

УДК 628.54

СОНОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ ЭФФЕКТИВНОЙ И БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ ВАКУУМ-ВЫПАРНЫХ АППАРАТОВ

О. И. Юрченко, Л. В. Бакланова, А. Н. Бакланов, М. А. Добрян

Показана возможность использования сонолюминесцентной спектроскопии в автоматизированной системе эффективной работы вакуум-выпарных аппаратов. При этом относительное стандартное отклонение результатов определения содержания хлорида натрия не превышало 0.05, а хлорида калия 0.08, что хуже, чем гравиметрическим методом – 0.01, но лучше, чем атомно-абсорбционным методом – 0.11 и 0.12 соответственно.

Ключевые слова: хлориды натрия и калия, определение содержания, вакуум-выпарной аппарат, сонолюминесцентная спектроскопия.

Введение

Вакуум-выпарной аппарат – сложная система, эффективная и безопасная работа которой требует непрерывной информации о содержании в природных рассолах хлоридов натрия и калия, а также микропримесей [1]. Применение для этого гравиметрии, титриметрии, пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии и даже стационарного варианта сонолюминесцентной спектроскопии не удовлетворяют требованиям современного производства по экспрессности и точности [2,3]. Необходимость автоматизации работы вакуум-выпарных аппаратов обусловлена аperiodичным циклическим характером изменения состава рассола в каждой конкретной скважине. Кроме того, после отбора пробы рассола с глубины 300-400 м, вследствие изменения давления, происходит изменение его первичного состава. В то же время, в вакуум-выпарные аппараты рассол попадает практически под тем же давлением, под которым он находился в природных условиях. Вследствие этого имеется несоответствие в составах рассола в пробе для анализа и в его технологическом варианте, в связи с чем снижается эффективность работы вакуум-выпарных аппаратов [1-3].

Экспериментальная часть

Использовали сонолюминесцентный спектрометр на базе атомно-абсорбционного спектрометра ААС-3 (Германия). Отбор проб и измерение содержания основного вещества проводили в сонолюминесцентной камере - 1, помещаемой непосредственно в скважину (рис.1). Рассол через впускной клапан - 2 под действием давления в системе (1.2 - 1.4 атм.) подавали в камеру вместимостью 1000 мл. С помощью автоматической системы поддержания необходимой температуры, состоящей из термодары - 3, помещенной в защитный кожух, специальной рубашки для прокачки охлаждающей жидкости - 4 и блока прокачки и охлаждения - 5, устанавливали соответствующую температуру рассола и проводили измерение. Далее рассол откачивали с помощью микронасоса - 6 в накопитель - 7 и оттуда вновь сбрасывали в скважину. Затем цикл повторялся вновь. Обновление пробы рассола в сонолюминесцентной камере и последующие измерения происходили каждые 25 мин, что соответствует технологическому циклу подачи рассола в вакуум-выпарные аппараты [1]. Причем, результаты анализа предшествуют технологическому циклу, что позволяет вовремя скорректировать параметры работы вакуум-выпарного аппарата.

Камеру изготавливали из кварцевого стекла толщиной 20 - 22 мм и устанавливали во внутренний защитный стальной кожух. Источником ультразвуковых колебаний служили стандартные пьезоэлектрические излучатели - 8 с рабочими частотами ультразвука (УЗ) - 500 кГц, 1 МГц, 2 МГц и 2.5 МГц типа ЦТС-19, изготовленные из цирконата титана-свинца [4, 5]. Питание пьезоэлектрического излучателя осуществляли от лампового генератора типа 24-УЗГИ-К-1.2 - 9, позволяющего изменять частоты УЗ от 50 кГц до 2.5 МГц [5]. Сонолюминесцентное излучение регистрировали фотоумножителем ФЭУ-109 - 10 через прозрачное кварцевое окошко

- 11. Рассол насыщали аргоном сорт высший через барбатер - 13. Клапаны безопасности - 14 были рассчитаны на давление 20 атм, имели обводные микроканалы с ключами для сбрасывания давления в камере. Использовали реактивы квалификации не ниже ч.д.а. Растворы готовили на дистиллированной воде.

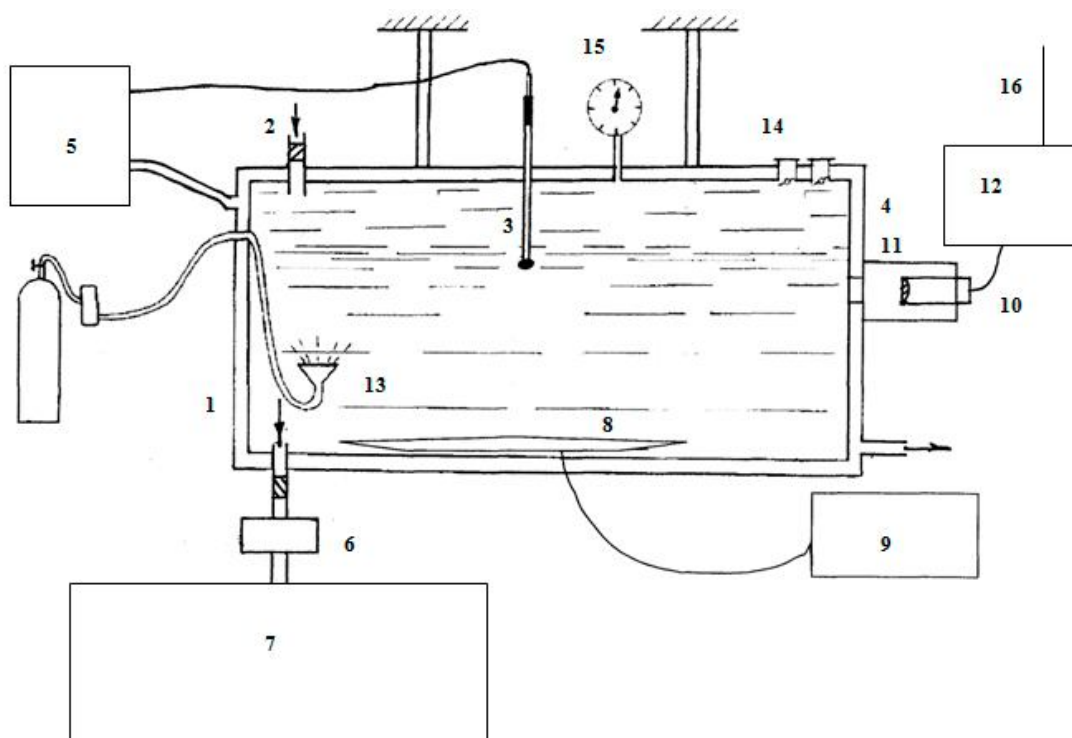


Рисунок 1. Сонолюминесцентная камера

1- сонолюминесцентная камера; 2 - впускной клапан; 3- термопара; 4 - рубашка для прокачки охлаждающей жидкости; 5 - блок прокачки; 6 - микронасос; 7 - накопитель; 8 - пьезоэлектрический ультразвуковой излучатель; 9 - генератор ультразвука; 10 - фотоумножитель; 11 - кварцевое окно; 12 - усилитель; 13 - барбатер; 14 - клапаны безопасности; 15 - контрольный манометр; 16 - антенна.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. 1000 мл раствора рассола под действием давления в системе (1.2-1.4 атм.) подавали в камеру вместимостью 1000 мл, насыщали аргоном в течение 5 мин, охлаждали до определенной температуры. В качестве спектрохимического буферного раствора водили хлорид цезия до концентрации примерно 30 г/л. Воздействовали УЗ частотой 1 МГц, 2 МГц, 2.5 МГц, интенсивностью от 1 до 12 Вт/см². Настраивали сонолюминесцентный спектрометр на соответствующие аналитические линии определяемых элементов согласно [5] и определяли их содержание. Во время опытов подачу газа не прекращали во избежание дегазации раствора. Опыты по изучению влияния частоты УЗ на интенсивность сонолюминесценции проводились с использованием максимально возможной интенсивности УЗ – 12 Вт/см², ограниченной возможностями используемого оборудования, в частности – механической прочностью пьезокерамического излучателя [4]. Весь процесс протекал в автоматическом режиме.

Результаты и их обсуждение

Максимумы всех зарегистрированных спектров сонолюминесценции при повышении частоты УЗ были сдвинуты в инфракрасную область (табл. 1) и примерно соответствовали спектрам, используемым в эмиссионной спектрометрии, что также подтверждает сделанный нами ранее вывод об эмиссионной природе спектров сонолюминесценции [5]. Интенсивность сонолюминесценции одних и тех же элементов при переходе частоты УЗ от 500 кГц до 2.5 МГц снижалась, причем значительное уменьшение интенсивности сонолюминесценции наблюдалось при переходе от 1.0 до 2.5 МГц. Это объясняется тем, что для достижения определенного уровня кавитационной активности, при которой происходит максимально возможная интенсивность

сонолюминесценции, необходима и соответствующая величина интенсивности УЗ, которая возрастает с увеличением частоты [5- 7].

Таблица 1. Интенсивность сонолюминесценции элементов в водных растворах хлоридов элементов в зависимости от частоты ультразвука и концентрации растворов, определённая при соответствующих длинах волн

Определяемый компонент	Концентрация раствора, г/л	Интенсивность сонолюминесценции, отн. ед.			
		500 кГц	1 МГц	2 МГц	2.5 МГц
NaCl	50	3.5	1.5	0.7	0.5
	100	7.1	3.1	1.4	1.0
	200	14.0	6.3	3.1	2.1
	600	18.5	9.2	4.1	3.2
	λ, нм	589.8	590.0	590.1	590.1
KCl	50	6.5	2.1	1.2	1.0
	100	12.8	4.0	2.0	1.9
	200	24.0	8.1	4.0	3.9
	λ, нм	766.6	766.8	766.8	766.9

Примечание. В таблице представлены усредненные результаты шести опытов. Интенсивность УЗ – 12 Вт/см².

Следует отметить, что зависимость интенсивности сонолюминесценции от концентрации хлоридов натрия и калия носила прямо пропорциональный характер при использовании УЗ частот от 500 кГц до 2.5 МГц. Интенсивность сонолюминесценции хлоридов калия и натрия при повышении интенсивности ультразвука возрастала вплоть до максимально возможной интенсивности УЗ – 12 Вт/см² (табл.2). Очевидно, что, как и в случае использования УЗ низких частот (18–47 кГц), должна наблюдаться оптимальная величина интенсивности УЗ, соответствующая максимально возможной интенсивности сонолюминесценции для данной системы [5, 6].

Таблица 2. Интенсивность сонолюминесценции хлоридов калия и натрия в водных растворах в зависимости от интенсивности ультразвука и концентрации растворов

Определяемый компонент	Концентрация раствора, г/л	Интенсивность сонолюминесценции, отн. ед.			
		9 Вт/см ²	10 Вт/см ²	11 Вт/см ²	12 Вт/см ²
NaCl	200	3.5	5.0	5.8	6.3
	300	5.1	7.3	8.5	9.2
KCl	100	1.8	2.5	3.2	4.0
	200	3.6	5.0	6.4	8.1

Примечание. В таблице представлены усредненные результаты шести опытов. Частота УЗ – 1 МГц для растворов NaCl, KCl.

Таблица 3. Результаты определения содержания основного вещества в рассолах

Проба рассола на основе	Введено, г/л	Найдено, г/л (n=6)							
		Сонолюминесцентным методом				Потенциометрическим или гравиметрическим * методами		Атомно-абсорбционным методом [7]	
		УЗ 2.0 кГц		УЗ 2.5 МГц					
		x	S _r	x	S _r	x	S _r	x	S _r
NaCl	0	185	0.03	179	0.05	159	0.10	162	0.12
	20	203	0.02	195	0.05	175	0.12	170	0.11
LiCl	0	–	–	55	0.02	50	0.11	48	0.05
	100	132	0.08	151	0.02	147	0.12	150	0.08
KCl	0	125	0.04	119	0.05	120	0.06	119	0.12
	50	170	0.02	172	0.02	177	0.07	165	0.11

* Анализ выполнен аргентометрическим методом.

Из результатов опытов, приведенных в табл.3, 4 следует, что наилучшими метрологическими характеристиками при определении высоких концентраций растворов солей обладают гравиметрический и сонолюминесцентный методы, однако гравиметрический метод длителен и трудоемок. Остальные методы имеют худшие метрологические характеристики, чем метод сонолюминесцентной спектрометрии.

Таблица 4. Результаты определения содержания основного вещества в галургических рассолах

Проба рассола на основе	Найдено, г/л (n=6)			
	Гравиметрическим методом		Титриметрическим методом	
	x	S _r	x	S _r
NaCl	187	0,01	180	0.04
KCl	123	0,01	119	0.05

Анализ выполнен химлабораторией Украинского научно-исследовательского института соляной промышленности

Выводы

Таким образом, показана возможность использования сонолюминесцентной спектроскопии в автоматизированной системе эффективной работы вакуум-выпарных аппаратов.

При этом, относительное стандартное отклонение результатов определения содержания хлорида натрия не превышало 0.05, а хлорида калия- 0.08, что хуже, чем гравиметрическим методом – 0.01, но лучше, чем атомно-абсорбционным методом 0.11 и 0.12 соответственно.

Литература

1. Фурман А.А., Бельды М. П., Соколов И.Д. Поваренная соль. Производство и применение в химической промышленности.–М.: Химия, 1989.– 272 с.
2. Фурман А.А., Шрайбман С.С. Приготовление и очистка рассола.–М.: Химия, 1966.– 232 с.
3. Бакланова Е.А., Чмиленко Ф.А., Сонолюминесцентная спектроскопия – новый перспективный метод анализа // Известия вузов. Химия и химическая технология. -2005.-Т.48, № 1. – С. 3–6.
4. Фридман В.М. Ультразвуковая химическая аппаратура.– М. : Машиностроение, 1967. – 211 с.
5. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. - Днепропетровск: изд-во Днепропетровского госуниверситета, 2001- 224 с.
6. Ультразвук. Маленькая энциклопедия / Гл.ред. И.П. Голямина – М.: Сов. энцикл., 1979.– 400 с.
7. Бакланов О.М., Авдеев А.П., Чмиленко Ф.О., Бакланова Л.В. Аналітична хімія кухонної солі та розсолів.- Краматорськ, 2011.- 284 с.

References

1. Furman A.A., Bel'dy M. P., Sokolov Y.D. Povarennaya sol'. Proyzvodstvo y pryumenenye v khymycheskoy promyshlennosty.–M.: Khymyya, 1989.– 272 s.
2. Furman A.A., Shraybman S.S. Pryhotovlenye y ochystka rassola.–M.: Khymyya, 1966.– 232 s.
3. Baklanova E.A., Chmylenko F.A., Sonolyumynestsentnaya spektroskopyya – novyye perspektivnyye metod analyza // Yzvestyya vuzov. Khymyya y khymycheskaya tekhnolohyya.-2005.-Т.48, № 1. – S. 3–6.
4. Frydman V.M. Ul'trazvukovaya khymycheskaya apparatura.– M. : Mashyno-stroenye, 1967. – 211 s.
5. Chmylenko F.A., Baklanov A.N. Ul'trazvuk v analytycheskoy khymyye. Teoryya y praktyka. - Dnepropetrovsk: yzd-vo Dnepropetrovskoho hosunyversyteta, 2001- 224 s.
6. Ul'trazvuk. Malen'kaya entsyklopedyya / Hl.red. Y.P. Holyamyna – M.: Sov. entsykl., 1979.– 400 s.

7. Baklanov O.M., Avdyeyenko A.P., Chmylenko F.O., Baklanova L.V. Analychna khimiya kukhonnoyi soli ta rozsoliv.- Kramators'k, 2011.- 284 s.

Поступила в редакцию 11 октября 2013 г.

О. І. Юрченко, Л. В. Бакланова, О. М. Бакланов, М. О. Добріян. Сонолюмінесцентна спектроскопія в автоматизованій системі ефективної та безпечної роботи вакуум-випарних апаратів

Показана можливість використання сонолюмінесцентної спектроскопії в автоматизованій системі ефективної роботи вакуум-випарних апаратів. При цьому відносне стандартне відхилення результатів визначення вмісту хлориду натрію не перевищувало 0.05, а хлориду калію 0.08, що гірше за гравіметричний метод – 0.01, але краще за атомно-абсорбційний метод – 0.11 та 0.12 відповідно.

Ключові слова: хлориди натрію та калію, визначення вмісту, вакуум-випарний апарат, сонолюмінесцентна спектроскопія.

O. I. Yurchenko, L. V. Baklanova, O. M. Baklanov, M. O. Dobriyan. Sonoluminescent spectroscopy in the automated system of efficient and safe work of vacuum-evaporating apparatus.

The possibility of using the sonoluminescent spectroscopy in the automated system of efficient work of vacuum-evaporating apparatus has been shown. The relative standard deviation does not exceed 0.05 for the content of sodium chloride and 0.08 for the content of potassium chloride. This is worse than the gravimetric determination (0.01) but better than the atomic absorption spectrometry determination (0.11 and 0.12 respectively).

Key words: sodium and potassium chlorides, contents determination, vacuum-evaporating device, sonoluminescent spectroscopy.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).