

УДК 66.081

ВПЛИВ КАВІТАЦІЙНОГО ОБРОБЛЕННЯ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАЛЬЦІЮ ГІДРОКСИДУ

В. Т. ЯВОРСЬКИЙ, З. О. ЗНАК, Р. В. МНИХ

Національний університет "Львівська політехніка"

Досліджено зміну дисперсності частинок кальцію гідроксиду та їх морфології під впливом кавітаційних процесів. Установлено, що в кавітаційних полях одночасно із диспергуванням утворюються заряджені частинки кальцію гідроксиду колоїдного типу. Показано, що внаслідок кавітаційного оброблення, особливо в гідродинамічних кавітаторах струменевого типу, хімічна активність суспензії кальцію гідроксиду суттєво зростає.

Ключові слова: кальцію гідроксид, активація, кавітація, гідродинамічний кавітатор.

Кальцію гідроксид широко використовують у найрізноманітніших технологічних процесах, зокрема, виробництві будівельних матеріалів, очищенні цукру, зм'якшенні природних та кондиціюванні стічних вод, очищенні газоподібних викидів від кислотних компонентів тощо. Однак внаслідок малої розчинності ($\sim 1,5 \text{ g/dm}^3$) його ефективність у технологіях кондиціонування вод, очищення цукру та газових середовищ є низька. Зазначені технологічні процеси відбуваються як типові гетерогенні. Тому збільшення обсягу використання кальцію гідроксиду та швидкості хімічних процесів за його участю може бути досягнуто як традиційними методами, наприклад, підвищенням його дисперсності і, як наслідок, площі контакту фаз, так і специфічними, зокрема, активуванням поверхні. Проте існує можливість реалізувати обидва методи одночасно, використовуючи акустичні (кавітаційні) методи інтенсифікації хіміко-технологічних процесів [1–4]. Головною передумовою активації гетерофаз є збудження кавітаційних явищ у водній гетерогенній системі зі застосуванням ультразвукових (УЗ) [5, 6] та гідродинамічних (ГД) кавітаторів [7, 8]. Мета роботи – підвищити хімічну активність кальцію гідроксиду через оброблення його суспензії в кавітаційних полях та вибрати ефективнішу конструкцію кавітатора.

Методики. Для досліджень використовували кальцію гідроксид (ДСТУ Б.В. 2.7-46-96). Кавітаційні поля в суспензіях $\text{Ca}(\text{OH})_2$ створювали магнетострикційним УЗ випромінювачем "Ultrasonic Disintegrator UD-20" (потужність $12,67 \text{ W/sm}^2$; частота випромінювання 20 kHz) та ГД кавітаторами (потужність приводу $1,1 \text{ kW}$, тиск $0,6 \text{ MPa}$) з кавітуючими елементами – необтічним тілом та соплами. Застосування пристроїв з різними потужностями та способами збудження кавітаційних явищ (УЗ випромінювач та ГД кавітатор) зумовлене необхідністю встановлення тотожності процесів, що відбуваються в кавітаційному середовищі та подальшого масштабування процесів активації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для їх втілення в промисловості. Тепловий коефіцієнт корисної дії (ККД) кавітаторів визначали калориметрично. Фізико-хімічні властивості суспензії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до та після кавітаційного оброблення, яке здійснювали за ізотермічних умов, досліджували гравітаційно-седиментаційним, нефелометричним (фотоколориметр КФК-3 в режимі нефелометра; кювета 20 mm ; довжина хвилі 467 nm) та електрофоретичним (потенціал 30 V , контактна рідина $0,1 \text{ N}$ розчин NaCl) методами. Морфологію поверхонь твердофазних частинок вивчали методом електронної мікроскопії (растровий електронний мікроскоп JCM-5000 NeoScore, комутований із персональним комп'ютером з про-

Контактна особа: З. О. ЗНАК, e-mail: znak_zo@ukr.net

цесором Pentium-5; напилення золотом; експозиція за потенціалу 10 kV).

Результати та обговорення. Дослідження ефективності роботи ГД кавітатора з різними кавітуючими елементами. Щоб дослідити активацію суспензії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в ГД кавітаторі, необхідно було вибрати ефективнішу його конструкцію. Вивчали ефективність роботи найпоширеніших ГД кавітаторів: з необтічним тілом (конусом) та струменевого (зі соплами) [9]. Встановлено, що за однакової максимальної швидкості потоку рідини через кавітуючі елементи (11 m/s) тепловий ККД струменевого кавітатора є значно більшим, ніж кавітатора з необтічним конусом. Окрім того, на поверхні конуса виявили сліди ерозії, яка, ймовірно, зумовлена тим, що твердість частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ дорівнює 3...5 од. за Моосом, які за високих швидкостей набувають значної кінетичної енергії, що спричиняє руйнування елемента кавітатора. У струменевому ГД кавітаторі кавітаційне поле формується внаслідок зіткнення окремих потоків рідини (суспензії), які вводять в апарат через профільовані сопла під кутом 90...160°. Тому зона кавітації формується на деякій віддалі від кавітуючих елементів, що зменшує ймовірність їх ерозії. Окрім того, зіткнення твердих частинок сприяє ефективнішій трансформації кінетичної енергії потоків суспензії в деформаційну та теплову.

Аналіз кінограм формування зон кавітації дав змогу виявити особливості роботи кавітатора з необтічним тілом та струменевого. У першому з них область кавітації не суцільна (рис. 1а), а складається із окремих вихорів, які існують впродовж певного часу, рухаючись з потоком рідини вздовж осі апарата. Відповідно область існування кавітаційного поля неоднорідна, а це призводить до нестационарності процесів активації твердофазного реагенту – кальцію гідроксиду.

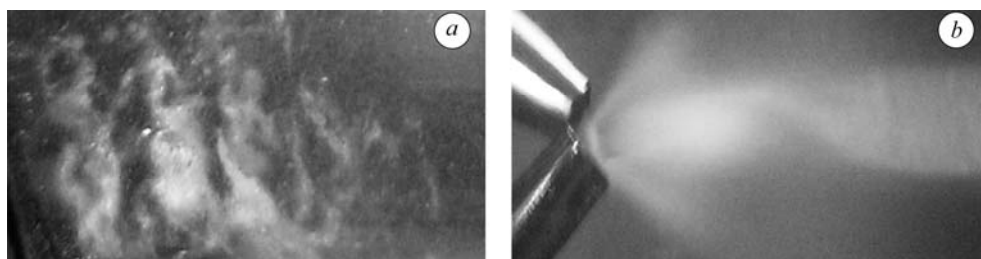


Рис. 1. Формування кавітаційного поля в кавітаторах: з необтічним конусом (а) та струменевому (b).

Fig. 1. Formation of the cavitation field in the cavitors: with the unstreamlined cone (a) and the stream lined (b).

У струменевому кавітаторі зона кавітації (рис. 1b), яка формується у вигляді закрученого потоку, практично суцільна, внаслідок чого практично весь кальцію гідроксид потрапляє в зону розвиненої кавітації.

Дослідження впливу кавітаційних явищ на властивості кальцію гідроксиду. Раніше підтвердили [10] тотожність процесів, що відбуваються у водних середовищах у кавітаційних полях, створених як УЗ випромінювачем, так і ГД кавітатором: в обох випадках відмічали монотонне зростання рН та зменшення окисно-відновного потенціалу дисперсійного середовища. Тому для масштабування процесів досліджували вплив кавітаційних полів на властивості $\text{Ca}(\text{OH})_2$, використовуючи як УЗ випромінювач, так і струменевий ГД кавітатор.

Встановлено, що в кавітаційному полі відбувається диспергування частинок кальцію гідроксиду, про що свідчить диференціальна крива їх розподілу за розмірами (рис. 2), отримана на підставі седиментаційного аналізу середовища.

Відповідно інтенсивність седиментації є майже в 2,5 рази більша для необробленої суспензії: за температури 293 К вона дорівнює $4,46 \cdot 10^{-2}$ проти $1,82 \cdot 10^{-2} \text{ g}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$ для початкової.

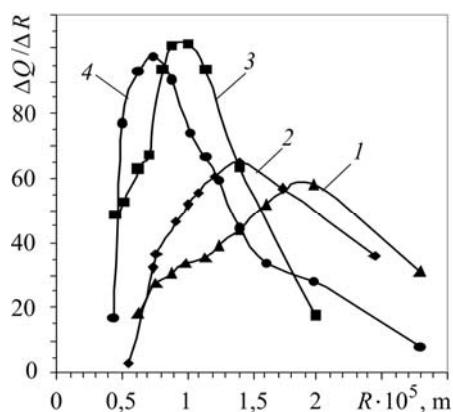


Рис. 2. Диференціальна крива розподілу частинок за розмірами (ΔQ – зміна маси; ΔR – зміна радіуса частинки) при температурі 293 К (1, 3) і 313 К (2, 4) без кавітаційного оброблення (1, 2) та після оброблення в кавітаційних полях (3, 4).

Fig. 2. Differential curve of distribution of particles by sizes (ΔQ – change of mass; ΔR – change of particle radius) at temperature 293 K (1, 3) and 313 K (2, 4) without cavitation treatment (1, 2) and after treatment in cavitation fields (3, 4).

Запропоновано механізм утворення зарядженої частинки кальцію гідроксиду. У полі кавітації частина кавітаційних бульбашок (каверн) виникає безпосередньо на межі контакту рідини й твердої частинки. Тривалість існування каверн становить частки секунди, бо під дією зовнішнього гідростатичного тиску вони зникають. Оскільки з боку твердої частинки цей тиск є значно менший, то каверни зникають в напрямку від об'єму рідини до твердої поверхні, тобто асиметрично. Це спричиняє формування кумулятивного мікроструменя, спрямованого в бік твердої поверхні. Внаслідок удару об тверду поверхню його кінетична енергія перетворюється в теплову (зокрема, ККД струменевого кавітатора становить 77%) й механічну. Це призводить до виникнення напружень й локального підвищення температури поверхні, що, своєю чергою, сприяє дисоціації поверхневих молекул малорозчинного $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Відтак на поверхні твердої частинки утворюються локалізовані іони $\text{Ca}(\text{OH})^+$, які створюють заряд, тобто формують внутрішню обкладку подвійного електричного шару (ПЕШ). Саме тому тверда частинка набуває позитивного заряду. Цей заряд компенсується протилежним зарядом, зумовленим іонами OH^- у дисперсійному середовищі, які утворюють зовнішню обкладку ПЕШ, що складається з двох зон. Перша зона (адсорбційний шар Штерна) – це щільна частина з моношару протиіонів OH^- , що прилягають безпосередньо до поверхні, а друга (дифузійний шар Гуї) – це протиіони OH^- , які не ввійшли у моношар. Ядро, утворене нерозчинним кальцію гідроксидом $m\text{Ca}(\text{OH})_2$, разом з вказаними вище іонами утворює міцелу золю кальцію гідроксиду з такою гіпотетичною структурою:



Нефелориметрично встановлено, що навіть після короткотривалого оброблення суспензії (усього 60 s) седиментації частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ передує певний індукційний період, протягом якого зміни оптичної густини середовища не виявлено. Його тривалість закономірно зростає від 10 до 300 s зі збільшенням часу оброблення суспензії від 60 до 1800 s. На підставі аналізу кривих седиментації попередньо обробленого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ дійшли висновку, що індукційний період зумовлений не тільки збільшенням дисперсності частинок кальцію гідроксиду, але й наявністю на їх поверхні електричних зарядів. Електрофоретичними дослідженнями методом рухомої межі підтверджено існування на поверхні частинок кальцію гідроксиду, обробленого в кавітаційних полях, позитивних електричних зарядів. Так, ξ -потенціал частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ після 30 min оброблення його суспензії в УЗ випромінювачі сягав 85 mV, що притаманно типовим колоїдним системам.

Набування частинкою кальцію гідроксиду після кавітаційного оброблення властивостей колоїдної може значно розширити область використання суспензії $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Її, наприклад, можна буде застосовувати не лише як традиційний реагент, але й як коагулянт у технологіях кондиціювання природних та очищення стічних вод, який спричинятиме агрегування частинок-забруднювачів води, зокрема заряджених, з подальшим їх осадженням.

Зі збільшенням тривалості оброблення суспензії в УЗ випромінювачі від 5 до 30 min (відповідно в діапазоні внесеної енергії 20...130 $\text{J}/(\text{s}\cdot\text{dm}^3)$) ξ -потенціал зростає практично прямолінійно (рис. 3, крива 1). При цьому межа розділу контактної рідини та суспензії в електрофоретичному апараті не була достатньо чіткою, що свідчить про досить широкий дисперсний склад суспензії.

У разі оброблення суспензії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в ГД кавітаторі межа розділу контактної рідини та суспензії була чіткою, контрастною, тобто суспензія характеризується значно вужчим дисперсним складом порівняно з обробленою в УЗ випромінювачі.

Електрокінетичний потенціал суспензії, обробленої в ГД кавітаторі впродовж 5...7 min (за внесеної в систему енергії в межах 10...20 $\text{J}/(\text{s}\cdot\text{dm}^3)$), сягає максимального значення (83 mV),

що майже в 2,5 рази більше, ніж при застосуванні УЗ випромінювача за такої ж тривалості оброблення (рис. 3). За подальшого оброблення суспензії в ГД кавітаторі спостерігають його монотонне зниження, що пропорційне зменшенню кількості заряджених дисперсних частинок у системі й, можливо, збільшенню їх розмірів внаслідок часткової агрегації. Це можна пояснити інтенсивним подрібненням частинок кальцію гідроксиду в кавітаційних полях, що призводить до різкого зростання площі поверхні гетерофазі (рис. 4). Новоутворена – ювенільна – поверхня володіє значною енергією, що, як відомо, призводить до агрегації частинок й, відповідно, зменшення загального запасу поверхневої енергії гетерофазі – як наслідок, відбувається інактивація $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Отже, попередню кавітаційну активацію кальцію гідроксиду як реагенту або ж інтенсифікацію хіміко-технологічного процесу за участі $\text{Ca}(\text{OH})_2$ необхідно здійснювати впродовж строго визначеного проміжку часу.

На підставі аналізу морфології частинок дійшли висновку, що під час УЗ кавітації переважаючий вплив на формування мікрорельєфу мають кумулятивні струмені. Тому на поверхні частинок знаходиться велика кількість заглиблень, які мають форму кратерів (рис. 4b). Однак відсутність на деякій частині слідів кавітаційної ерозії свідчить, що тривалість перебування частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в області розвиненої кавітації суттєво відрізнялась.

Кавітація та супутні явища під час оброблення суспензії в ГД кавітаторі є більш руйнівні (рис. 4c). Ймовірно, переважаючий вплив належить трибомеханічному руйнуванню та дії ударних хвиль, а вплив кумулятивних струменів незначний – характерних кратерів дуже мало. На рис. 4c чітко видно багато тріщин

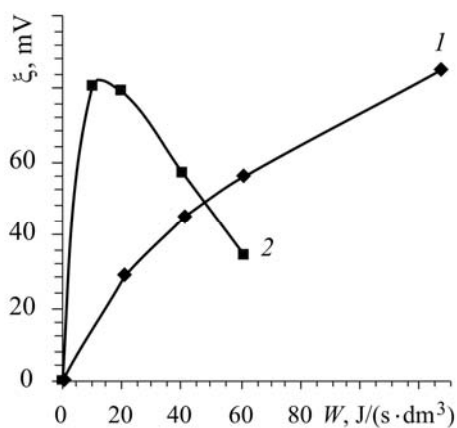


Рис. 3. Залежність електрокінетичного (ξ) потенціалу частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ від внесеної в систему енергії (W): 1 – УЗ випромінювач; 2 – ГД кавітатор.

Fig. 3. Dependence of electrokinetic (ξ) potential of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles on energy (W) brought in the system: 1 – ultrasonic (UZ) emitter; 2 – hydrodynamic (HD) cavitator.

різного розміру, гострих сколів та інших дефектів поверхні. Заглибини мають інший вигляд, ніж на рис. 4b – вони є згладженішими. Ймовірно, це зумовлено дією мікропотоків, які виникають під час зіткнення струменів суспензії в кавітаторі. При цьому утворюється значна кількість дуже дисперсних частинок. Це спричиняє різке підвищення реакційної здатності твердофазних частинок кальцію гідроксиду після оброблення його суспензії в кавітаційних полях, створених у ГД кавітаторі. Про це свідчить характер кальцію карбонату, що утворюється на поверхні частинок під час контакту з повітрям, що містить CO_2 (рис. 5).

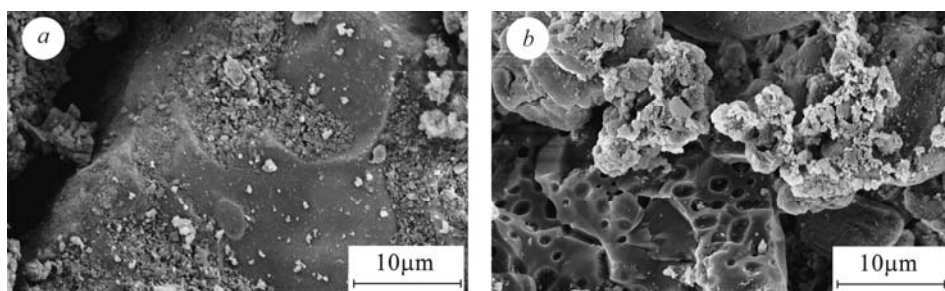


Рис. 4. REM частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$: до оброблення (a) та оброблених у кавітаційних полях, створених УЗ випромінювачем (b) та ГД кавітатором (c) за $W = 15 \text{ J/s}\cdot\text{dm}^3$.

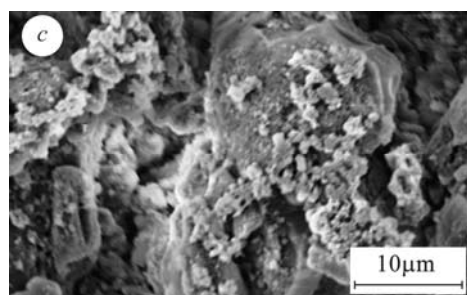


Fig. 4. REM of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles: before treatment (a) and treated in the cavitation fields created by US emitter (b) and HD cavitator (c) at $W = 15 \text{ J/s}\cdot\text{dm}^3$.

Спайність кристалів ромбоедричного й скаленоедричного габітусу в трьох напрямках (за ромбоедром) є характерною ознакою кальциту (CaCO_3) [11]. Це свідчить про типову взаємодію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і CO_2 з утворенням кальцію карбонату. Його кількість оцінювали за визначенням вмісту карбону(IV) оксиду газооб'ємним методом. В обробленій суспензії вміст CaCO_3 був на 57% більшим, ніж у необробленій, що однозначно свідчить про її вищу хімічну активність. Цей висновок також підтверджує зовнішній вигляд кристалів кальцію карбонату, що належать до пластинчастих, тонкопластинчастих й лускуватих (рис. 5b), які формуються за значної кількості центрів кристалізації в системі. Збільшення кількості центрів кристалізації зумовлене диспергуванням частинок кальцію гідроксиду в кавітаційних полях за будь-якого способу їх збудження.

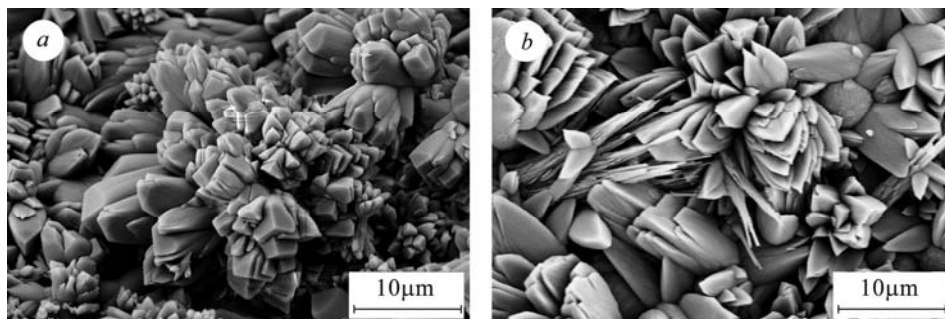


Рис. 5. REM поверхні $\text{Ca}(\text{OH})_2$, вкритого CaCO_3 . Необроблена (a) та оброблена впродовж 30 min (b) суспензії.

Fig. 5. REM of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ surface covered by CaCO_3 . Non-treated (a) and treated for 30 min (b) suspensions.

ВИСНОВКИ

Збільшення реакційної здатності суспензії кальцію гідроксиду забезпечується її обробленням у кавітаційних полях. Кавітаційне оброблення в ГД кавітаторі характеризується оптимальною тривалістю процесу, за якого ξ -потенціал сягає максимальних значень – 83 mV. Зростання хімічної активності малорозчинного кальцію гідроксиду сприятиме інтенсифікації гетерогенних процесів за участі кальцію гідроксиду, зокрема, кондиціювання природних і стічних вод, очищення викидних газів від сполук кислотного характеру (SO_2 , HCl, NO_x) тощо. ГД кавітатори струменевого типу характеризуються найвищими ККД та практично повною відсутністю ерозійного руйнування.

РЕЗЮМЕ. Исследовано изменение дисперсности частиц гидроокиси кальция и их морфологии под воздействием кавитационных процессов. Установлено, что в кавитационных полях одновременно с диспергированием образуются заряженные частицы гидроокиси кальция коллоидного типа. Показано, что после кавитационной обработки, особенно в гидродинамических кавитаторах струйного типа, химическая активность суспензии гидроокиси кальция существенно возрастает.

SUMMARY. The change of dispersion of calcium hydroxide particles and their morphology is investigational under action of cavitation processes. It is established that in the cavitation fields simultaneously with dispersion the charged particles of calcium hydroxide of colloid type are formed. It is shown that after cavitation treatment, especially in hydrodynamic cavitators of stream lined type, the chemical activity of calcium hydroxide suspension increases substantially.

1. *Вітенько Т. М.* Механізм та кінетичні закономірності інтенсифікуючої дії гідродинамічної кавітації у хіміко-технологічних процесах: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук – Львів, 2010. – 36 с.
2. *Руденький С. О.* Дослідження впливу ультразвукової обробки на процес диспергування оксиду алюмінію і його властивості, одержаного кріохімічним методом // Наук. вісті Нац. техн. ун-ту України “Київський політехн. ін-т”. – 2008. – № 5. – С. 78–82.
3. *Матияшук А. М.* Інтенсифікація процесів очищення дифузійного соку цукрового виробництва із застосуванням кавітації: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: – К., 2000. – 32 с.
4. *Балабышко А. М., Зимин А. И., Ружицкий В. П.* Гидромеханическое диспергирование. – М.: Наука, 1998. – 330 с.
5. *Ультразвуковое оборудование* [Электронный ресурс]. ПКФ ООО “Сапфир”. – Режим доступу: <http://www.sapphire.ru/>.
6. *Хмелев В. Н.* Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2007. – 400 с.
7. *Ивченко В. М., Кулагин В. А., Немчин А. Ф.* Кавитационная технология / Под ред. акад. Г.В. Логвиновича. – Красноярск: Изд-во КГУ, 1990. – 200 с.
8. *Промтов М. А.* Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика. – М.: Машиностроение-1, 2001. – 260 с.
9. *Застосування гідродинамічного кавітатора в технологіях водоочищення* / З. О. Знак, Р. В. Мних, П. М. Судома, А. М. Гусяк // Матеріали сьомої Міжнар. наук.-практ. конф. “Розвиток наукових досліджень 2011” (м. Полтава, 28–30 листопада 2011 р.). – Полтава: ІнтерГрафіка, 2011. – 9. – С. 25–26.
10. *Мних Р. В., Знак З. О.* Застосування акустичних випромінювань у технологіях реагентного очищення стічних вод // Зб. тез доповідей Всеукраїнської наук.-практ. конф. молодих учених, аспірантів і студентів “Вода в харчовій промисловості”. – Одеса: ОНАХТ, 2011. – С. 94–95.
11. *Зиман З. З.* Основи структурної кристалографії: Навч. пос. для студентів вищих навчальних закладів. – Харків: Харків. нац. ун-т ім. В. Н. Каразіна, 2008. – 212 с.

Одержано 28.02.2013