

УДК 66.684

Л.І. Шевчук, Н.С. Караман, В.Л. Старчевський
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів

ВПЛИВ ТИСКУ НА ОКИСНЕННЯ ДОМІШОК ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК В УМОВАХ КАВІТАЦІЇ

© Шевчук Л.І., Караман Н.С., Старчевський В.Л., 2002

Вивчено вплив тиску на окиснення домішок органічних речовин у стічних водах. Досліджено залежність константи швидкості реакції від тиску та температури.

The influence of pressure upon oxidization of organic impurities of waste water has been studied. Dependence of effective constants rate upon pressure and temperature was investigated.

Одним з можливих шляхів інтенсифікації процесів окиснення органічних сполук у водних розчинах є застосування енергії ультразвукових (УЗ) коливань. Найефективнішим у цьому напрямку – використання енергії акустичної кавітації, що виникає при проходженні через рідину коливань достатньої потужності.

Нами вивчено вплив УЗ кавітації на хімічне окиснення молекулярним киснем органічних домішок стічних вод ВАТ «Оріана» м.Калуш, Івано-Франківської області. Для проведення досліджень під тиском використовували реактор з нержавіючої сталі марки Х18Н9Т. Діаметр реактора 36 мм, висота 200 мм. В реактор вмонтовано штуцери для термопари, відбору проб, подачі і виходу газів. Ультразвукові коливання частотою 22 кГц від генератора УЗДН-2Т передавали за допомогою магнітострикційного випромінювача, зануреного в об'єм досліджуваної рідини (100 мл) з початковим значенням ХСК₀. У нижню частину апарата барботували кисень. Перевіряли систему на герметичність і термостатували її. При досягненні в реакторі заданої температури та тиску одночасно подавали кисень і вмикали ультразвуковий генератор. Зразки для аналізів об'ємом 1 мл відбирали через 30 хв.

Як об'єкти досліджень використовували також модельні суміші з дистильованої води та *n*-бутанолу (сум.№1) з початковим значенням хімічного споживання кисню ХСК₀=1860-3125 мг/л і неочищену стічну воду з ВАТ «Оріана» (сум.№2). Досліди проводили при температурах $T=293-333\text{K}$ та тиску $p=0,5\cdot 10^5-4\cdot 10^5\text{Па}$ (надл.) Для порівняння аналогічні експерименти проводили без ультразвуку.

Лабораторні експерименти при використанні суміші №2 не дозволили отримати відтворювані результати, що пов'язано з нестабільністю і непостійним якісним та кількісним складом органічних домішок. Для одержання коректних даних і визначення оптимальних умов реакції досліди з використанням модельної суміші №1 здійснювали при фіксованих кількісному та якісному складах органічних домішок.

На складний вільнорадикальний ланцюговий характер процесів окиснення органічних сполук впливає багато чинників: температура, тиск (парціальний тиск кисню), наявність ініціаторів чи інгібіторів, природа розчинника та ін. Введення в таку систему ще одного чинника – акустичної кавітації, ефективність якої, в свою чергу, також залежить від

температури, тиску, природи газу, фізико-хімічних характеристик субстрату, потужності, частоти УЗ – часто приводить до несподіваних, а, в деяких випадках, й до парадоксальних, на перший погляд, результатів. Тому при застосуванні УЗ в процесах окиснення необхідно вивчити вплив кожного з цих чинників окремо.

Як показали наші експерименти, при трьох досліджуваних температурах швидкість окиснення домішок в ультразвуковому полі є вищою, ніж без ультразвуку, що узгоджується з попередніми результатами [1].

Відомо, що для більшості звукохімічних реакцій зміна тиску кисню в системі впливає не лише на швидкість окиснення, але й на склад утворених продуктів [2,3,4]. Разом з тим, із зміною тиску змінюється ефективність кавітаційних процесів. Оскільки в даних умовах паралельно відбуваються дві реакції окиснення – термічна, яка залежить тільки від температури, та звукохімічна, яка залежить від параметрів кавітації, то на загальну швидкість окиснення впливають обидві реакції, кожна з яких в конкретному випадку може бути визначальною. Тому необхідно враховувати вплив тиску як на термічні, так і на звукохімічні реакції.

Так, для окиснення оцтового альдегіду (283К) максимальна швидкість окиснення спостерігається при $4 \cdot 10^5$ Па. Залежність швидкості окиснення циклогексану від тиску при 413К також досягає максимуму при $5,5 \cdot 10^5$ Па, а далі знижується. Для кротонового альдегіду характерна слабка залежність швидкості окиснення від тиску і чіткого максимуму на кривих не спостерігається. Очевидно, це пов'язано із більшою в'язкістю і температурою кипіння кротонового альдегіду порівняно з ацетальдегідом і циклогексаном [5].

Вплив тиску на швидкість окиснення домішок органічних сполук в полі ультразвукових хвиль вивчено на прикладі суміші № 1 при температурах 313 – 323К.

При окисненні суміші №1 (313К) без ультразвуку спостерігається лінійна залежність, а в ультразвуковому полі із зростанням тиску константа швидкості його окиснення різко зростає, досягає максимального значення при $0,5 \cdot 10^5$ Па (рис.1), а далі зменшується і в діапазоні тиску $3 \cdot 10^5$ – $4 \cdot 10^5$ Па значення константи швидкостей вирівнюються і є практично наближеними ($0,2 \cdot 10^4$ – $0,25 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$).

При температурі окиснення 303К в ультразвуковому полі із збільшенням тиску константа швидкості досягає максимального значення $0,5 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$, а далі зменшується.

Залежність константи швидкості окиснення н-бутанолу від тиску при 323К також досягає максимуму при $0,5 \cdot 10^5$ Па, а далі знижується.

Із проаналізованих графічних залежностей випливає, що залежність константи швидкості окиснення суміші № 1 без УЗ від тиску в інтервалі $1 \cdot 10^5$ – $4 \cdot 10^5$ Па має лінійний характер. Залежність константи швидкості окиснення в полі ультразвукових хвиль від тиску в діапазоні досліджуваних температур має екстремальний характер, максимум досягається при тиску $0,5 \cdot 10^5$ Па в діапазоні досліджуваних температур (рис.2), а далі різко зменшується. Екстремальний характер кривої при 313К виражений яскравіше, що узгоджується з попереднім висновком про зв'язок ефективності дії УЗ з температурою процесу. Як видно з рис. 2, існує певний оптимум для тиску $0,5 \cdot 10^5$ Па (надл.), при якому окиснення відбувається з максимальною швидкістю. Зміна тиску в бік його підвищення або зниження приводить до зменшення швидкості окиснення домішок. Зміни, які відбуваються у закономірностях окиснювальних перетворень органічних речовин під впливом УЗ при підвищенні або зниженні тиску, зумовлюються зміною співвідношень часу розтріскування кавітаційної бульбашки та періоду акустичних коливань.

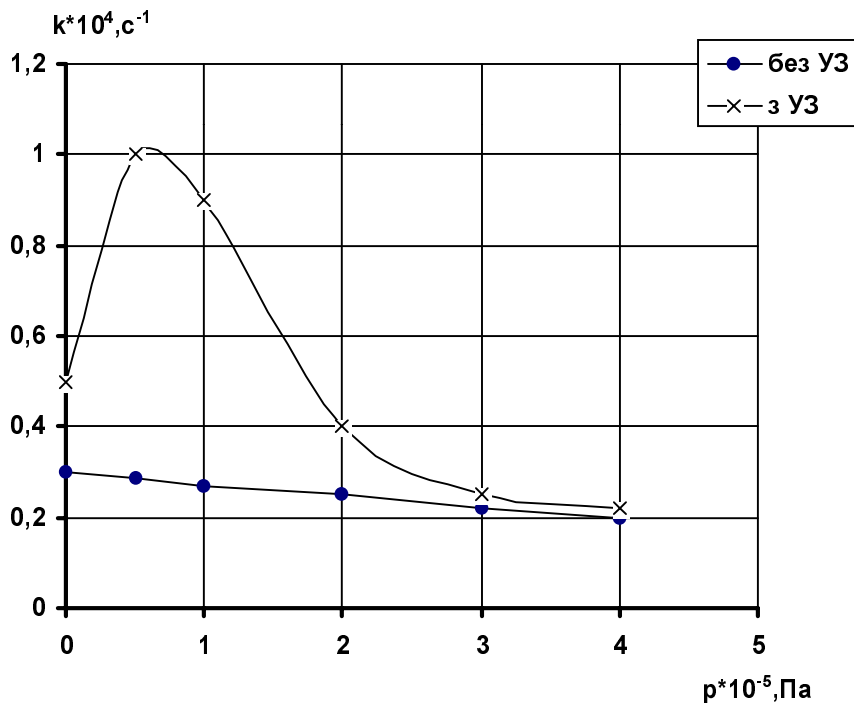


Рис. 1. Залежність константи швидкості окиснення сум.№1 від тиску при: $T=313K$, УЗ – 22кГц

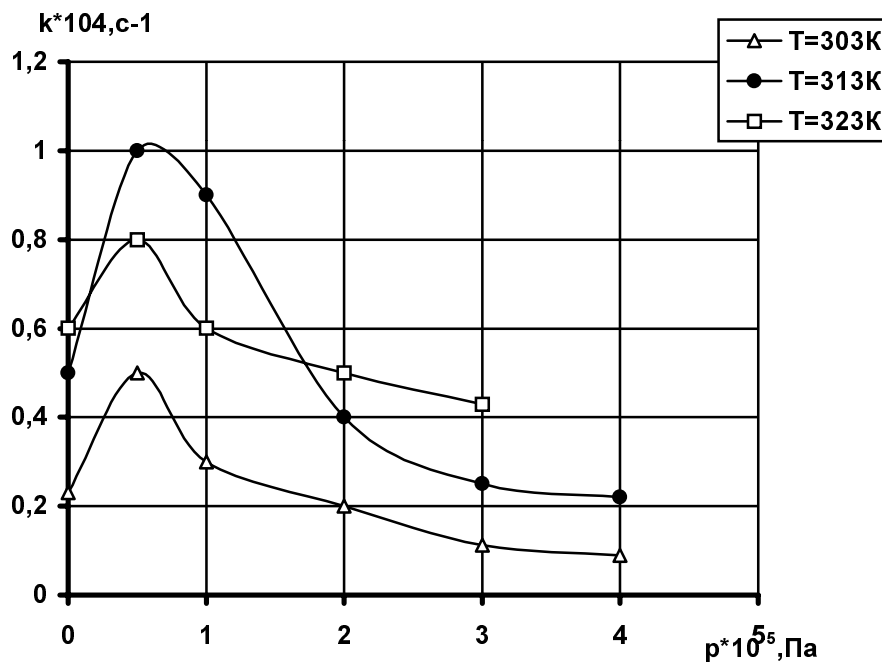


Рис. 2. Звукохімічна залежність константи швидкості окиснення сум.№1 від тиску при різних температурах, УЗ – 22кГц

Отже, зростання статичного тиску збільшує ефективність сплескування кавітаційних бульбашок, але утруднює стадію їх утворення. З іншого боку, зростання температури полегшує виникнення кавітації, але зменшує її ефективність. Отже, сумарна залежність швидкості окиснення органічних сполук в ультразвуковому полі від тиску має максимум, місце розташування якого залежить від температури реакції і фізичних властивостей субстрату.

Отже, дослідження, проведені на модельних сумішах, показали, що оптимальними умовами ультразвукової обробки стічних вод є температура 313 – 318К та тиск $0,5 \cdot 10^5$ Па (надл.).

1. Шевчук Л.І., Старчевський В.Л. Окиснення водних розчинів органічних сполук в умовах кавітації // Вісн. НУ "Львівська політехніка". – 2000. – №395. – С.50 – 52. 2. Кучер Р.В., Опейда Й.А., Туровський А.А. Реакційна здатність радикалів і молекул в гомолітичних реакціях. – К.: Наукова думка, 1972. – 160с. 3. Березин И.В., Денисов Е. Т., Эмануэль Н.М. Кинетика и химизм жидкофазного окисления циклогексана // Вопр. хим. кинет., катализа и реакц. способ. – 1955. 4. Березин И.В. Кинетика и химизм жидкофазного окисления циклогексана и n-гептана кислородом воздуха под давлением // Автореф. дис. канд. хим. наук. – М., 1953. 5. Старчевський В.Л. Наукові основи ультразвукової активації процесів окислення органічних сполук. Дис. док.тех.наук: 05.17.04. – Л., 1996. – 254с.

УДК 66.021.3: 615.015.14

Я.М. Гумницький, В.В. Мельничук, О.А. Нагурський
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра екології та охорони навколишнього середовища

ЗАСТОСУВАННЯ КАПСУЛЬОВАНИХ ДОБРИВ ДЛЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОГО СТИМУЛЮВАННЯ РОСТУ РОСЛИН

© Гумницький Я.М., Мельничук В.В., Нагурський О.А., 2002

Описано екологічні проблеми застосування добрив і запропоновано використання капсульованих добрив з метою регулювання їх концентрації в навколишньому середовищі. Досліджено кінетику росту рослин залежно від способу внесення добрив.

The ecological problems of capsulated fertilizers application for its concentration regulating in the environment are explained. The kinetic of the plants growing according to type of the fertilizers is determined.

Відомо, що з добрив, внесених в ґрунт, тільки частина використовується рослинами. У середньому для усіх сільськогосподарських культур коефіцієнт використання добрив (КВД) становить: азотних – 50 – 60 %, фосфорних 10 – 25, калійних – 50 – 60 % [1, 2].

Збільшення доз добрив призводить не лише до ще більших втрат поживних речовин, а й до зниження КВД. Тому питання подальшого підвищення рівня хімізації слід тісно пов'язувати з вивченням поведінки добрив у ґрунті та системою ґрунт – добриво – рослина. З одного боку, внесення добрив повинно забезпечити оптимальний рівень кореневого живлення культур сівозміни, з іншого, – потрібно домагатися, щоб потреба рослин в елементах живлення задовольнялася затратами для підтримування родючості ґрунту при допустимих їх витратах, які не допускають забруднення вод залишками добрив.

З використанням добрив пов'язано ряд екологічних проблем, таких, як засолення ґрунтів, вимивання калійних та нітратних добрив у підземні водоносні горизонти, глобальним наслідком цієї проблеми є забруднення нітратами Чорного моря. В переважній