

УДК 66.684

Шевчук Л.І., Старчевський В.Л.
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ТОП

ОКИСЛЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК В УМОВАХ КАВІТАЦІЇ

© Шевчук Л.І., Старчевський В.Л., 2000

У даній роботі вивчено вплив умов окислення органічних речовин у водних розчинах під дією ультразвуку. Досліджено залежність константи швидкості реакції від концентрації вихідної речовини та температури.

In this work are presented results on the influence of conditions on organic compounds oxidation in the water solutions treated by ultrasound. The dependence of the reaction rate constant from the concentration of initial compound and temperature was investigated.

Забруднення навколишнього середовища стало глобальною проблемою сучасного світу. В біосфері різко зросла кількість свинцю, ртуті, кадмію, міді, цинку та інших важких металів техногенного походження, які здійснюють токсичний вплив на живі організми, в тому числі і на організм людини.

Сьогодні найбільше шкодять навколишньому середовищу комунальні та промислові стічні води, які необхідно очищувати. Найбільш розповсюдженою є біохімічна очистка в аеротенках або біофільтрах, де сукупність мікроорганізмів харчується органічними забрудненнями, розкладаючи їх за допомогою ферментів та розчиненого у воді кисню. В результаті біомаса цих організмів наростає з утворенням активного надлишкового мулу. Він має вміст води 97...98 %, колоїдно зв'язаної з твердою фазою. Через те такі осади практично не зневоднюються. Крім цих осадів на вході в очисні споруди у відстійниках осідає так званий сирій осад. Основними недоліками цих процесів є великий об'єм аеротенків та мала продуктивність реакційного об'єму. Тому актуальною проблемою сьогодення є інтенсифікація процесів окислення органічних сполук. Одним із методів інтенсифікації є використання енергії ультразвукових (УЗ) коливань.

Найбільш ефективним в цьому напрямку є застосування енергії акустичної кавітації, що виникає при проходженні через рідину коливань різної частоти.

Нами вивчено вплив УЗ кавітації на хімічне окислення органічних домішок стоків ВАТ “Оріана”, м.Калуш Івано-Франківської області. УЗ коливання частотою 22 кГц передавали за допомогою магнітострикційного випромінювача, зануреного в об'єм рідини (100 мл). У нижню частину апарату барботували кисень повітря. Як об'єкти досліджень використовували модельні суміші з дистильованої води та н-бутанолу (сум. № 1) з почаковим значенням хімічного споживання кисню ХСК= 1860-3125 мг/л, а також дистильовану воду та молочну сироватку (сум. № 2) – ХСК=9000-14000 мг/л і неочищену стічну воду з ВАТ “Оріана” (сум. № 3). Дослід проводили при температурах $T=303-328$ К для суміші із молоч-

ною сирваткою і $T=293-323$ К для суміші із н-бутанолом та тиску $p=0,1$ МПа. Для порівняння аналогічні експерименти проводили без ультразвуку.

Як показали наші експерименти, в інтервалі досліджуваних температур швидкість окислення домішок в ультразвуковому полі є вищою, ніж без УЗ. Це свідчить, що із збільшенням температури швидкість звуко-хімічної реакції окислення зростає повільніше, ніж швидкість термічної, що узгоджується з попередніми результатами [1] при окисленні стічних вод промислових підприємств (табл.1).

Таблиця 1

Залежність константи швидкості окислення водних розчинів органічних сполук від початкової концентрації вихідних речовин

№ п/п	Досліджувана речовина	T, К	[ХСК] ₀ , мг/л	$k \cdot 10^4, c^{-1}$ з УЗ	[ХСК] ₀ , мг/л	$k \cdot 10^4, c^{-1}$ без УЗ
1	сум. №1	303	3125.0	1.3	2656.0	1.0
2	сум. №2	303	13200.0	2.8	12800.0	1.5
3	сум. №3	303	118.53	2.0	99.46	1.0
4	сум. №1	323	2358.3	2.8	2150.0	3.0
5	сум. №2	323	26000.0	5.13	24200.0	4.23
6	сум. №3	323	165.0	0.1	99.46	0.06

Це пояснюється тим, що із зростанням температури підвищується швидкість випаровування рідини і її парціальний тиск в середині кавітаційної порожнини, що полегшує стадію її росту і підвищує ефективність кавітаційних процесів. Подальше зростання температури хоча і прискорює утворення та зростання кавітаційних бульбашок, але різке підвищення парціального тиску рідини в середині кавітаційної порожнини утруднює стадію їх сплескування і тим знижує ефективність кавітації. Тобто, залежність швидкості звуко-хімічної реакції окислення домішок в ультразвуковому полі від температури не підлягає рівнянню Арреніуса, а визначається фізичними властивостями рідини (в'язкість, температура кипіння) та умовами проведення процесу (природа газу та його тиск). Ось чому подальші підвищення температури при окисленні домішок в ультразвуковому полі є недоцільними, оскільки швидкість термічної реакції окислення з ростом температури підвищується швидше, ніж звукохімічної. Тому нами були проведені експерименти при оптимальній температурі, при якій спостерігається найвищий кавітаційний ефект $T=318$ К для суміші із молочною сирваткою та $T=313$ К для суміші із н-бутанолом.

Таблиця 2

Залежність константи швидкості окислення н-бутанолу в водному розчині від умов експерименту ($\tau=120$ хв)

№ п/п	T, К	$k \cdot 10^4, c^{-1}$		$k_{УЗ}/k$
		з УЗ	без УЗ	
1	293	0.60	0.35	1.71
2	305	1.3	1.0	1.3
3	313	2.5	2.1	1.19
4	323	2.8	3	0.94

Кінетичні криві зміни ХСК спрямляються в координатах $[\ln C_A / C_{A0}; \tau]$, що свідчить про реакцію 1-го порядку. Обробка прямих дозволяє обчислити константу швидкості реак-

ції окислення домішок (табл.2) Як свідчать наші експерименти, константи швидкості окислення домішок без ультразвуку практично не залежать від тиску кисню в досліджуваному інтервалі, що добре узгоджується з теоретичними та експериментальними результатами дослідників, які працюють в цій області [2, 3]. За розрахунками Маргуліса М.А. [4,5] константа швидкості звукохімічного розкладу (сонолізу) води становить 10^{-4} - 10^{-5} с⁻¹, що є співрозмірною величиною із константою швидкості окислення домішок.

Аналогічні результати отримані і при окисленні стічних вод ВАТ “Оріана”. Однак складність та неідентифікованість домішок у промисловості призводять до значних похибок аналітичного контролю суміші, тому однозначно оцінити вплив різних факторів на константу швидкості реакції в даний час неможливо.

Отже, застосування акустичної кавітації у процесі рідинно-фазного окислення органічних домішок в стічних водах призводить до інтенсифікації процесу окислення і змін у кількісному складі продуктів. Із збільшенням температури ефект ультразвукової дії зменшується, тоді як швидкість термічної реакції зростає.

1. Шевчук Л.І., Старчевський В.Л. Кінетичні закономірності та аналіз механізму реакції окислення домішок стічних вод // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. 1999. № 362. С.125-126. 2. Ятчишин І.І., Хорварт І. Некоторые особенности механизма окисления альдегидов // Нефтехимия. 1980. Т.20. № 4. С.123-125. 3. Мельник С.Р. Інтенсифікація процесів рідиннофазного окислення алкілароматичних вуглеводнів: Автореф. дис. ...канд. техн. наук. Львів, 1995. 4. Маргуліс М.А. Основы звукохимии. М., 1984. 5. Маргуліс М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М., 1986.

УДК 541.128.13

Цибух Р.Д., Гуменецький В.В.
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ХТНГ

ВПЛИВ АЛЮМІНІЮ НА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Fe-Bi-Mo ОКСИДНОГО КАТАЛІЗАТОРА В ПРОЦЕСІ ОКИСЛЮВАЛЬНОГО ДЕГІДРУВАННЯ ЕТИЛБЕНЗОЛУ ДО СТИРОЛУ

© Цибух Р.Д., Гуменецький В.В., 2000

Розглянуто вплив домішок алюмінію на каталітичні властивості системи Fe-Bi-Mo-O в реакції окислювального дегідрювання етилбензолу. Визначено оптимальний елементарний склад каталізатора та оптимальні умови проведення процесу.

The influence of aluminium on the catalytic properties of Fe-Bi-Mo-O system in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene has been considered. The optimum composition of the catalyst and optimum conditions of the process realization have been estimated.