation of the growth of the radius of the magnetite particles in the process of scaling up. Designed to maximize the size of the particles with different number of cycles increase. Studied the particle size distribution of magnetite synthesized from a mixture of iron (II) and iron (III) under different conditions and intensity increase of their sizes. Experimentally confirmed the results of theoretical calculations.

**Keywords:** oil products, sorbents, magnetite, capacity, particle size distribution.

УДК 661.321

**В. В. ШМЕЛЬКОВ**, аспирант., НТУ «ХПІ»;

**В. Ф. РАЙКО**, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»;

**М. А. ЦЕЙТЛИН**, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»

## **КИНЕТИКА ОСАЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ В ЖИДКОСТЯХ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Изучена кинетика осаждения кристаллов хлорида натрия, полученного по различным технологиям, в насыщенном водном растворе и растворах, содержащих гидроксид и карбонаты аммония. Установлено граничное значение плотности суспензии, обеспечивающее отсутствие эффекта стесненного осаждения. Результаты обобщены в виде математических зависимостей.

Ключевые слова: раствор, садовая поваренная соль, выварочная поваренная соль, осаждение, скорость осаждения, время осаждения, размер частиц, производство поваренной соли.

**Вступ.** Одним из важных факторов, влияющих на конструкции аппаратов для растворения или кристаллизаторов, является кинетика осаждения растворяющихся

© В. В. ШМЕЛЬКОВ, В. Ф. РАЙКО, М. А. ЦЕЙТЛИН, 2013