

Л.І. Шевчук, Т.В. Чайківський, В.Л. Старчевський  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

## МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ЗВУКОХІМІЧНОГО ОКИСНЕННЯ ДОМІШОК ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК У СТІЧНИХ ВОДАХ

© Шевчук Л.І., Чайківський Т.В., Старчевський В.Л., 2004

**Рівняння математичної моделі процесу ультразвукового очищення стічних вод від домішок органічних сполук підтверджують дані теоретико-експериментального дослідження щодо визначальності впливу на константу швидкості окиснювальних реакцій обраних нами чинників.**

**The mathematical model equation of ultrasound process of wasted waters cleaning from organic compounds admixtures confirms the data of theoretical and experimental investigation regarding the determination influence on speed constant of oxidation reactions of chosen factors.**

**Постановка проблеми.** Резервом підвищення якості і ефективності водоочищення є очищення стічних вод від органічних сполук окисненням, проте недосконалість сучасних хімічних, електро- та фізико-хімічних методів водоочищення висуває потребу у розробленні та дослідженні нових високоефективних технологій очищення стічних вод від органічних сполук, зорієнтованих на використанні енергії ультразвукових коливань як найефективнішого засобу інтенсифікації процесів окиснення та створення ефективних каталітичних систем.

У попередніх наших дослідженнях [1] теоретично обґрунтовано та експериментально доведено, що домішки органічних сполук у водних розчинах при ультразвуковій обробці окиснюються за допомогою вільних радикалів  $^{\circ}\text{OH}$  і  $\text{HO}_2^{\circ}$ , а не пероксидом водню, як це вважали раніше.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Аналіз даних літературних джерел [2, 3] щодо ефективності застосування як електрофізичних впливів, так і каталітичних процесів переконливо свідчить, що на сьогоднішній день все ж відсутні ефективні каталізатори, здатні не тільки прискорити, а і здешевіти процеси очищення стічних вод і їх створення та ґрунтовне дослідження є актуальною і важливою як науковою, так і народногосподарською задачею.

Це підтверджує актуальність наукових досліджень, зорієнтованих, зокрема, на підвищення якості очищення стічних вод від домішок органічних сполук інтенсивними окисними процесами, ініційованими сучасними засобами електрофізичних впливів.

**Метою роботи** було моделювання звукохімічного окиснення домішок органічних сполук у стічних водах з одержанням аналітичних функціональних залежностей ХСК і константи швидкості реакції від впливу певних факторів [3, 4]. Об'єктами досліджень в роботі є стічні води ЗАТ “ЛУКОР” м. Калуш, Івано-Франківської області. В переважній більшості стічні води мають суміш різних органічних сполук (багатокомпонентний субстрат) в різних концентраціях і фазово-дисперсному стані. Велика кількість органічних і неорганічних речовин ускладнює можливість процесу дослідження кожного з них, тому як еталонні об'єкти було вибрано воду з домішками деяких органічних (*n*-бутанолу) речовин, що здатні окиснюватись.

Було створено модельну суміш з дистильованої води та *n*-бутанолу (сум. № 1) з початковим значенням хімічного споживання кисню  $\text{ХСК}_0 = 1860\text{--}3125\text{ мг/дм}^3$ . Досліди проводили при  $T = 297\text{--}333\text{ К}$  та тиску  $p = 0,5 \cdot 10^5\text{--}4 \cdot 10^5\text{ Па}$  (надл.). Для порівняння аналогічні експерименти проводили без ультразвуку.

У роботі використано реактор для дослідження впливу ультразвуку на хімічні перетворення органічних речовин із нержавіючої сталі марки Х18Н9Т для проведення досліджень під тиском.

Діаметр реактора 36 мм, висота 200 мм. У 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 см<sup>3</sup>) з відомим ХСК. Закривали реактор кришкою з приєднаним до неї магнітостріктором, перевіряли систему на герметичність і термостатували. При досягненні в реакторі заданої температури і тиску одночасно подавали газ та вмикали ультразвуковий генератор. Зразки для аналізів об'ємом 1 см<sup>3</sup> відбирали через 30 хв.

Згідно з нашими попередніми дослідженнями звукохімічного окиснення домішок органічних сполук у стічних водах найбільший вплив на зменшення ХСК мають температура, наявність ультразвукових коливань, тиск та час реакції. Ці параметри і стали базовими факторами для планування експерименту, а ХСК – функція відгуку [4, 5].

Для проведення планування процесу звукохімічного окиснення домішок органічних сполук у стічних водах, згідно із попередніми дослідженнями, вибрані такі рівні зміни факторів, які подано в табл. 1.

Таблиця 1

**Рівні зміни факторів, які впливають на процес звукохімічного окиснення домішок органічних сполук у стічних водах**

Параметр, $Z_i$	Основний рівень, $Z_{i0}$	Інтервал зміни, $D_{Z_i}$	Межі зміни параметра	
			верхній	нижній
Температура процесу, К	323	10	333	303
Час реакції, с	3600	1800	5400	1800
Ультразвук, кГц	11	11	22	0

Проведена серія дослідів згідно із матрицею планування повного трифакторного експерименту (табл. 2) та розраховані коефіцієнти регресійних рівнянь для функції відгуку (табл. 3).

Таблиця 2

**Розширена матриця планування повнофакторного експерименту типу 2<sup>3</sup> процесу звукохімічного окиснення домішок органічних сполук у стічних водах**

№ з/п	Фактори			ХСК, мг/дм <sup>3</sup>	
	T, К	t, с	v, кГц	експер.	розрах.
1	313	1800	22	1277,7	1277,702
2	313	5400	22	540,0	540,011
3	333	1800	22	491,3	491,320
4	333	5400	22	32,8	32,800
5	313	1800	0	1570,0	1570,021
6	313	5400	0	780,0	780,040
7	333	1800	0	1209,6	1209,6410
8	333	5400	0	100,8	100,830

Аналізуючи значення коефіцієнтів, можна зробити висновок, що на ХСК мають позитивний вплив всі вибрані нами фактори (температура, час реакції і ультразвук).

Для оцінки дисперсії відтворювання проведено три паралельні досліди в центральній точці плану. Після розкодування змінних та зведення подібних членів одержане таке регресійне рівняння у фізичних змінних:

$$ХСК, мг/дм^3 = 5112,3 - 10,055T + 1,166t + 501,27v - 0,004428Tt - 1,648Tv - 0,11751tv + 0,0003775Ttv,$$

яке придатне до адекватного опису процесу звукохімічного окиснення домішок органічних сполук у стічних водах.

## Значимі коефіцієнти регресії

Показник	Функція відгук ХСК, мг/дм <sup>3</sup>
$b_0$	750,28
$b_1$	-291,7
$b_2$	-386,9
$b_3$	-164,8
$b_{12}$	-4,95
$b_{13}$	-31,75
$b_{23}$	87,825
$b_{123}$	74,75

Розв'язуючи одержане регресійне рівняння на мінімум функції відгуку, оскільки бажаним було досягнути якомога найменшого значення ХСК, одержуємо оптимальні межі проведення процесу окиснення домішок органічних сполук у стічних водах. Знайдені оптимальні умови проведення процесу окиснення графічно зображені на рис. 1–3.

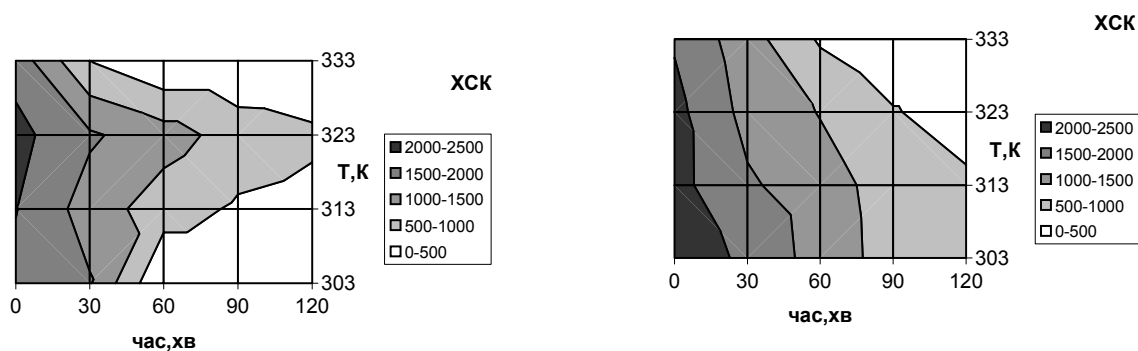


Рис. 1. Розподіл оптимальної температури проведення процесу звукохімічного окиснення домішок органічних сполук у стічних водах від часу при різних значеннях ХСК,  $p = 10^5$  Па,  $UЗ = 22$  кГц

Рис. 2. Розподіл оптимальної температури проведення процесу окиснення домішок органічних сполук у стічних водах від часу при різних значеннях ХСК,  $p = 10^5$  Па

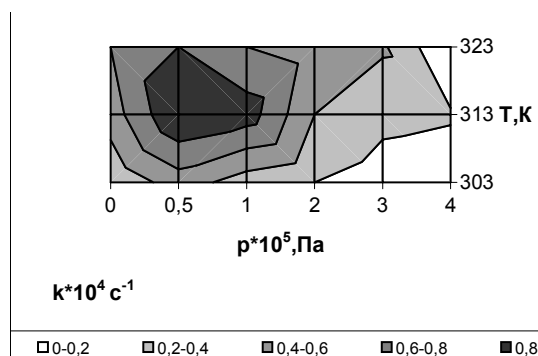


Рис. 3. Розподіл оптимального тиску проведення процесу звукохімічного окиснення домішок органічних сполук у стічних водах від температури та константи швидкості реакції,  $UЗ = 22$  кГц

Регресійне рівняння вважається адекватним, якщо виконується умова

$$F_p \leq F,$$

де  $F$  – критичне значення критерія Фішера [128];  $F_p$  – розрахункове значення критерія Фішера.

Перевіривши це рівняння на адекватність на основі критерію Фішера, одержали, що  $F_p = 1$ , а  $F = 4,07$ , тобто ця умова виконується.

На рис. 1 зображено поверхню в межах умов проведення звукохімічного окиснення (температура 303...333 К, час 0–120 хв). Оптимальні умови перебігу звукохімічної реакції окиснення домішок органічних сполук знаходяться в площині температури 303...313 К і часі озвучування 90–120 хв, де досягається значення ХСК менше 500 мг/дм<sup>3</sup>. Мінімальне значення ХСК, як видно з цього рисунка, досягається і в площині температури 333 К та часі озвучування 90–120 хв, але не за рахунок кавітаційних процесів, а через прискорення швидкості термічної реакції, що і було підтверджено експериментально.

Оптимум термічного процесу окиснення домішок органічних сполук у стічних водах спостерігається при найвищій температурі реакції 333 К (рис. 2) в площині часу 90–120 хв і ХСК 0–500 мг/дм<sup>3</sup>.

З рис. 3 видно розподіл оптимального тиску в площині  $0,4 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  Па (надл.) і температурі 313...323 К, де константа швидкості реакції досягає найвищого значення.

**Висновок.** За допомогою математичної моделі нами встановлено, що поряд із визначальністю впливу на інтенсивність окислювальних реакцій процесу рідкофазового окиснення домішок органічних сполук в ультразвуковому полі основних технологічних параметрів, до яких належать температура і час реакції, не менш вагоме значення має взаємозв'язок і взаємовплив часу реакції із наявністю ультразвукових коливань, що підтверджують рівняння регресії створеної математичної моделі, яка адекватно описує процес кавітаційного очищення стічних вод.

1. Шевчук Л.І., Старчевський В.Л. Окислення водних розчинів органічних сполук в умовах кавітації // Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка". – 2000. – № 395. – С. 50. 2. Кульський Л.А. Основы химии и технологии воды. – К: Наук. думка, 1991. – 564 с. 3. Петрієр С. Про використання ультразвуку для очищення стічних вод. Фігуєра де Роз: III з'їзд європейського товариства звукохіміків. – 1993. – 180 с. 4. Скатецкий В.Г. Математическое моделирование физико-химических процессов. – Минск: Высшей шк, 1981. – 144 с. 5. Веденятин Г.В. Общая методика исследования и обработки опытных данных. – М.: Колос, 1973. – 200 с.

УДК 66.01-52

В.І. Грицай, Я.П. Юсик

Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра автоматизації теплових та хімічних процесів

## ВИЗНАЧЕННЯ ФАКТОРІВ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ ОПТИМІЗАЦІЇ РОБОТИ ВИПАРНИКА

© Грицай В.І., Юсик Я.П., 2004

**Розглянуто питання мінімізації енергетичних затрат у випарниках з природною циркуляцією рідини у кип'ятильнику та паровим гарячим теплоносієм.**

**Questions of minimization of power expenses in evaporators with natural circulation of a liquid in a boiler and the steam hot heat-carrier are considered.**

**Постановка проблеми та її зв'язок із важливими практичними завданнями.** Випарники, що є значними споживачами теплової енергії, використовуються в хімічних технологіях для переведення рідкого реагенту в парову фазу у випадку газопарових реакторів. Тут буде розглянуто випарники з природною циркуляцією рідини у кип'ятильнику та паровим гарячим теплоносієм. Рациональна організація процесу у випарнику дасть змогу збільшити його продуктивність та отримати значну економію теплової енергії

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Математичні моделі (ММ) теплообмінної апаратури, побудовані на основі теплових балансів [1, 3, 5, 19–21], не враховують особливостей теплових процесів, що в них відбуваються. Сучасні функціональні схеми автоматизації (ФСА) [1, 3–5, 7–9]