

ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ОКИСНЕННЯ ДОМІШОК ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК У СТІЧНИХ ВОДАХ НА ЙОГО ЕФЕКТИВНІСТЬ

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

Досліджено вплив тиску і частоти ультразвуку на швидкість окиснення органічних домішок з метою встановлення оптимальних умов перебігу процесу як в ультразвуковому полі, так і без нього. Встановлена залежність константи швидкості реакції від тиску.

The pressure and ultrasound frequency influence upon oxidation speed of the organic impurities was researched with the aim of optimal process condition determination as in ultrasound field as without one. The dependence of sound chemical reaction speed constant upon pressure was determined.

Постановка проблеми. Незважаючи на доволі широке розмаїття сучасних промислових водоочисних технологій, достатньо ефективних, які поєднували б у собі значну продуктивність та високий ступінь очищення із низькою собівартістю процесу, на жаль, не створено. Частково вирішення проблеми покращання якості очищення стічної води від різноманітних забруднень, зокрема, полягає у якісному її очищенні від органічних сполук, оскільки цей різновид забруднень є не тільки одним із найрозповсюдженіших, а і вартісних та енергоємних під час здійснення очисних операцій. Найефективнішим шляхом очищення водних розчинів від органічних сполук є їх окиснення, однак, незважаючи на доволі велику кількість різновидів методів очищення води від органічних сполук, включаючи біологічні, хімічні, електрохімічні та електрофізичні, створюваний ними окисний ефект, а, відповідно, і зумовлена ними очисна здатність, є недостатніми.

Це підтверджує актуальність наукових досліджень, спрямованих на вдосконалення існуючих та створення нових високоефективних водоочисних технологій і реалізуючого їх устаткування, зорієнтованих, зокрема, на підвищення якості очищення стічних вод від домішок органічних сполук інтенсивними окисними процесами, ініційованими сучасними засобами електрофізичних впливів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Останніми роками все більшого розвитку набуло вивчення ультразвуку як перспективного ініціатора хімічних реакцій, зокрема, процесів окиснення [1, 2, 3]. Висока густина енергії ($10^3 \dots 10^6$ Вт/см³) та інтенсивність (10^5 Вт/см²) поля ультразвукових хвиль зумовлює велику перспективу використання ультразвуку для ініціювання процесів окиснення.

Метою роботи було дослідити можливість окиснення домішок органічних речовин стічних вод в умовах кавітації та встановлення оптимальних умов проведення процесу.

Об'єктами досліджень в роботі є стічні води ЗАТ “ЛУКОР” м. Калуш, Івано-Франківської області. У переважній більшості стічні води мають суміш різних органічних сполук (багатокомпонентний субстрат) в різних концентраціях і фазово-дисперсному стані (розчин, емульсія, суспензія), які окиснюються з різними швидкостями як паралельно, так і послідовно. 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 модельні суміші з дистильованої води та *n*-бутанолу (сум. № 1) з початковим значенням хімічного споживання кисню $XCK_0 = 1860\text{--}3125$ мг/дм³ і неочищену стічну воду з ЗАТ “ЛУКОР” (сум. № 2). Досліди проводили при $T=297\text{--}333$ К та тиску $p = 0,5 \cdot 10^5\text{--}4 \cdot 10^5$ Па (надл.). Для порівняння аналогічні експерименти проводили без ультразвуку.

В 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 см³) 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 см³ відбирали через 30 хв.

За величиною концентрації розчиненого кисню в окислювальних органічних сполуках, перш за все, експериментально встановлено характер режиму процесу ультразвукового водоочищення (дифузійний чи кінетичний). Для цього при заданій температурі реакції створювався загальний тиск газу, при якому швидкість окиснення була максимальною. Цей тиск підтримувався постійною подачею аргонокисневої суміші з відомим вмістом кисню і досліджувалась залежність швидкості окиснення сполук від парціального тиску кисню або його концентрації в субстраті. Із зростанням парціального тиску кисню швидкість окиснення домішок органічних сполук зростає (рис. 1), потім досягає максимального значення і далі не змінюється.

Це є підставою для підтвердження, що рідкофазове окиснення органічних сполук в ультразвуковому полі у доволі широкому діапазоні умов (температура $T = 297\text{--}333\text{ K}$, парціальний тиск кисню $p = 10^5\text{--}5 \cdot 10^5\text{ Па}$) протікає в кінетичній області, що підтверджує, зокрема, сталість швидкості окиснення за певних інтенсивності перемішування (100–500 об/хв) та витрат кисню (2–2,7 л/год).

Як розглядалось в [4], експериментальне дослідження впливу температури на звукохімічне окислення домішок органічних сполук дає підставу для висновку, що в досліджуваному діапазоні температур (297–333 K) швидкість рідкофазового окиснення домішок органічних сполук в ультразвуковому полі на 14–37 % перевищує швидкість окиснення без наявності ультразвуку, що підтверджує ефективність застосування ультразвуку в процесах рідкофазового окиснення органічних домішок у стічних водах.

Для більшості звукохімічних реакцій зміна тиску кисню в системі не лише впливає на швидкість окиснення, але й змінює ефективність кавітаційних процесів.

При окисненні суміші № 1 (303 K) без ультразвуку спостерігається лінійна залежність, а в ультразвуковому полі із збільшенням тиску константа швидкості його окиснення різко зростає, досягає максимального значення при $0,5 \cdot 10^5\text{ Па}$ (рис. 2), а далі зменшується і в діапазоні тиску $3 \cdot 10^5\text{--}4 \cdot 10^5\text{ Па}$ значення констант швидкостей вирівнюються і є практично близькими ($0,075 \cdot 10^4\text{--}0,113 \cdot 10^4\text{ с}^{-1}$).

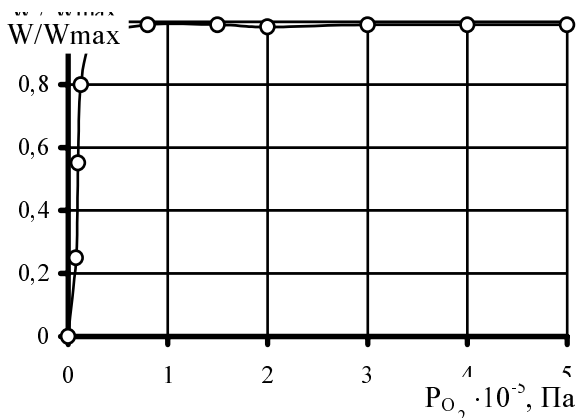


Рис. 1. Залежність відносної швидкості окиснення домішок органічних сполук від парціального тиску кисню під дією ультразвуку.
Загальний тиск $5 \cdot 10^5\text{ Па}$, $T=303\text{ K}$

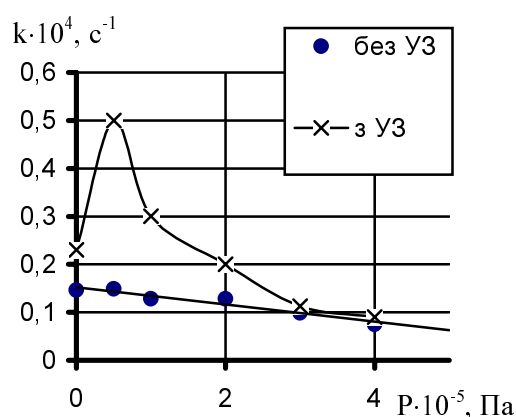


Рис. 2. Залежність константи швидкості окиснення сум. № 1 від тиску при:
 $T=303\text{ K}$, УЗ – 22 кГц

Залежність швидкості окиснення суміші №1 від тиску в діапазоні досліджуваних температур має екстремальний характер, максимум досягається при тиску $0,5 \cdot 10^5$ Па (рис. 3), а далі різко зменшується.

Під час рідкофазового окиснення домішок органічних сполук в ультразвуковому полі із збільшенням парціального тиску швидкість окиснення стрімко наростає, сягаючи максимуму, зумовленого умовами процесу (температурою реакції та фізико-хімічними властивостями субстрату), а в подальшому зменшується, опускаючись до значень швидкостей окисних реакцій без ультразвуку, що є сталими і не залежать від тиску.

Зростання статичного тиску збільшує ефективність заплескування кавітаційних бульбашок, але утруднює стадію їх утворення. З іншого боку, зростання температури полегшує виникнення кавітації, але зменшує її ефективність. Ось чому залежність швидкості звукохімічних реакцій від тиску має максимум, положення якого визначається температурою та фізико-хімічними параметрами процесу. Подальші підвищення температури при окисненні домішок в ультразвуковому полі є недоцільними, оскільки швидкість термічної реакції окиснення із зростанням температури підвищується швидше ніж звукохімічної. Аналогічне явище спадання швидкості звукохімічної реакції із зростанням температури – характерне для всіх процесів, що відбуваються в ультразвуковому полі.

Аналіз отриманих експериментальних даних, як видно з рис. 4, показує, що при оптимальній температурі 313 К і тиску $0,5 \cdot 10^5$ Па (надл.) швидкість окиснення домішок органічних сполук в ультразвуковому полі є вищою, ніж без ультразвуку. Константа швидкості звукохімічної реакції становить $5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ проти константи швидкості без ультразвуку – $4 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, що більше ніж на порядок.

Зміни, які відбуваються у закономірностях окиснювальних перетворень органічних речовин під впливом ультразвуку при підвищенні або зниженні тиску, зумовлюються зміною співвідношень часу розтріскування кавітаційної бульбашки та періоду акустичних коливань.

Як видно з рис. 4, 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 органічних сполук.

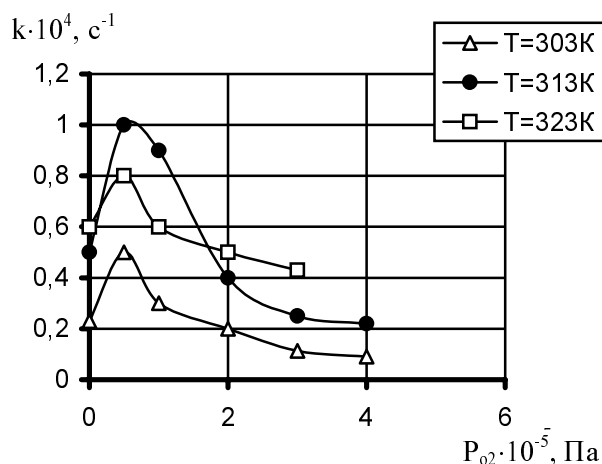


Рис. 3. Звукохімічна залежність константи швидкості окиснення сум. №1 від тиску при різних температурах, УЗ – 22 кГц

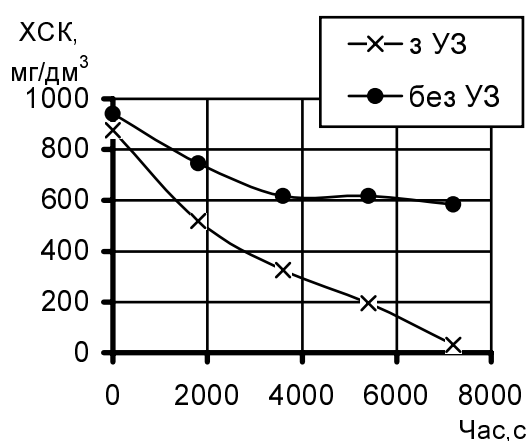


Рис. 4. Залежність ХСК стічної води ЗАТ "ЛУКОР" від часу при $T = 313\text{K}$ і $p = 0,5 \cdot 10^5$ Па (надл.) при різних умовах експерименту

Висновки. Дослідження, проведені на модельних сумішах, показали, що оптимальними умовами ультразвукової обробки стічних вод є температура 313 К та тиск $0,5 \cdot 10^5$ Па (надл.). Отже, експериментальне зростання швидкості окиснення домішок органічних речовин в ультразвуковому полі на 14–37 % порівняно із швидкостями окиснення без ультразвуку переконливо підтверджує ефективність застосування ультразвуку для інтенсифікації водоочисних технологій.

1. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды. – К/: Наук. думка, 1991. – 564 с. 2. Васькина Т.В. Жидкофазное окисление низкомолекулярных альдегидов в поле ультразвуковых колебаний: Дис. ...канд. хим. наук. – Львов, 1984. 3. Пат. 94037453 Россия, МПК C02F1/00, C02 F 9/12. Станция глубокой доочистки производственных сточных вод / В.И. Лукьянов, А.Н. Сиверская. – №2000112863/12; Заявл.2000.05.23; Оpub.2001.05.27. 4. Шевчук Л.И., Старчевский В.Л. // Журн. химия и технология воды. – 2001. – № 4. – С. 371–377.

УДК 549.67:541.183

В. Новак, І. Майхжак-Куцемба, Я.М. Гумницький*

Університет “Політехніка Ченстоховська” (Польща),

*Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра екології та охорони навколишнього середовища

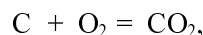
АДСОРБЦІЯ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ПРИРОДНИМ ЦЕОЛІТОМ

© Новак В., Майхжак-Куцемба І., Гумницький Я.М., 2004

*Досліджено статичку та кінетику адсорбції діоксиду вуглецю природним цеолітом.
Визначено вплив температури на адсорбційну здатність цеоліту та коефіцієнти
внутрішньої дифузії.*

*It is investigated a statics and kinetics adsorptions of dioxide of carbon by natural zeolite.
Influence of temperature on adsorptivity of zeolite and factors of internal diffusion is determined.*

Постановка проблеми. Виробництво енергії (електрики, тепла) у всьому світі зростає з кожним роком та вимагає спалювання великої кількості палива. Вуглецева частина палива перетворюється у діоксид вуглецю згідно з реакцією



який разом з димовими газами викидається до атмосфери, що спричиняє збільшення в ній його концентрації [1]. Відомо, що спектр поглинання цього газу лежить в інфрачервоній області, причому інтервал довжин хвиль λ припадає на максимальне інфрачервоне випромінювання Землі, що спричиняє так званий парниковий ефект, який належить до глобальних забруднень атмосфери.

Значному зростанню концентрації CO_2 запобігає Світовий океан, який абсорбує деяку його кількість, та реакції фотосинтезу за допомогою рослинного світу. Оскільки Світового океану не прибуває, а лісовий покрив землі зменшується, то концентрація CO_2 в атмосфері зростає. Світовою спільнотою введено квоти на викиди CO_2 до атмосфери (Київський протокол, 1997 р.) [2], що змушує шукати альтернативні рішення щодо зменшення викидів CO_2 .

Мета роботи полягала у дослідженні адсорбції CO_2 природними цеолітами, які в подальшому можуть бути використані як наповнювачі, наприклад, будівельних матеріалів. У цьому випадку завданням є не повне вловлення CO_2 , а лише певної його частини, що дасть змогу зменшити антропогенне навантаження на навколишнє середовище.

Експериментальні дослідження. Досліди проводились на експериментальній установці, основним апаратом якої була кварцева труба з нижньою перфорованою решіткою з системою нагріву і термостатування. Система дозволяє створювати псевдозріджений шар адсорбенту. Газова суміш необхідної концентрації подавалась з балонів повітря та CO_2 у змішувач. Об'ємні витрати газів встановлювались та реєструвались ротаметрами, а концентрація CO_2 у вихідній суміші та на виході з апарата за допомогою вимірного приладу Finor 710 фірми Mahiак, який з'єднаний з комп'ютером. Система вимірювання забезпечувала видачу як числових результатів аналізу, так і їх графічну інтерпретацію у вигляді вихідної кривої. Прилад працює у діапазоні концентрацій CO_2 0–100 %, а також у піддіапазоні 0–20 % з точністю ± 1 %. Параметром оцінки адсорбційної