

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

УДК 661.433; 66.084

ГНАТИШИН НАДІЯ МИХАЙЛІВНА

**ЕНЕРГО-, РЕСУРСООЩАДНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ПРОЦЕС
ЗНЕШКОДЖЕННЯ РІДКИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА НАТРІЮ
ГІПОХЛОРИТУ**

05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Науковий керівник –
доктор технічних наук, професор
Знак З.О.

Львів – 2015

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1	
ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ.....	12
1.1. Генезис гіпохлоритних стічних вод та рідких відходів.....	12
1.2. Методи знешкодження розчинів гіпохлоритів.....	13
1.2.1. Фізико-хімічні методи знешкодження гіпохлоритних стічних вод.....	14
1.2.2. Хімічні методи знешкодження гіпохлоритних стічних вод.....	16
1.3. Основні типи генераторів кавітаційного поля.....	24
1.4. Застосування кавітаційних технологій у технологіях кондиціювання рідкофазних середовищ.....	27
РОЗДІЛ 2	
ОПИС УСТАНОВОК, МЕТОДИК ВИКОНАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА АНАЛІЗІВ.....	31
2.1. Опис лабораторних установок та методик досліджень безреагентного та реагентного знешкодження гіпохлоритних стічних вод.....	31
2.2. Методики аналізів.....	34
2.2.1. UV/Viz-спектроскопія.....	34
2.2.2. Визначення величини хімічного споживання кисню за ДСТУ ISO 6060: 2003.....	34
2.2.3. Визначення вмісту натрію гіпохлориту.....	36
2.2.4. Методика волюмометричного визначення вмісту карбонатів у реакційному середовищі.....	36
РОЗДІЛ 3	
ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗКЛАДУ НАТРІЮ ГІПОХЛОРИТУ В	

КАВІТАЦІЙНИХ ПОЛЯХ.....	38
3.1. Дослідження процесу розкладу натрію гіпохлориту за ізотермічних умов.....	38
3.2. Дослідження процесу розкладу натрію гіпохлориту за адіабатичних умов.....	53
3.3. Дослідження процесу розкладу натрію гіпохлориту в гідродинамічному кавітаторі струменевого типу.....	58
3.4. Ймовірний механізм розкладу натрію гіпохлориту в кавітаційних полях.....	61
3.5. Висновки до розділу.....	62
РОЗДІЛ 4	
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ГІПОХЛОРИТНИХ СТІЧНИХ ВОД СТІЧНИМИ ВОДАМИ ОЛЕФІНОВОГО ЗАВОДУ.....	64
4.1. Дослідження взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками за механічного перемішування.....	65
4.2. Визначення кількості карбону(IV) оксиду, який утворюється під час взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками в ОСВ.....	78
4.3. Ймовірний механізм взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками, що міститься в ОСВ.....	79
4.4. Дослідження взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками у кавітаційних полях.....	80
4.5. Дослідження взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками ОСВ методом UV/Viz-спектрометрії.....	95
4.6. Встановлення кінетичних параметрів взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками олефінових стічних вод.....	100
4.7. Дослідження взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками ОСВ у кавітаційному полі за адіабатичних умов.....	109
4.8. Дослідження можливості утворення хлорзаміщених органічних сполук під час взаємодії гіпохлоритних та олефінових стічних вод....	112

4.9. Ймовірний механізм взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками у кавітаційних полях.....	113
4.9. Висновки до розділу.....	118

РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ОЧИЩЕННЯ ГІПОХЛОРИТНИХ СТІЧНИХ ВОД ТА УЗАГАЛЬНЕНИЙ ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНИЙ АНАЛІЗ	120
5.1. Технологічна схема безреагентного знешкодження гіпохлоритних стічних вод у кавітаційних полях.....	120
5.2. Технологічна схема знешкодження гіпохлоритних стічних вод за допомогою органовмісних стічних вод у кавітаційних полях.....	122
5.3. Опис гідродинамічного кавітатора струменевого типу.....	126
5.4. Узагальнений техніко-економічний аналіз запропонованого технологічного процесу кавітаційного знешкодження гіпохлоритних стічних вод.....	128
5.5. Висновки до розділу.....	131
ВИСНОВКИ.....	132
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ.....	134
ДОДАТКИ.....	154

ВСТУП

Актуальність теми. Під час виробництва натрію гіпохлориту, каустичної соди і хлору, а також у гідрометалургійних процесах одержання золота і срібла й очищенні газів від хлору утворюються рідкі відходи з низьким вмістом (20-40 г/дм³) натрію гіпохлоритів, що належать до сильних окисників. Тому такі рідкі відходи можуть спричинити деградацію біоценозів біологічних очисних споруд або природних водойм. Відтак, згідно з чинними нормативними документами, скидання гіпохлоритних відходів через їх високу токсичність для вказаних водних екосистем без попереднього, практично повного знешкодження гіпохлоритів не допускається. Існуючі технології термічного знешкодження гіпохлоритів, що містяться у рідких відходах, є тривалими і дуже енерговитратними, потребують застосування солей Купруму та Ніколу як каталізаторів, вартість яких, як і теплової енергії, постійно зростає; час здійснення процесу ці солі втрачаються незворотно.

Зазначені й інші недоліки термічного розкладу гіпохлоритів зумовлюють актуальність й важливість виконання досліджень, спрямованих на розроблення ефективної, екологічно та економічно обґрунтованої технології знешкодження гіпохлоритних рідких відходів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин Інституту хімії і хімічних технологій НУ „Львівська політехніка”. Тематика досліджень відповідає науковому напрямку кафедри ХТНР, її виконували згідно з науково-дослідною програмою Міністерства освіти і науки України та є частиною досліджень, виконаних відповідно до держбюджетних тем «Інтенсифікація процесів водопідготовки фізико-хімічними методами» (номер Державної реєстрації 0107U005041), «Очищення стічних вод в модульному анаеробно-аеробному реакторі» (номер Державної реєстрації 0111U008504), «Технології очищення висококонцентрованих органовмісних стічних вод (номер Державної реєстрації 0114U001698).

Мета і задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи полягала у розробленні технологічних засад і енергоресурсоощадної технології знешкодження гіпохлоритних стічних вод у кавітаційних полях, у тому числі й із застосуванням органовмісних стічних вод.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі завдання:

- виконати критичний аналіз джерел інформації щодо методів утилізації та знешкодження розчинів гіпохлоритів;
- дослідити вплив кавітаційних явищ на перебіг процесу, а також кінетичні параметри, технологічні та енергетичні показники розкладу натрію гіпохлориту як компоненту відповідних рідких відходів у кавітаційних пристроях різної потужності, що відрізняються способом збудження кавітаційного поля;
- запропонувати ймовірний механізм розкладу натрію гіпохлориту в кавітаційних полях;
- дослідити процес взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками – компонентами стічних вод виробництв олефінів;
- дослідити процес і встановити головні кінетичні закономірності взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками – компонентами стічних вод виробництв синтезу олефінів, у кавітаційних полях;
- виконати аналіз процесів, що відбуваються у кавітаційних полях під час взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками відповідних стічних вод, і запропонувати ймовірний механізм знешкодження натрію гіпохлориту;
- розробити технологічні схеми безреагентного і реагентного – із застосуванням органовмісних стічних вод – знешкодження гіпохлоритних рідких відходів із застосуванням акустичних технологій;
- виконати узагальнені матеріальні та енергетичні розрахунки процесів знешкодження гіпохлоритних рідких відходів у кавітаційних полях.

Об`єкт дослідження – процеси безреагентного і реагентного знешкодження гіпохлоритних стічних вод у кавітаційних полях.

Предмет дослідження – фізико-хімічні та кінетичні закономірності процесів, що відбуваються під час оброблення гіпохлоритних стічних вод, а також під час їх

взаємодії з органічними сполуками як компонентами стічних вод органічного синтезу в кавітаційних полях, їх вплив на ефективність очищення стічних вод.

Методи дослідження. Вплив кавітаційних полів на розклад натрію гіпохлориту та його взаємодію з органічними сполуками ароматичного та аліфатичного ряду вивчали методами спектрофотометрії в UV- і Viz-областях спектру та потенціометрії (редокс- та рН-метрії). Концентрації натрію гіпохлориту й органічних сполук у реакційних середовищах та ступінь очищення рідких відходів визначали на підставі даних стандартних методів об'ємного титрометричного аналізу: визначення величини хімічного споживання кисню та іодометрії. Вміст карбону(IV) оксиду в реакційному середовищі визначали волюмометричним методом. Визначення енергетичних показників роботи гідродинамічних кавітаторів різних типів здійснювали калориметрично за відомими методиками. Формування та поширення у реакторі області кавітації за різних потужностей випромінювача і методів її збудження визначали на підставі аналізу фотознімків і кінограм, а також оптичним методом – лазерним скануванням. Для оброблення результатів досліджень використовували персональний комп'ютер з використанням відповідного стандартного програмного забезпечення.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертаційній роботі наукову новизну мають такі результати:

- обґрунтування застосування явища кавітації для розкладу натрію гіпохлориту під час знешкодження відповідних рідких відходів;
- визначено головні кінетичні параметри розкладу гіпохлориту під час оброблення гіпохлоритних рідких відходів ультразвуковим випромінювачем та у гідродинамічному кавітаторі;
- ймовірний механізм розкладу натрію гіпохлориту у кавітаційних полях;
- кількісні закономірності взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками як компонентами рідких відходів вод виробництва сполук олефінового ряду;
- головні кінетичні параметри взаємодії натрію гіпохлориту з органічними

сполуками, що містяться у стічних водах виробництва сполук олефінового ряду, у кавітаційних полях;

– ймовірний механізм взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками, що містяться у стічних водах виробництва сполук олефінового ряду, у кавітаційних полях;

– технологічні засади процесу знешкодження гіпохлоритних рідких відходів у кавітаційних полях, зокрема зі застосуванням стічних вод виробництва сполук олефінового ряду.

Практичне значення одержаних результатів полягає у розробленні нових ефективних технологічних процесів знешкодження гіпохлоритних рідких відходів: перший – безреагентного у кавітаційних полях; другий – із застосуванням як реагентів органічних сполук, що містяться у стічних водах виробництв сполук олефінового ряду – у цьому разі досягається комплексне знешкодження рідких відходів і стічних вод, що містять сполуки з антагоністичними властивостями. Розроблено оригінальну конструкцію гідродинамічного струменевого кавітатора, який можна застосувати не тільки для знешкодження гіпохлоритних рідких відходів, але й інших технологічних процесах. Виконані узагальнені матеріально-енергетичні та техніко-економічні розрахунки свідчать про технологічну ефективність, екологічність та економічну доцільність розроблених технологічних процесів очищення гіпохлоритних рідких відходів безреагентним і реагентними методами у кавітаційних полях.

Теоретичні та технологічні положення, закономірності, схеми технологічних процесів тощо, наведені у дисертаційній роботі, використані у навчальному процесі для викладання дисциплін «Сучасні неорганічні технології у промисловості та охороні довкілля», «Хіміко-технологічні процеси кондиціювання стічних вод», «Застосування якісно нових процесів у хімічній технології неорганічних речовин», а також під час підготовки методичних вказівок «Інтенсифікація хіміко-технологічних процесів акустичними методами» до лабораторної роботи з курсів «Сучасні неорганічні технології у промисловості та охороні довкілля» для студентів спеціальності 8.05130101 «Хімічні технології

неорганічних речовин” і “Гідрометалургія“ для студентів спеціальності 8.05130103 “Технічна електрохімія”.

Висока ефективність процесу знешкодження відходів, що містять натрію гіпохлорит із застосуванням гідродинамічного кавітатора струменевого типу з потужністю приводу насоса 1,1 кВт підтверджена результатами випробувань, проведених у цеху нейтралізації і очищення промислових стічних вод ТОВ «Карпатнафтохім» у м. Калуш Івано-Франківської обл.

Особистий внесок здобувача полягає у самостійному виконанні критичного аналізу джерел інформації, виборі та апробації методик контролю перебігу процесів та аналізів, розробленні та апробації конструкцій гідродинамічних кавітаторів і методик досліджень, обробленні одержаних результатів, виконанні експериментальних досліджень у лабораторних та напівпромислових умовах. Постановка завдання, обговорення результатів досліджень, їх інтерпретація, узагальнення, формулювання важливих положень, висновків та написання статей здійснювались разом із науковим керівником д.т.н., проф. Знаком З.О.

Особистий внесок здобувача в наукові роботи:

Особистий внесок здобувача в наукові роботи:

- результати дослідження термічного розкладу натрію гіпохлориту [1, 9, 10];
- підбір і критичний аналіз джерел інформації, виконання попередніх пошукових експериментів [1, 2];
- результати дослідження впливу кавітаційних явищ на розклад натрію гіпохлориту [6, 7, 10, 13, 20];
- результати дослідження взаємодії натрію гіпохлориту та органічних сполук як компонентів відповідних рідких відходів [3-5];
- результати дослідження взаємодії натрію гіпохлориту та органічних сполук як компонентів відповідних рідких відходів у кавітаційних полях, створених ультразвуковим випромінювачем та гідродинамічним кавітатором, в ізотермічних та адіабатичних умовах [4, 11, 16, 18, 19];
- результати аналізу даних спектрофотометричних досліджень взаємодії натрію гіпохлориту зі сполуками олефінового ряду [19];

- розроблення технологічної схеми очищення гіпохлоритних рідких відходів за кавітаційною технологією [8, 11-16, 20, 21].

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційного дослідження доповідали і обговорювали на таких конференціях: Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій» (м. Харків, 2010 р.); XIX Міжнародній науково-практичній конференції «КАЗАНТИП-ЭКО-2011. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения» (м. Щолкіно, 2011 р.); XIX Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2011 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Вода і довкілля» (м. Київ, 2011 р.); X Міжнародній науково-практичній конференції «Фізичні процеси та поля технічних і біологічних об'єктів» (м. Кременчук, 2011 р.); III науково-практичній конференції з міжнародною участю «Вода в харчовій промисловості» (м. Одеса, 2012 р.); XI Міжнародній науково-практичній конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону» (м. Львів, 2012 р.); Міжнародній конференції «Ресурсосбережение в химической технологии» (м. Санкт-Петербург, Російська Федерація, 2012 р.); XII Міжнародній науково-практичній конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону» (м. Львів, 2013 р.); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем» (м. Одеса, 2013 р.); XIII Міжнародній науково-практичній конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону» (м. Львів, 2014 р.); VIII Міжнародній науково-практичній конференції «Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні» (Львів, 2015); XIII Міжнародній науково-практичній конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону» (м. Львів, 2015 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 20 наукових праць, з них 6 статей в наукових фахових журналах України, 1 – у наукових

періодичних виданнях інших держав та 13 тез доповідей на наукових конференціях; отримано 1 патент України на корисну модель.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1.1. Генезис гіпохлоритних рідких відходів

Технологічні процеси, у яких утворюються низько концентровані некондиційні розчини натрію гіпохлориту у вигляді рідких відходів, умовно можна розділити на дві групи. У процесах, що належать до першої групи, розчини натрію гіпохлориту утворюються під час взаємодії розчинів натрію гідроксиду з хлором. До другої групи належать процеси, в яких гіпохлоритні рідкі відходи утворюються у технологіях, де розчини NaClO застосовують як реагенти.

До першої групи належать процеси, які відбуваються, наприклад, у технології кальцинованої соди і хлору, що ґрунтується на електролізі концентрованих розчинів натрію хлориду за діафрагмовим або мембранним методами [23]. Концентрація натрію гіпохлориту у рідких відходах не перевищує 40 г/дм^3 за рН 12-14, а їх обсяги сягають $200 \text{ м}^3/\text{добу}$. Схожі за складом рідкі відходи утворюються під час очищення вентиляційних газів у технології магнію та хлору [24]. Зазначені відходи є низько концентрованими за гіпохлоритами, вміст яких у товарних продуктах не повинен бути меншим, ніж 160 г/дм^3 . Окрім того, ці рідкі відходи зазвичай містять дисперсні частинки; тому вони є некондиційними і реалізовувати їх як додатковий продукт не можна.

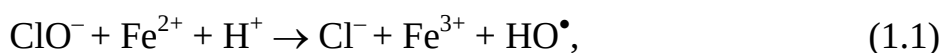
Утворення рідких відходів, що належать до другої групи, зумовлені застосуванням натрію гіпохлориту як окисника. Так, розчини NaClO застосовують як реагент у гідрометалургійних процесах для вилуговування золота [25] та деяких елементів металів зі змінним ступенем окиснення, наприклад, Молібдену [26–28], вилучення кольорових металів з відходів, концентратів і руд [29]. Обсяги гіпохлоритних рідких відходів залежать від продуктивності і сягають декількох тисяч $\text{м}^3/\text{добу}$. У целюлозно-паперовій промисловості розчинами NaClO відбілюють деревну масу та використовують для досягнення високого ступеня білизни целюлози [30].

Відходи із невисоким вмістом NaClO ($50\text{-}300 \text{ мг/дм}^3$) утворюються під час застосування розчинів гіпохлориту для профілактичної дезінфекції або дезінфекції за епідеміологічними показниками водозаборів, водопровідних і

каналізаційних мереж і споруд, в тому числі й водоочисних (фільтрів, жирловловлювачів, флотаторів тощо) [31–34]. Ці рідкі відходи утворюються періодично.

Розчини гіпохлоритів широко застосовують також у технологічних процесах очищення різноманітних стічних вод [35–39].

Натрію гіпохлорит є активним дезінфікуючим засобом і виявляє високу антибактеріальну активність. У разі потрапляння в екосистеми водойм натрію гіпохлорит взаємодіє з іонами Феруму(II) з утворенням гідроксил-радикалів



які призводять до руйнування клітинних мембран [40, 41]. Тому скидання усіх видів гіпохлоритних рідких відходів у споруди біологічного очищення (біофільтри, аеротенки, біологічні ставки тощо), а тим паче у природні водойми не допускається. Знешкоджуючи мікроорганізми, гіпохлорити порушуватимуть трофічні зв'язки у водних екосистемах біологічних споруд та природних водойм. Отже, необхідне ретельне очищення рідких відходів від гіпохлоритів перед скиданням у довкілля.

1.2. Методи знешкодження розчинів гіпохлоритів

Гіпохлорити характеризуються невисокою стабільністю, а тому в часі розкладаються [42, 43]. Однак ці процеси є повільними і залежать від концентрації розчину, температури, освітленості [44]: що менша концентрація NaClO, то менша швидкість його розкладу. Тому в промисловості необхідна організація технологічного процесу знешкодження гіпохлоритних рідких відходів.

За фізико-хімічними засадами процеси знешкодження некондиційних гіпохлоритних розчинів, передусім, рідких відходів, поділяють на фізико-хімічні та хімічні (реагентні).

1.2.1. Фізико-хімічні методи знешкодження гіпохлоритних рідких відходів

У фізико-хімічних методах під дією фізичних чинників, наприклад, теплоти, відбувається хімічне перетворення NaClO – його розклад. До цієї групи методів належать термічний та оптичний (електромагнітний).

Термічний метод полягає у розкладі NaClO під дією теплової енергії. Вихід продуктів розкладу залежить від хімічного стану сполуки, в якій перебуває активний Хлор, а вона, своєю чергою, залежить від рН середовища (Рис. 1.1 [45]). В області рН понад 10 активний Хлор перебуває тільки у стані гіпохлорит-іону. У діапазоні рН 4-10 у системі наявні гіпохлорит-іон та недисоційована гіпохлоритна кислота. Її частка змінюється від 100 % за рН в області 4-5 до нуля за рН 10. За рН менше, ніж 2, активний Хлор головно перебуває у стані молекулярного хлору (Рис. 1.1, крива 3).

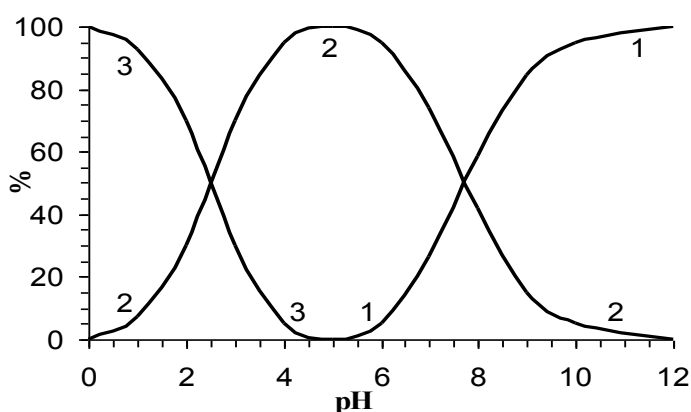
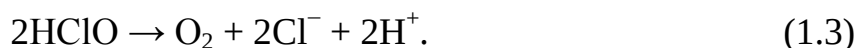


Рис. 1.1. Залежність вмісту станів активного Хлору у водних розчинах від рН середовища: 1 – ClO^- ; 2 – HClO ; 3 – Cl_2

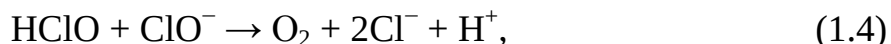
За $\text{pH} < 3,0$ відбувається так званий хлорний розклад, тобто утворення хлору



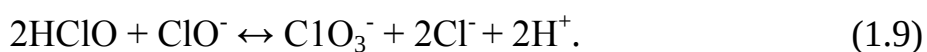
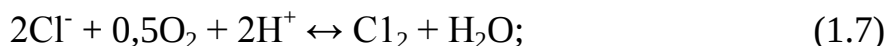
У діапазоні рН від 3,0 до 5,0 відбувається розклад гіпохлориту за змішаним хлорно-хлоратним механізмом, який описують реакціями:



Гіпохлорити у діапазоні рН 5,0-10,0 розкладаються за кисневим і хлоратним механізмами [45]:



У цьому діапазоні рН можливі також оборотні реакції [46, 47]:



Загалом, стабільність гіпохлоритів залежить лужності середовища, які зазвичай збільшують додаванням розчину натрію гідроксиду [48]. Рівновага реакцій (1.7–1.9) залежить від концентрації гідрогену хлориду, тобто від концентрації іонів Хлору.

За рН понад 10,0 гіпохлорит-іон, що переважає у розчині, розкладається за кисневим механізмом, який є стадійним. Спершу утворюється Оксиген



який молекуляризується



та частково перетворюється на озон



Безреагентний термічний розклад NaClO здійснюють гострою водяною парою за температур 80-90 °С. Іони Хлору, що накопичуються у рідкій фазі внаслідок розкладу гіпохлорит-іону (реакція 1.10), які каталізують процес. Його недоліком є низька швидкість розкладу, яка зумовлює значну тривалість і великі енерговитрати, що погіршує техніко-економічні показники процесу.

Оптичний метод полягає у розкладі NaClO під дією світлового (електромагнітного) випромінювання в ультрафіолетовій (УФ) області [49]. Розклад NaClO обмежується порівняно незначною глибиною проникнення УФ-випромінювання у його розчин. Окрім того, джерела УФ-випромінювання (лампи)

необхідно періодично очищувати від крапель розчину, які потрапляють на них внаслідок руйнування бульбашок газу на поверхні рідини. Краплі розчину швидко висихають на гарячій поверхні ламп, що ускладнює їх очищення. Розташування ламп безпосередньо в об'ємі рідкої фази не доцільне, оскільки середовище лужне, а це спричиняє помутніння скла ламп, і, як наслідок, зменшення інтенсивності світлового потоку.

1.2.2. Хімічні методи знешкодження гіпохлоритних рідких відходів

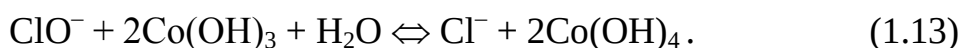
До хімічних методів належать каталітичний розклад та реагентне знешкодження натрію гіпохлориту.

1.2.2.1. Каталітичне знешкодження гіпохлоритних рідких відходів

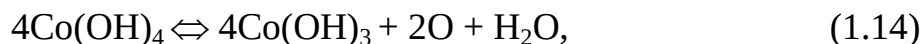
Тепер найчастіше застосовують термічний каталітичний розклад гіпохлоритних рідких відходів або схожих середовищ. Виявлено, що каталітичну активність щодо розкладу натрію гіпохлориту виявляють сполуки металів, іон Хлору, а також деякі органічні речовини.

Сполуки металів як каталізатори застосовують у разі, якщо елементи характеризуються змінним ступенем окиснення, зокрема ті, що здатні окиснюватись гіпохлоритом з утворенням нестійких сполук – оксидів або гідроксидів за вищого ступеня окиснення. Тобто окисно-відновний потенціал гіпохлориту має бути більшим, ніж металу. Каталітична активність елементів металів, які пропонують застосовувати як каталізатори, зменшується у такому порядку: Іридій, Кобальт, Нікол, Купрум, Ферум, Манган [50].

Гіпохлорит-іон у лужному середовищі за присутності сполук вказаних металів розкладається. На першій стадії окисняється іон металу, наприклад, Кобальту з утворенням іону Хлору та нестійкого гідроксиду Co(IV)



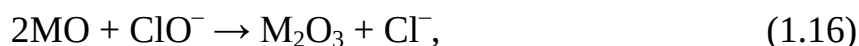
На другій стадії утворений гідроксид розкладається з виділенням Оксигену



який надалі молекуляризується



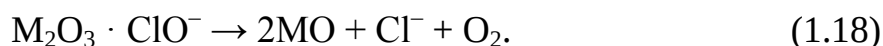
Згідно з [51], механізм каталітичного розкладу гіпохлорит-іону за присутності оксидів металів полягає в окисненні елемента металу



утворенні проміжного комплексу оксиду металу з гіпохлорит-іоном



Унаслідок внутрішньо-молекулярного перетворення всередині комплексу утворюється кисень, іон Хлору та регенерується вихідний оксид



Головною перевагою вказаних металів як каталізаторів є висока селективність процесу розкладу NaClO , який на натрію хлорид та кисень без утворення хлоратів [52]. Швидкість процесу пропорційна концентрації сполук елементів металів, тобто наближується до реакцій першого порядку за каталізатором, але мало залежить від концентрації NaClO у розчині.

Солі Іридію та Кобальту є найактивнішими каталізаторами [53], але мають високу вартість, а солі Феруму та Мангану володіють порівняно невисокою каталітичною активністю, хоча й значно дешевші. На практиці найчастіше використовують сполуки (переважно сульфати Купруму та Ніколу [54].

У лужному середовищі солі елементів металів перетворюються на малорозчинні гідроксиди. Тому розклад відбувається як гетерогенний каталітичний. Для досягнення задовільної швидкості процесу необхідне забезпечення якомога більшої площі контакту фаз (каталізатора і рідини) за рахунок постійного перемішування середовища, що потребує додаткових енергетичних витрат. Окрім того, вискодисперсні частинки гідроксидів виносяться з реактора потоком знешкоджених відходів: каталізатор при цьому

втрачається безповоротно. Його вилучення із водного середовища є економічно не вигідним

Для зменшення втрат каталізатора його гранулюють, а з гранул формують шар контактної маси, яка складається з носія і нанесеного на нього каталізатора – переважно оксиду. Застосовують моно- і бікомпонентні каталізатори.

Для розкладу, що відбувається за температури 80°C , використовують нікельвмісний монокомпонентний каталізатор марки ГИАП-8 (NiO на оксиді алюмінію) [55]. Для забезпечення сталої швидкості розкладу гіпохлоритні розчини у вигляді низхідного потоку подають через декілька послідовно розташованих шарів дисперсного каталізатора. Однак після розкладу натрію гіпохлориту в рідку фазу частково потрапляють іони Ніколу(II).

Для зменшення втрат каталізатора на основі ніколу(II) оксиду, зокрема ГИАП-3-6Н або ГИАП-8, і збільшення ступеня розкладу NaClO потік рідини з температурою $20-90^{\circ}\text{C}$ по чергово подають через два шари зернистої засипки [56]. Перший шар утворений частинками каталізатора; саме у ньому головно розкладається натрію гіпохлорит. Під час розкладу NaClO каталізатор поступово руйнується, а дисперсні частинки його переносяться потоком рідини до другого шару з частинок піску, який відіграє роль зернистого фільтра, де й затримуються: так формується другий шар каталізатора, в якому розклад натрію гіпохлориту поглиблюється. Підвищення ефективності розкладу NaClO досягається збільшенням числа шарів каталізатора аж до шести [57]. Кожен наступний шар відіграє роль одночасно і каталітичного і фільтра [58].

Для збільшення активності каталізатора запропоновано формувати його на основі оксиду металу, який зразу перебуває у вищому ступені окиснення, наприклад, Ni_2O_3 [59].

До складу бікомпонентних каталізаторів входять оксиди й гідроксид того самого елементу, наприклад, Ni , Co , Cu , Fe [60]. Найвищою продуктивністю володіє каталізатор, виготовлений на основі оксиду й гідроксиду Ніколу.

Структурований шар, що відіграє роль каталізаторної маси для окиснення натрію гіпохлориту і який володіє незначним гідравлічним опором, формують з

частинок слабо кислотного іоніту, який попередньо насичують методом іонного обміну іонами Ніколу, Ніколу та Кобальту, Купруму та Феруму [61]. Проте під час каталітичного розкладу NaClO вказані іони частково десорбують внаслідок витіснення іншими іонами, передусім, Натрію. Відтак у лужному середовищі утворюються гідроксиди, що частково блокують поверхню частинок іоніту, а це зменшує швидкість і повноту розкладу NaClO .

Суттєве збільшення швидкості розкладу NaClO досягають у разі використання каталізатора на основі оксидів Кобальту і Молібдену [62]. Вміст CoO змінюють в межах від 1 до 10 % мас., а MnO_2 – від 1 до 15. Основні переваги каталізатора: висока ефективність та порівняно низька вартість.

Зменшення витрат на придбання реагентів і собівартості знешкодження рідких відходів досягається використанням розчинів перероблення феронікелю або його лому, що містять до $150 \text{ кг/м}^3 \text{ FeCl}_3$ і до 70 NiCl_2 ; процес здійснюють за температури 90°C [63]. Застосування хлоридів призводить до збільшення вмісту іонів Хлору в знешкоджених відходах, які необхідно розводити до нормативних показників. Співвідношення хлоридів у вказаних розчинах залежить від виду сировини, а це впливає на швидкість розкладу NaClO .

До головних недоліків каталізаторів на основі сполук елементів металів належать: відносно висока вартість; здійснення процесу як гетерогенного каталітичного, швидкість якого лімітується площею поверхні контакту фаз; блокуванням частинок каталізатора; втрата металів.

До одних із найактивніших серед органічних каталізаторів розкладу NaClO у лужному середовищі належить 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксид (TEMPO) [64, 65]. Розклад NaClO відбувається за радикальним механізмом.

Вельми висока каталітична активність розкладу NaClO притаманна хлорид-іонам за підвищеної температури. Для каталізування процесу в рідкі відходи дозують розчин хлоридної кислоти або її суміш з натрію хлоридом за температури 65°C [66]. Для покращення абсорбції хлору, що виділяється під час взаємодії NaClO з хлоридною кислотою, процес здійснюють за 0,2-0,6 МПа. Збільшення концентрації іонів Хлору у розчині забезпечують абсорбцією гіпохлоритними

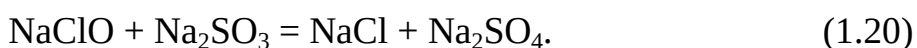
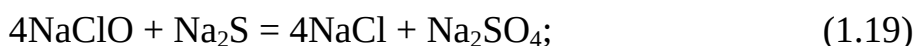
водами газоподібного HCl [67], який отримують спалюванням природного газу в хлорі за співвідношення хлор:природний газ:повітря, що дорівнює 1:2:3,5. Головною складністю процесу є забезпечення повноти абсорбції газів, що містять HCl, та необхідність санітарного очищення абгазів. Окрім того, внаслідок поглинання HCl лужність гіпохлоритного розчину зменшується, а ймовірність розкладу NaClO за змішаним киснево-хлоратним механізмом зростає, тобто селективність процесу зменшується. Виявили, що за відсутності у системі елементів металів зі змінним ступенем окиснення, швидкість утворення іонів хлорату є у 8,7 рази більшою, ніж швидкість утворення кисню [68].

Відмічено значний вплив іонної сили розчину на швидкість розкладу натрію гіпохлориту [69].

1.2.2.2. Реагентні методи знешкодження гіпохлоритних рідких відходів

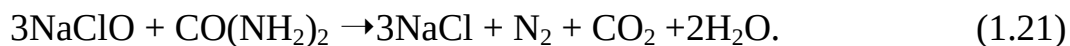
Реагентні методи знешкодження гіпохлоритних рідких відходів ґрунтуються на відмінності окисно-відновних властивостей гіпохлоритів та реагентів. Відповідно як реагенти можна використовувати лише ті сполуки, що володіють відновними властивостями. Для знешкодження гіпохлоритних рідких відходів застосовують реагенти неорганічної та органічної природи.

Практично повне знешкодження гіпохлоритних відходів досягають застосуванням сульфурвмісних сполук з відновними властивостями [70]:



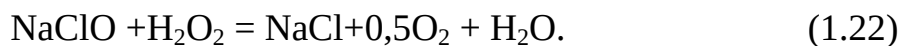
Однак цей метод доцільно застосовувати лише у разі низьких концентрацій NaClO – не більше 2 г/дм³. За вищого його вмісту витрата реагентів, а відповідно і собівартість очищення є надто високими.

Для безперервного знешкодження низько концентрованого розчину гіпохлориту до нього дозують розчин карбаміду у кількості від 50 до 90 % від стехіометрично необхідної щодо NaClO [71]



Процес здійснюють за температур 20-60 °С. Натрію гіпохлорит, що залишається у рідкій фазі непрореагованим, відновлюють сульфур(IV) оксидом. Недолік полягає у необхідності точного дозування токсичного SO₂. Карбамід також застосовують для знешкодження розчинів гіпохлоритів, що утворюються внаслідок очищення газів від хлору та гідрогену хлориду [72].

Відомий спосіб знешкодження рідких відходів, що містять натрію та кальцію гіпохлорити, сполуками з відновними властивостями, зокрема, натрію карбонату пероксосольтватом Na₂CO₃·1,5H₂O₂ і сечовини пероксосольтватом (NH₂)₂CO·H₂O₂ під час перемішування [73], наприклад, за реакцією



Пероксосольтвати натрію карбонату або сечовини – це тверді речовини, в яких натрію карбонат та сечовина відіграють роль носія гідрогену пероксиду та лужних агентів для створення відповідного рН водного середовища. Пероксосольтвати є нестійкими сполуками і розкладаються за підвищення вологості та температури, особливо швидко вони розкладаються у водних розчинах. Тому для зменшення швидкості розкладання їх необхідно зберігати у твердому вигляді. Для повного знешкодження гіпохлоритів і мінімізації вторинного забруднення необхідне точне дозування пероксосольтватів натрію карбонату або сечовини, що важко здійснити у разі їх використання у твердому стані. Тому перед застосуванням цих речовин для знешкодження гіпохлоритів необхідне попереднє приготування відповідних водних розчинів, що потребує додаткової технологічної операції. Розклад водню пероксиду у водному середовищі відбувається за радикальним механізмом. Тому в міру зменшення концентрації гіпохлоритів у рідких відходах, переважає побічна реакція розкладання гідрогену пероксиду. Це спричинить перевитрату речовин з відновними властивостями – пероксосольтватів натрію карбонату або сечовини, і відповідно збільшення витрат на здійснення процесу знешкодження.

Істотним недоліком пероксосольтватів натрію карбонату або сечовини є те, що

вони є товарними продуктами, що також спричиняє збільшення витрат на здійснення процесу знешкодження гіпохлоритів. Як реагент запропоновано використовувати технічний лігносульфонат за співвідношення відновник : активний Хлор, що дорівнює (1,3-1,5) : 1 г/г [74]. Замість лігносульфонату використовують також відходи виробництва сульфітної целюлози. Недоліком цих реагентів є їх порівняно невисока реакційна здатність та висока в'язкість, що зумовлює необхідність їх розведення водою. Це, своєю чергою, спричиняє зменшення концентрації гіпохлоритів у реакційному середовищі і, як наслідок, зменшення швидкості реакції, а також збільшення обсягів відходів. Збільшення швидкості процесу досягають підвищенням температури процесу.

Зменшення витрат теплової енергії на розклад натрію гіпохлориту може бути забезпечене застосуванням більш реакційно активних сполук. Так, зменшення температури розкладу до 50-60 °С досягається у разі використання таких реагентів-відновників як триетиленгліколю (ТЕГ) і монометилакрилату триетиленгліколю (ММАТЕГ) [75]. Окрім того, для відновлення натрію гіпохлориту застосовують промивні води, що містять зазначені сполуки, які утворюються на стадії водного та лужного екстрагування під час одержання олігоефіракрилатів. Автори зазначають, що ступінь розкладу натрію гіпохлориту дорівнює 100 %. Але у промивних водах містяться ще 10-12 сполук, наприклад, натрію метакрилат, ТЕГ, моно-, ди-, триетиленгліколь, ММАТЕГ та інші акрилати, загальний вміст яких сягає 3 % мас. Ці сполуки є досить стійкими, тому після повного розкладу натрію гіпохлориту залишається частина цих непрореагованих сполук, що зумовлює необхідність додаткового очищення від них рідких відходів.

Практично миттєвий розклад натрію гіпохлориту, що міститься у некондиційних розчинах у широкому діапазоні концентрацій, за температур 15-60 °С відбувається після додавання 10-15 % розчину формальдегіду, навіть за його дуже малої кількості [76]. Реакція між вказаними сполуками є екзотермічною, теплота, що виділяється значно пришвидшує процес. Продуктами розкладу натрію гіпохлориту є нетоксичні сполуки: хлориди, карбону(IV) оксид і вода. Оскільки

формальдегід є токсичною речовиною, то для унеможливлення потрапляння його у природні водойми необхідно дуже точно дозувати його впродовж знешкодження гіпохлоритів.

Застосування стічних вод, що містять органічні сполуки, дає змогу зменшити витрати на здійснення процесу знешкодження гіпохлоритних рідких відходів [77].

Збільшення ефективності знешкодження рідких відходів досягається здійсненням процесу як комбінованого, який охоплює термічний каталітичний розклад натрію гіпохлориту та реагентне знешкодження залишкових кількостей NaClO [78]. Так, наприклад, здійснюють знешкодження розчинів гіпохлоритів, що утворюються під час очищення продуктів спалювання хлорованих вуглеводнів лужними розчинами. Спочатку на кобальтоксидному каталізаторі досягають розкладу натрію гіпохлориту до його вмісту не більше 2 мг/дм^3 , а потім відновлюють його залишки розчином натрію сульфїту.

Загальним для всіх реагентних методів знешкодження рідких середовищ, що містять гіпохлорити, недоліком є значні витрати реагентів, що істотно обмежує їх застосування у промисловості. Ці методи доцільно застосовувати тільки у разі низьких концентрацій натрію гіпохлориту або для кінцевого знешкодження відходів.

Враховуючи численні недоліки існуючих методів знешкодження рідких відходів, передусім виробництва натрію гіпохлориту, зокрема термічних і каталітичних, дійшли висновку, що головною причиною цього є неефективне внесення енергії у вигляді теплової у реакційне середовище. Застосування так званих концентрованих енергетичних впливів дає змогу різко підвищити ефективність внесення енергії [79] завдяки інтенсифікації відносного руху фаз, збільшення тривалості перебування реагентів в зоні активації тощо. Розроблено технологічні процеси, що ґрунтуються на магнітних, електричних, іонізаційно-радіаційних, плазмо- та фотохімічних методах, в яких виникають електронно-збуджені стани, соль ватовані електрони тощо [80-82].

До них концентрованих енергетичних впливів, зокрема належать акустичні методи, які спричиняють виникнення у системі явища кавітації [83-85].

Наприклад, у кавітаційних полях істотно пришвидшуються перетворення хлору оксидів [86].

1.3. Основні типи пристроїв для створення кавітаційного поля

Збудження кавітаційних явищ і створення відповідних кавітаційних полів у рідиннофазових середовищах здійснюють різноманітними генераторами кавітації, що відрізняються принципом дії, а саме: магнітострикційними, п'єзоелектричними, гідро- та електродинамічними, механічними.

Певний спосіб збудження кавітації та відповідна конструкція пристрою забезпечують специфічне введення енергії у реакційне середовище, яке характеризується, перш за все, просторовим розташуванням області існування кавітаційного поля. Зазвичай інтенсифікація хіміко-технологічного процесу відбувається переважно на ділянці введення енергії, де власне й локалізована область кавітації. Тому значна кількість внесеної у систему енергії витрачається непродуктивно, що різко зменшує коефіцієнт корисної дії пристрою. Окрім того, під час вибору способу збудження явища кавітації необхідно враховувати й можливість масштабування процесів й продуктивність існуючого обладнання, що необхідно для розроблення відповідних технологічних процесів.

Явище акустичної кавітації виникає у рідкофазному гомогенному чи гетерогенному середовищах під час поширення у ньому акустичних коливань ультразвукового (УЗ) або, рідше, інфразвукового діапазону. Кавітаційні явища збуджують п'єзоелектричними та магнітострикційними генераторами, в яких електричні коливання перетворюються на акустичні.

Принцип дії п'єзоелектричних генераторів ґрунтується на зворотному п'єзоелектричному ефекті: низка кристалічних речовин (кварц, турмалін, деякі види кераміки тощо) у змінному електричному полі змінює геометричні розміри, зокрема товщину, що збуджує акустичні коливання УЗ-діапазону.

Принцип дії магнітострикційного випромінювача полягає у зміні об'єму феромагнетиків (сплавів на основі заліза, нікелю тощо) у змінному магнітному

полі, створеного соленоїдом. Стрижень з феромагнетика в електромагнітному полі змінює довжину відповідно до частоти поля. При цьому кінці стрижня випромінюють коливання УЗ-діапазону. Амплітуда коливань є найбільшою, якщо виникає резонанс: частота коливань вектора індукції магнітного поля співпадає з власною частотою механічних коливань феромагнітного стрижня.

Для передавання коливань від генератора до рідкофазного середовища застосовують різноманітні пристрої – концентратори, пластини тощо. Кавітаційне поле локалізоване безпосередньо біля джерела акустичних випромінювань, тому воно займає порівняно незначний об'єм реакційного середовища. Як правило, у цьому разі кавітація не є розвиненою. Оскільки кавітація виникає біля концентратора або пластини, то це зумовлює інтенсивну ерозію робочих поверхонь випромінювачів [87, 88].

Акустична кавітація може зменшувати ефективність дії п'єзоелектричних випромінювачів: зменшуються коефіцієнт корисної дії та звуковий тиск в осьовому напрямку дії випромінювача. Зменшення хвильового опору середовища внаслідок кавітації може спричинити збільшення механічних напружень у матеріалі, з якого виготовлено перетворювач [89, 90].

Електрогідрравлічне збудження кавітації реалізують за допомогою імпульсних електродорозрядних випромінювачів: утворення акустичних коливань у вигляді ударних хвиль відбувається внаслідок електричного (іскрового) пробою рідкофазного середовища між електродами. Внаслідок зміни параметрів середовища в каналі пробою (виникнення гетерофази, пульсації тиску тощо) генеруються акустичні коливання УЗ-діапазону, які й збуджують кавітацію [91-93]. На виникнення іскрового пробою істотно впливає сольовий склад середовища, зокрема наявність електролітів, які гальмують розвиток цього явища за рахунок збільшення електропровідності системи. Під час генерування іскрових імпульсів часто відбувається ерозія електродів.

У зазначених вище способах кавітацію збуджують передаванням динамічних коливань від робочих кавітувальних органів до рідкофазного

середовища. При цьому реакційна система, яку піддають кавітаційному обробленню, може бути проточною або непроточною (умовно статичною).

Ультразвуковим (п'єзоелектричним і магнітострикційним) та електророзрядним пристроям притаманні недоліки: інтенсивна ерозія робочих поверхонь (випромінювачів та електродів), що впливає на генерування кавітаційних полів; незначна потужність пристроїв; створення локалізованих кавітаційних полів. Тому ці пристрої у промислових масштабах мають дуже обмежене використання. Водночас, їх варто використовувати для досліджень різноманітних процесів у лабораторних, а часом й дослідно-промислових, умовах для подальшого масштабування технологічних процесів. Це зумовлене тим, що у кавітаційних полях, не залежно від способу їх збудження, процеси відбуваються за схожими механізмами, тобто практично є тотожними [94, 95].

Для забезпечення великої продуктивності за рідкою фазою (десятки м³/год.), яку піддають кавітаційному обробленню, застосовують гідродинамічні кавітатори (ГДК). На відміну від акустичних генераторів у ГДК кавітація виникає внаслідок руху рідини за нерухомих кавітувальних елементів – вона виникає за рахунок енергії потоку рідини. Розрізняють декілька типів ГДК, в яких енергію потоку по-різному використовують для збудження кавітації.

У ГДК з необтічним кавітувальним елементом кавітація збуджується внаслідок обтікання перешкод рідиною, яка характеризується великими значеннями кінетичної енергії, тобто рухається з високою швидкістю [96-99]. Внаслідок обтікання гідродинамічно необтічних перешкод та різкої зміни швидкості потоку за ними виникають порожнисті бульбашки (каверни). Їх розвиток і є аналогічними, як і у разі збудження кавітації УЗ-випромінювачами. Як кавітувальні елементи у ГДК використовують конуси, зокрема, із ввігнутою основою [100-101], циліндрів, труб Вентурі, півсфер, дисків тощо [102].

Виникнення кавітації у роторних апаратах відбувається внаслідок обертання лопатей зі швидкістю, що спричиняє розвинену турбулентність і, як наслідок, інтенсивну кавітацію, пульсації тиску, ударні хвилі [103-104]. Різновидом цих апаратів динамічного типу є так звані суперкавітаційні насоси (СКН) [102, 106,

107]. У них кавітація збуджується внаслідок обертання профільованих лопатей з високою швидкістю. Особливість профілю лопатей є в тому, що передня (у напрямку обертання) кромка є тонкою, а задня – розширеною. Під час обертання позаду задньої кромки лопаті виникає область розрідження, де й виникає явище кавітації.

Принцип дії резонансних ГДК полягає у збудженні акустичних коливань внаслідок вібрації резонуючих елементів (пластин, мембран, стрижнів) під час протікання повз них рідини. Саме виникнення резонансу створює кавітаційне поле. Найчастіше використовують пластинчасті випромінювачі з консольним або двоточковим кріпленням віброуючої пластини [108]. Головним недоліком цих ГДК є необхідність точного «настроювання» пластин – вибору точки кріплення, віддалі між пластинами, забезпечення сталої швидкості руху потоку.

У струменевих гідродинамічних кавітаторах явище кавітації виникає внаслідок зіткнення струменів рідини, для формування яких використовують профільовані сопла [109-116]. Ці апарати є дещо складнішими, порівняно з апаратами з необтічними елементами, але у них область кавітації формується на деякій віддалі від кавітувальних елементів (сопел) що практично унеможлиблює їх ерозію. Окрім того, область кавітації в цих апаратах є дуже розвиненою, що забезпечує збільшення тривалості оброблення середовища.

1.4. Застосування кавітаційних технологій у технологіях кондиціювання рідкофазних середовищ

Основними забруднювачами побутових і промислових стічних вод є органічні сполуки. Очищення від них здійснюють хімічними, фізичними, біологічними методами, що належать до деструктивних і полягають в глибокому окисненні органічних сполук. Тому акустичні випромінювання найчастіше застосовують для інтенсифікації процесів окиснення у технологіях кондиціювання вод. Ці процеси називають АОП (Advanced Oxidation Processes). Вони базуються на генеруванні вільних радикалів як активних окисників [117, 118]. Вивченню

таких процесів присвячено чимало робіт [119-122]. Головною особливістю процесів у кавітаційних полях є виникнення областей, які характеризуються високими значеннями тиску і температури (за розрахунками до 100 МПа і 10000 К відповідно [96]). Виділення значної кількості енергії під час зімкнення кавітаційних бульбашок спричиняє розклад (сонолізу) води з утворенням низки радикалів ($\text{HO}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$ тощо), окисників (O_3 , H_2O_2), які беруть участь в окисно-відновних реакціях [122-130]. Висока активність утворених продуктів сонолізу дає змогу очищувати води від неорганічних та органічних забруднювачів.

Дослідженню процесів очищення різноманітних вод за допомогою збудження кавітаційних явищ (акустична та гідродинамічна кавітація) різними способами та пристроями присвячено чимало робіт. Було переконливо показано, що фізико-хімічні процеси у кавітаційних полях, незалежно від методу їх збудження, є практично тотожними, тобто відбуваються за однаковими механізмами, хоча й відрізняються енергетичними показниками.

Під дією УЗ-випромінювань досягається доволі високий ступінь знешкодження сполук ароматичного ряду та їх заміщених: фенолу, 2,4-дихлорфенолу, родаміну Б, бісфенолу, диетилфталату тощо, особливо у разі застосування реактиву Фентона [131, 132].

Застосування кавітації за присутності каталізаторів (дисперсні залізо або мідь) забезпечує високий ступінь окиснення фенолу [133], а продукти окиснення ароматичних сполук краще піддаються біодеградації [134]. За допомогою УЗ-випромінювань знешкоджують галогензаміщені алкени [135], інтенсифікують очищення стічних вод від нафтопродуктів коагуляцією [136]. Кавітаційні явища дають змогу підвищити ефективність гальванічного очищення стічних вод [137, 138].

Кавітаційний методом знезаражують води [139-142], в тому числі й зі застосуванням газоподібних окисників (озону [143], кисню [144]), твердофазних оксидів (TiO_2) [145], УФ-випромінювань [146-147] тощо.

Кавітаційне активування твердофазних малорозчинних реагентів (кальцію оксиду, кальцію гідроксиду, цементу тощо) застосовують для інтенсифікації гетерогенних процесів [149-153].

Виконаний аналіз методів інтенсифікації хіміко-технологічних процесів, до яких належить й реагентне очищення рідких відходів, дає підстави стверджувати, що інтенсифікація цього процесу може бути реалізована із застосуванням явища кавітації.

Наведений вище стислий аналіз наукової і патентної літератури щодо знешкодження рідких відходів, що містять натрію гіпохлорит, та методам кавітаційної активації хіміко-технологічних процесів дав змогу сформулювати загальні підсумки, визначити мету і завдання дисертації та сформулювати наукові та технологічні концепції для її досягнення.

1. Забезпечення належного очищення рідких відходів різнопланових підприємств сприяє збереженню водних ресурсів країни та усталених екосистем природних водойм.

2. Традиційні термічні та каталітично-термічні методи знешкодження гіпохлоритних рідких відходів є енерговитратними, що різко погіршує техніко-економічні показники основних виробництв.

3. Серед низки інноваційних методів інтенсифікації процесів очищення рідиннофазних середовищ найбільший практичний інтерес представляє застосування ефекту кавітації, який можна збуджувати принципово різними способами, зокрема, УЗ-випромінювачами та у гідродинамічних кавітаторах.

4. Застосування органічних сполук, який притаманні відновні властивості, особливо, якщо вони є компонентами стічних вод суміжних виробництв, дає змогу реалізувати комплексне очищення рідких відходів і стічних вод, що містять антагоністичні за властивостями домішки .

5. У наявних джерелах інформації відомості щодо розкладу натрію гіпохлориту в кавітаційних полях, а також про його відновлення органічними сполуками сполуками практично відсутні. Значні обсяги гіпохлоритних рідких відходів, їх висока шкідливість для довкілля, відсутність економічно

обґрунтованого способу їх знешкодження, а також позитивні результати пошукових наукових досліджень стали підґрунтям для постановки системних досліджень.

6 Викладене у пунктах 2...5 цих загальних підсумків дає підстави стверджувати, що проблему ефективної, економічно доцільної та екологічно безпечної технології знешкодження рідких відходів виробництва натрію гіпохлориту доцільно вирішувати застосуванням кавітаційного ефекту. Системне дослідження розкладу натрію гіпохлориту як компоненту рідких відходів та його відновлення органічними сполуками, які є компонентами стічних вод суміжного виробництва, в аспекті визначення раціональних технологічних умов здійснення процесів та їх апаратурного оформлення становить предмет дисертаційної роботи.

Наведені вище положення, висновки тощо дали змогу визначити мету дисертації, яка полягає в розробленні процесу знешкодження гіпохлоритних рідких відходів зі застосуванням кавітаційних явищ.

Нижче викладено та інтерпретовано головні результати, одержані під час виконання дисертаційної роботи.

РОЗДІЛ 2

ОПИС УСТАНОВОК, МЕТОДИК ВИКОНАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА АНАЛІЗІВ

2.1. Опис лабораторних установок та методик досліджень і оброблення результатів досліджень безреагентного та реагентного знешкодження гіпохлоритних рідких відходів

Знешкодження гіпохлоритних рідких відходів, як безреагентне, так і реагентне, у полі дії кавітаційного та супутнього йому явищ досліджували на установках, наведених на рис. 2.1 і 2.2.

Дослідження процесу знешкодження гіпохлоритних рідких відходів під дією акустичних коливань ультразвукового (УЗ) діапазону, які збуджують кавітаційні явища, проводили на установці, наведеній на рис. 2.1.

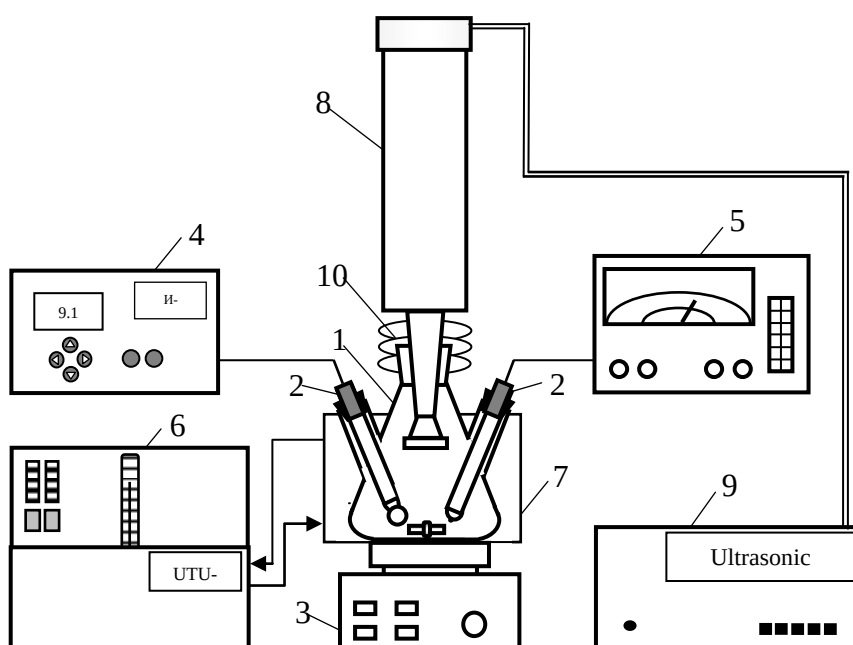


Рис. 2.1. Схема лабораторної установки для дослідження розкладу натрію гіпохлориту в ультразвуковому полі:

1 – реакційна колба; 2 – електроди; 3 – магнітна мішалка; 4 – рН-метр;

5 – іономір; 6 – ультратермостат; 7 – термостатна ванна;

8 – магнітострикційний випромінювач; 9 – блок живлення; 10 – сильфон

До її складу входили такі елементи: реакційна колба 1 із впаяними штуцерами для розміщення електродів 2 для потенціометричних вимірювань і термометра (на рис. 2.1 не показано), відбору проб на аналіз; магнітна мішалка ММ-5 3, рН-метр И-160 4, іономір ЭВ-74 5; ультратермостат UTU-4 6 із виносною

термостатувальною ванною 7; ультразвуковий випромінювач “Ultrasonic Disintegrator” UD-20 магнітострикційного типу 8 з блоком живлення 9. Герметизацію реакційної колби 1 з метою запобігання абсорбції CO_2 з повітря лужним реакційним середовищем реакційну колбу 1 герметизували за допомогою еластичного сільфона.

Величину рН реакційного середовища вимірювали рН-метром И-160, спорядженим електродами: вимірювальним (скляний ЭСЛ-43-07) і порівняння (хлорсрібний ЭВЛ-1). Окисно-відновний потенціал середовища визначали іономіром ЭВ-74 із системою електродів: вимірювальний (платиновий ЭПЛ – 1) і порівняння (хлорсрібний ЭВЛ-1).

Потужність УЗ-випромінювача змінювали в діапазоні 8,0-12,5 Вт за сталої частоти випромінювання 22 кГц.

Впродовж перебігу процесу постійно фіксували зміну в часі значень рН і Е реакційного середовища, а також періодично відбирали проби рідкої фази для її аналізу на вміст натрію гіпохлориту.

Для підтвердження ефективності розкладу натрію гіпохлориту в кавітаційних полях, збуджених під дією УЗ-випромінювань, цей процес досліджували також на установці значно більшої потужності з кавітатором гідродинамічного типу (рис. 2.2). Отримані результати необхідні для подальшого масштабування процесів знешкодження гіпохлоритних рідких відходів.

Основний елемент установки (рис. 2.2) – гідродинамічний кавітатор 6, що складається з кварцового корпусу змінної довжини, закріпленого у вузлах герметизації та змінного кавітувального елемента 7. Рідкофазне середовище (гіпохлоритні рідкі відходи або реакційне середовище) із циркуляційної ємності 1 відцентровим насосом потужністю 1,1 кВт 5 подавали у гідродинамічний кавітатор 6. Тиск на вході в кавітатор регулювали байпасом 8 із відповідними кранами. Для забезпечення ізотермічності процесу циркуляційну ємність 1 було оснащено контуром охолодження 3 та лопатевою мішалкою 2. у контур охолодження подавали воду із водопровідної мережі. Витрату води регулювали так, щоб температура у циркуляційній ємності залишалась сталою. Під час

виконання досліджень в умовах, які наближались до адіабатичних, циркуляційний контур 3 не задіювали, а основні вузли установки (циркуляційну ємність, кавітатор) та комунікації термоізолювали теплоізоляційною фольгою.

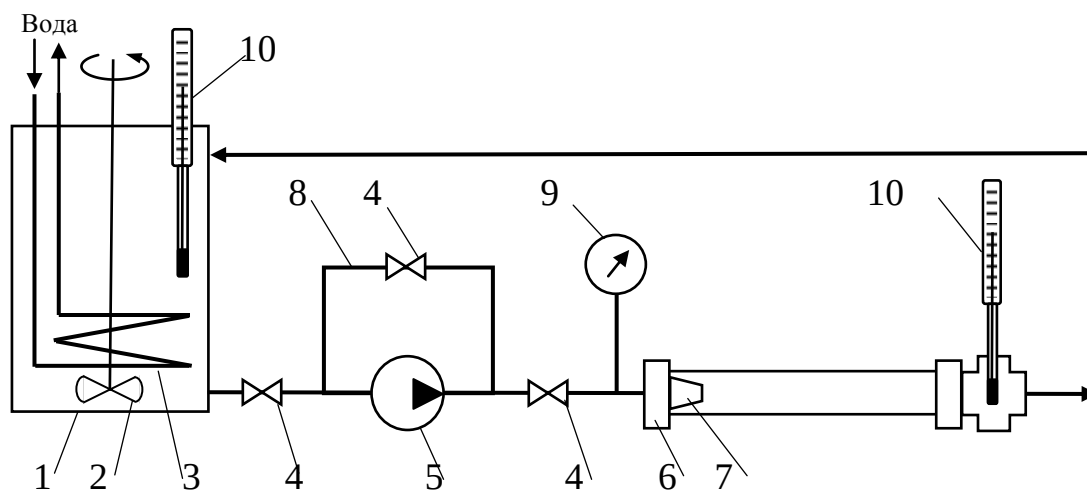


Рис. 2.2. Схема установки з кавітатором гідродинамічного типу:

- 1 – вузол герметизації; 2 – мішалка; 3 – контур охолодження; 4 – кран;
 5 – насос; 6 – кавітатор; 7 – робочий орган (кавітувальний елемент);
 8 – байпас; 9 – манометр; 10 – термометр

Для досліджень використовували усереднені за складом рідкі відходи, що утворюються в технологічних процесах різних виробничих підрозділів ТзОВ «Карпатнафтохім м. Калуш, а саме: гіпохлоритні рідкі відходи (ГПХРВ), що утворюються під час одержання каустичної соди та хлору, з концентрацією NaClO 37 г/дм^3 ; стічні води (ОСВ), що містять органічні сполуки й утворюються у виробництві сполук олефінового ряду. Вміст органічних сполук в ОСВ виражали через величину хімічного споживання кисню (ХСК), яка дорівнювала $6500 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$.

Дослідження виконували за різних співвідношень між органічними сполуками у ОСВ та натрію гіпохлориту, що міститься у ГПХРВ.

2.2. Методики аналізів

2.2.1. UV/Viz-спектроскопія

Фотометричні дослідження вихідних рідких та реакційних середовищ виконували на двопробеному спектрофотометрі Specord M40 (UV-VIS) Carl Zeiss JENA з використанням кварцових кювет товщиною 10 мм у діапазоні довжин хвиль 200...400 нм, а також за допомогою фотометра фотоелектричного КФК-3 за опорної довжини хвилі 380 нм (товщина кювети 30 мм; середовище порівняння – дистильована вода).

Для фотометричного визначення вмісту органічних сполук у ОСВ спочатку будували калібрувальний графік. Калібрувальні розчини готували з попередньо профільтрованих через фільтр «синя стрічка» усереднених ОСВ розведенням дистильованою водою. Розрахункові значення вмісту органічних сполук в окремих калібрувальних розчинах контролювали методом хімічного аналізу за величиною ХСК.

2.2.2. Визначення величини хімічного споживання кисню за ДСТУ ISO 6060: 2003

Метод ґрунтується на окисненні органічної частини водної фази сильним окисником – калію біхроматом у кислотному середовищі. Калію біхромат належить до сильних окисників (у кислотному середовищі величина окисно-відновного потенціалу системи $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ дорівнює +1,33 В). Визначення величини хімічного споживання кисню здійснювали так.

У реакційну колбу місткістю 250 см³ наливають 10,0 см³ проби (розведеної за необхідності) та додають 5 см³ розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ з концентрацією 0,040 моль/дм³, у концентрованій сульфатній кислоті, що містить HgSO_4 . Додають кілька прискорювачів кипіння (шорсткі скляні кульки діаметром 2 – 3 мм або інші засоби) до проби та перемішують. Повільно додають 15 см³ аргентуму(І) сульфату в сульфатній кислоті і негайно приєднують колбу до зворотного холодильника для мінімізації втрат органічних сполук, які можуть переходити у газову фазу (рис. 2.5). Доводять суміш до кипіння протягом 10 хв. і продовжують кип'ятити

реакційне середовище ще протягом 10 хв. Температура реакційної суміші повинна становити $(148 \pm 3) ^\circ\text{C}$.

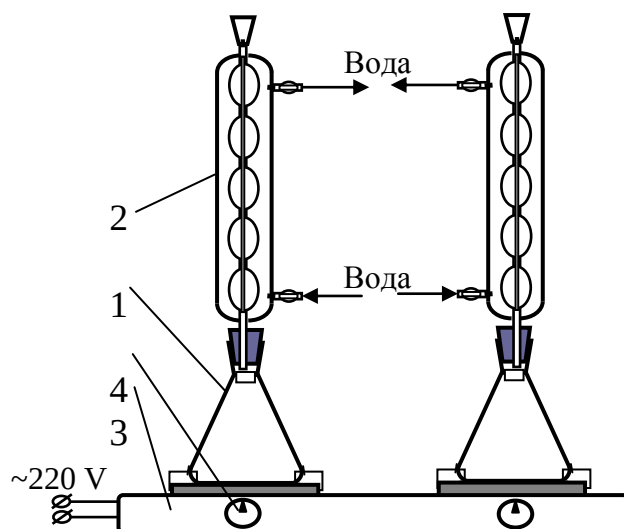


Рис. 2.3. Схема установки для визначення величини ХСК:

1 – конічна колба; 2 – зворотній холодильник; 3 – електроплитка;
4 – регулятор

Через 10 хв. кипіння колбу негайно охолоджують у холодній воді до температури близько $60 ^\circ\text{C}$ та промивають зворотний холодильник 25 см^3 води. Знімають зворотний холодильник і доводять об'єм реакційної суміші до $\sim 75 \text{ см}^3$; надалі її охолоджують до кімнатної температури.

Надлишок калію біхромату титрують розчином амонієво-феритних(II) галунів ($C = 0,12 \text{ моль/дм}^3$), використовуючи 1 – 2 краплі фероїну як індикатора, до зміни кольору з синьо-зеленого до червонувато-коричневого.

Паралельно виконують два холостих випробування з використанням як робочого розчину $10,0 \text{ см}^3$ дистильованої води.

Хімічне споживання кисню (ХСК) розраховують за формулою

$$\text{ХСК} = 8000 \cdot c (V_1 - V_2)/V_0, \quad (2.1)$$

де c – концентрація амонієво-феритних(II) галунів, моль/дм^3 ;

V_0 – об'єм робочої частини проби до розведення, см^3 ;

V_1 – об'єм розчину амонієво-феритних(II) галунів, що їх використовували під час титрування холостого випробування, см^3 ;

V_2 – об’єм розчину амонієво-феритних(II) галунів, що їх використовували під час титрування робочої частини проби, см³;

8000 – молярна маса O, мг/дм³.

2.2.3. Визначення вмісту натрію гіпохлориту

Вміст натрію гіпохлориту в реакційному середовищі визначали іодометрично за МВВ №296-95. Сутність методу полягає у титрометричному визначенні кількості йоду, що виділяється під час взаємодії натрію гіпохлориту з калію іодидом, яка є еквівалентною вмісту натрію гіпохлориту в середовищі, яке аналізують.

2.2.4. Методика волюмометричного визначення вмісту карбонатів у реакційному середовищі

Органічні сполуки, що містяться в ОСВ, внаслідок взаємодії з розчинами натрію гіпохлориту можуть окиснюватись до карбону(IV) оксиду. Оскільки гіпохлоритні рідкі відходи мають лужну реакцію ($\text{pH} > 11$), то утворений CO_2 хемосорбуватиметься рідкою фазою з утворенням натрію карбонату. Вміст CO_2 у рідкій фазі визначали волюмометричним методом за об’ємом CO_2 , який виділився внаслідок дії 10 % розчину хлоридної кислоти на певний об’єм проби реакційного середовища за температури 60 °C



Об’єм CO_2 , що виділився, приводили до нормальних умов і перераховували на масу Карбону.

Паралельно проводили холосте дослідження ГПХРВ на вміст карбонатів, які могли утворитись внаслідок поглинання CO_2 із повітря під час переміщення рідких відходів від місця утворення до точки відбору їх зразків для виконання досліджень.

$$V_0 = V \frac{273(B - 0,8p)}{101325 p},$$

де B і p – барометричний і парціальний тиски водяної пари у газі над водою за тиску B і температури T ; $0,8p$ – парціальний тиск водяної пари у газі над насиченим водним розчином натрію хлориду, Па; T – температура навколишнього середовища, К.

Вміст CO_2 у досліджуваному розчині розраховували за формулою

$$C(\text{CO}_2) = \frac{2 \cdot 1000 \cdot V_0}{22400 \cdot V_p},$$

де V_0 – об'єм CO_2 , який виділився під час аналізу, см^3 ;

V_p – об'єм аналізованої проби розчину, см^3 ;

22400 – молярний об'єм газу за $T = 273 \text{ К}$ і $P = 101325 \text{ Па}$, $\text{см}^3/\text{моль}$.

Регресивний аналіз отриманих експериментальних залежностей виконували із застосуванням стандартних програм Microsoft Office Excel 2003. На його підставі визначали величини достовірності апроксимації.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗКЛАДУ НАТРІЮ ГІПОХЛОРИТУ В КАВІТАЦІЙНИХ ПОЛЯХ

Як було показано у розд. 1, термічний розклад гіпохлоритів як найпоширеніший на сьогодні процес знешкодження рідких відходів, що містять NaClO , є тривалим та вельми енергоємним. Показано, що головна причина цього криється в неефективності підведення енергії до гіпохлорит-іонів. Тому значний практичний інтерес представляє дослідження процесу розкладу NaClO з використанням енергетично насичених полів, до яких належать, зокрема, кавітаційні [79].

Дослідження процесу деструкції натрію гіпохлориту проводили на установці, наведеній на рис. 2.1, за ізотермічних та адіабатичних умов. Впродовж здійснення процесу періодично визначали концентрацію NaClO у реакційному середовищі, за значенням якої визначали ступінь перетворення натрію гіпохлориту, а також розраховували кінетичні показники процесу розкладу. У холостому досліді досліджували процес розкладу натрію гіпохлориту за умов, які відповідають виробничим (згідно з технологічним регламентом цеху нейтралізації і очищення промислових стічних вод ЗАТ «Карпатнафтохім») температура – $50\text{ }^{\circ}\text{C}$; каталізатори, г/(дм³ ГПХРВ): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,103; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,0825).

3.1. Дослідження процесу розкладу натрію гіпохлориту за ізотермічних умов

Для встановлення ефективності розкладу натрію гіпохлориту під дією ультразвукових випромінювань відповідні експериментальні результати необхідно було порівняти із такими, що отримані під час термічного каталітичного процесу. В усіх експериментах об'єм гіпохлоритних рідких відходів дорівнював 1 дм³.

Залежність концентрації натрію гіпохлориту від часу за умов каталітичного термічного розкладу наведено на рис. 3.1 (крива 1). Загальна тривалість процесу, який здійснювали за температури $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ і постійного перемішування, становила близько 20 год. (така тривалість процесу загалом відповідала, тій, що передбачена

технологічним регламентом цеху очищення стічних вод – від 16 до 32 год.). Витрата енергії на розклад натрію гіпохлориту, дорівнювала 623 кДж/дм³.

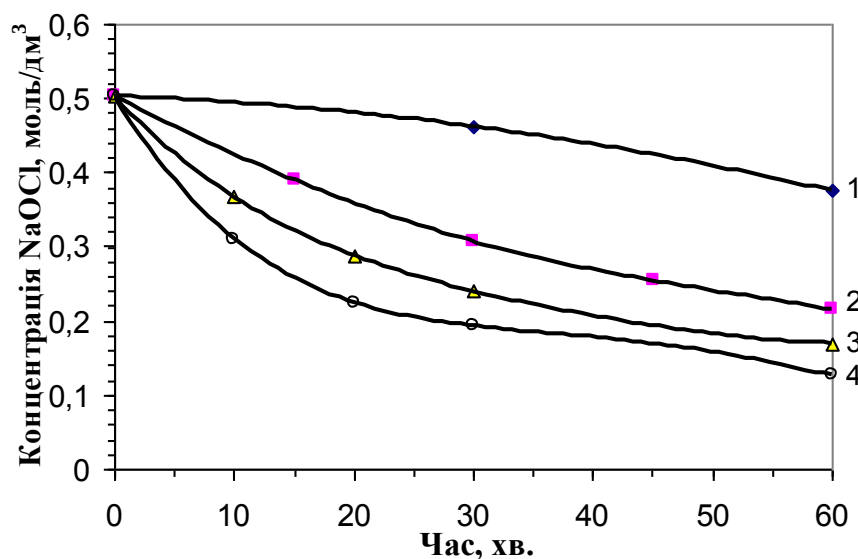


Рис. 3.1. Залежність концентрації NaClO від часу під час його розкладу за різних умов:

- 1 – каталітичний (50 °С; каталізатор – NiSO₄; CuSO₄);
 2 – 4 – під дією УЗ-випромінювань (20 °С);
 потужність УЗ-випромінювань, Вт: 2 – 8,0; 3 – 10,2; 4 – 12,5

Розклад натрію гіпохлориту в ізотермічних умовах за температури 20 °С, але під дією ультразвукових випромінювань, відбувається значно швидше: залежність зміни концентрації натрію гіпохлориту від часу в полі дії УЗ-випромінювань наведено на рис. 3.1 (криві 2-4). Відповідно, тривалість процесу скорочується. Так, за потужності випромінювання 8,0, 10,2 та 12,5 Вт вона становила близько 18,3, 14,8 і 12,8 год. відповідно.

Питому витрату енергії на розклад натрію гіпохлориту розраховували за формулою, кДж/дм³

$$E = \frac{N \cdot \tau \cdot 3600}{V}, \quad (3.1)$$

де N – потужність УЗ-випромінювача, Вт;

τ – тривалість процесу розкладу, год.;

V – об'єм гіпохлоритних рідких відходів, яку піддавали розкладу ($V = 1$ дм³).

Питома витрата енергії за потужності випромінювача 8,0, 10,2 та 12,5 Вт дорівнювала 527, 543 і 576 кДж/дм³ відповідно. Ці значення витрат енергії істотно нижчі, ніж у разі каталітичного термічного розкладу – щонайменше в 1,6 раза. Водночас, питома витрата енергії незначно залежить від потужності УЗ-випромінювання – максимальна різниця не перевищує 9,3 %. Зростання питомої витрати енергії зі збільшенням потужності випромінювання можна пояснити більшими втратами теплоти, у яку трансформується значна частина акустичної енергії, яка підводиться з УЗ-випромінюваннями.

Інтенсивніший розклад натрію гіпохлориту під дією УЗ-випромінювань можна пояснити особливістю перебігу цього процесу за цих умов. Відомо, що випромінювання УЗ-діапазону спричиняють у водному середовищі явище кавітації з утворенням кавітаційних бульбашок. В області змикання кавітаційної бульбашки локальна температура може зростати до 1000 і більше К (за деякими даними, навіть, до 10000). Саме локальне виділення великої кількості енергії й спричиняє швидкий розклад гіпохлорит-іонів. Можна спрогнозувати, що не вся виділена енергія витратиться на розклад гіпохлорит-іонів: деяка частина її спричинятиме соноліз води, а переважна більшість енергії буде витрачатись на нагрівання води (саме за нагріванням води визначають тепловий коефіцієнт дії кавітаційних установок). За відсутності в області змикання кавітаційної бульбашки гіпохлорит-іонів енергія головно буде витрачатись на нагрівання води. Оскільки процес здійснювали за постійного інтенсивного перемішування за допомогою магнітної мішалки, то тепла енергія дуже швидко розподіляється в об'ємі середовища, що характерно для умов ідеального змішування, як наслідок – теплове поле вирівнюється. Цьому також сприяє пришвидшення дифузійних процесів під дією УЗ-випромінювань, які безумовно інтенсифікують процес теплоперенесення у середовищі. Тому збільшення середньої температури середовища, навіть теоретично, є повільним. Окрім того, реалізація процесу за ізотермічних умов передбачає відведення частини теплоти з реакційного середовища теплоносієм. Отже, найімовірніше розклад гіпохлорит-іонів за низьких температур відбувається лише в області змикання кавітаційних

бульбашок, тобто в області існування кавітації. Поза межами цієї області розклад гіпохлорит-іонів за низьких температур не відбувається.

Збільшення потужності УЗ-випромінювання призводить до збільшення кавітаційної області та концентрації кавітаційних бульбашок у ній. Саме цим можна пояснити інтенсивнішу зміну концентрації гіпохлорит-іонів зі збільшенням потужності УЗ-випромінювача (рис. 3.1., криві 3 і 4). При цьому, як видно із рис. 3.1., після досягнення концентрації натрію гіпохлориту в області 0,22-0,26 моль/дм³ її зміна відбувається повільніше. Це можна пояснити тим, що у міру розкладу в кавітаційну область потрапляє все менша кількість гіпохлорит-іонів (за цих концентрації принаймні вдвічі менше, бо початкова концентрація дорівнювала 0,503 моль/дм³). Тому все менша частка енергії витрачається на розклад гіпохлорит-іонів й, відповідно, усе більше енергії відводиться з теплоносієм. Саме цим можна пояснити збільшення питомої витрати енергії на розклад натрію гіпохлориту зі зростанням потужності УЗ-випромінювача. Тим не менш, порівняно з каталітичним процесом, в УЗ-полі розклад гіпохлориту відбувається швидше.

Результати досліджень процесу розкладу NaClO за ізотермічних умов, але за вищих температур (30 і 40 °C), наведено на рис. 3.2 і 3.3.

Достовірність отриманих результатів підтверджено обробленням отриманих результатів за допомогою стандартної програми Excel. Коефіцієнти поліноміальних рівнянь, якими описуються експериментальні залежності, та відповідні величини достовірності апроксимації (R^2) для даних, отриманих за різних умов, наведено у табл. 3.1.

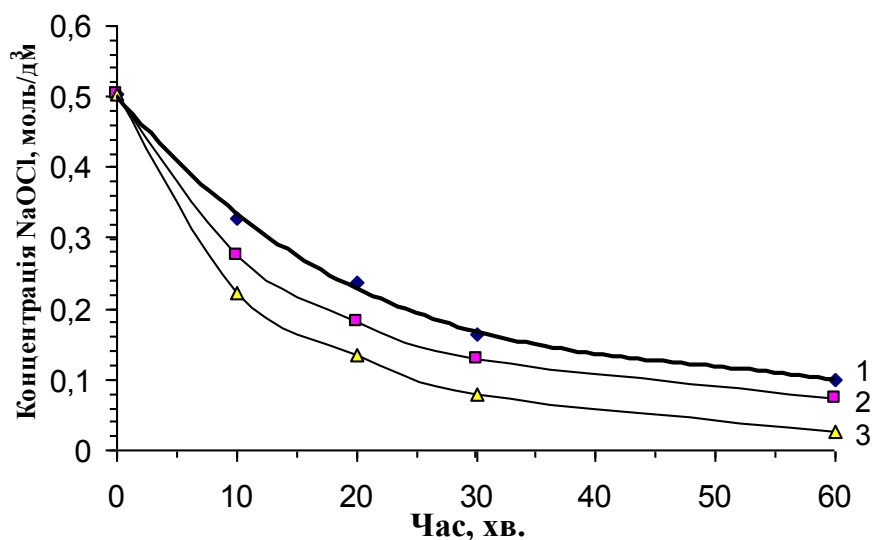


Рис. 3.2. Залежність концентрації NaClO від часу під час його розкладу під дією УЗ-випромінювань за температури 30 °С: потужність УЗ-випромінювань, Вт: 1 – 8,0; 2 – 10,2; 3 – 12,5

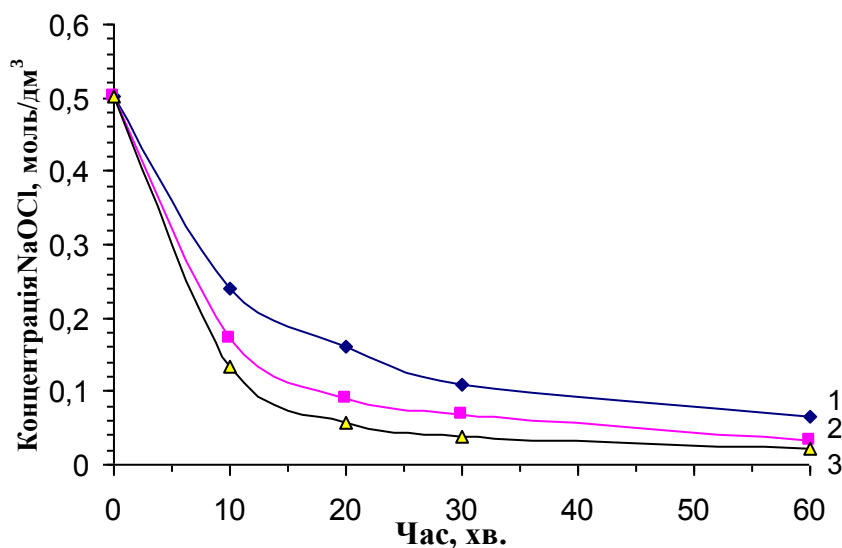


Рис. 3.3. Залежність концентрації NaClO від часу під час його розкладу під дією УЗ-випромінювань за температури 40 °С: потужність УЗ-випромінювань, Вт: 1 – 8,0; 2 – 10,2; 4 – 12,5

Як і слід було очікувати, зміна концентрації гіпохлорит-іонів та ступеня перетворення натрію гіпохлориту (рис. 3.4) у часі зі збільшенням як температури середовища, так й потужності УЗ-випромінювання відбуваються інтенсивніше.

Таблиця 3.1. Коефіцієнти поліномних рівнянь та відповідні величини достовірності апроксимації (R^2) для експериментальних даних, отриманих за різних умов

№ з/п	Умови досліджень		Коефіцієнти поліномного рівняння $y = ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx + f$					R^2
	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Потужність УЗВ, Вт	a	b	c	d	f	
1	50	-			$-3 \cdot 10^{-5}$	$-6,0 \cdot 10^{-4}$	0,503	0,98
2	20	8,0	$-1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$-8,3 \cdot 10^{-3}$	0,505	0,985
3		10,2	$4 \cdot 10^{-8}$	$-7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$-1,8 \cdot 10^{-2}$	0,503	0,978
4		12,5	$6 \cdot 10^{-8}$	$-1 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$-2,6 \cdot 10^{-2}$	0,503	0,988
5	30	8,0	-	$-3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$-2,0 \cdot 10^{-2}$	0,501	0,991
6		10,2	-	$-6 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$-2,9 \cdot 10^{-2}$	0,501	0,982
7		12,5	-	$-8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$-3,5 \cdot 10^{-2}$	0,499	0,987
8	50	8,0	-	$-8 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$-3,3 \cdot 10^{-2}$	0,499	0,995
9		10,2	$4 \cdot 10^{-7}$	$-6 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$-5,4 \cdot 10^{-2}$	0,503	0,989
10		12,5	-	$-1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$-4,9 \cdot 10^{-2}$	0,499	0,993

На підставі отриманих експериментальних даних розраховано основні кінетичні параметри розкладу натрію гіпохлориту під дією УЗ-випромінювань у діапазоні температур 20...40 $^{\circ}\text{C}$: початкову швидкість та константу швидкості процесу, порядок реакції розкладу (табл. 3.2). Константи швидкостей розкладу за різних умов та порядок реакції за натрію гіпохлоритом визначали методом графічного диференціювання.

Як видно з табл. 3.2, початкова швидкість розкладу натрію гіпохлориту під дією УЗ-випромінювань є більшою, ніж за термічного каталітичного розкладу, приблизно на порядок. При цьому спостерігається доволі чітка, практично прямолінійна, залежність величини початкової швидкості процесу від потужності УЗ-випромінювання для усіх трьох температур (рис.3.5). Однак необхідно відмітити, що впродовж процесу розкладу різниця між швидкостями розкладу NaClO за різних потужностей випромінювання стає меншою.

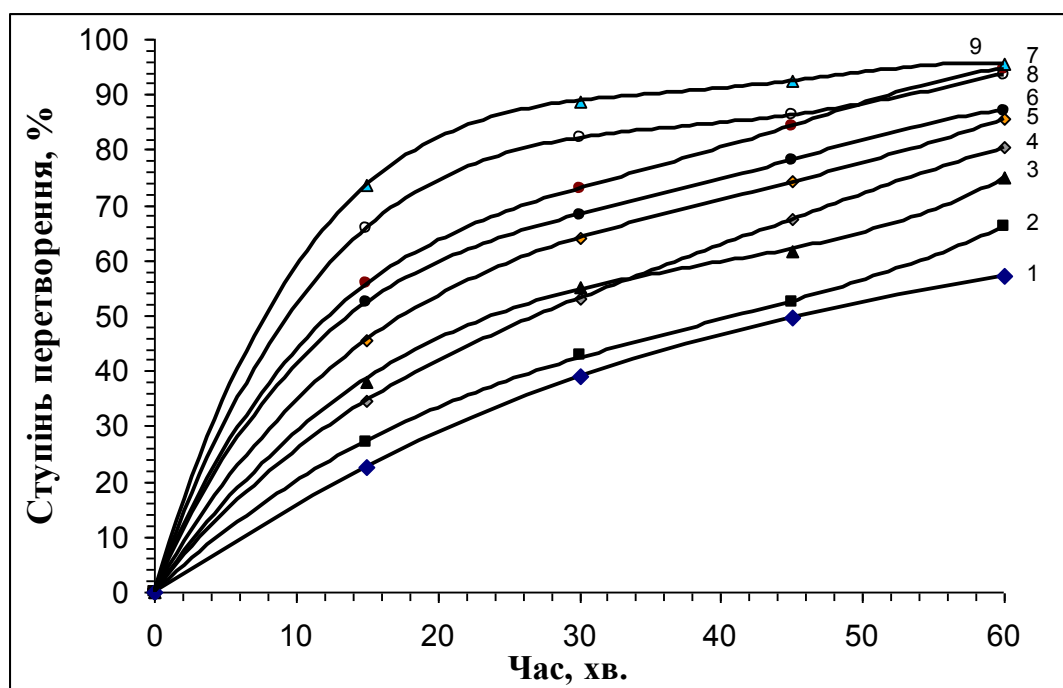


Рис. 3.4. Залежність ступеня перетворення NaClO від часу:
 потужність УЗ-випромінювань, Вт: 8,0 – 1, 4, 7; 10,2 – 2, 5, 8; 12,5 – 3, 6, 9;
 температура, $^{\circ}\text{C}$: 20 – 1, 2, 3; 30 – 4, 5, 6; 40 – 7, 8, 9

Таблиця 3.2. Значення кінетичних параметрів (початкових швидкостей, констант швидкостей та порядків реакції) процесу розкладу натрію гіпохлориту за різних умов

№ з/п	Умови досліджень		Кінетичні параметри процесу		
	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Потужність УЗВ, Вт	Швидкість початкова, $\mu\cdot 10^4$, моль/(дм ³ ·с)	Константа швидкості, $\mu\cdot 10^4$, с ⁻¹	Порядок реакції
1	2	3	4	5	6
1	50	-	0,24	0,471	0,93
2	20	8,0	1,26	2,483	0,71
3		10,2	1,51	4,266	1,03
4		12,5	2,13	6,839	0,99
5	30	8,0	1,93	4,691	0,79
6		10,2	2,54	7,638	0,85

Продовження табл. 3.2.

1	2	3	4	5	6
7		12,5	3,11	11,220	0,85
8	40	8,0	2,92	10,273	0,89
9		10,2	3,68	13,259	0,87
10		12,5	4,11	16,383	0,66

Збільшення як потужності УЗ-випромінювача, так і температури однозначно приводять до зростання швидкості процесу порівняно із каталітичним термічним розкладом натрію гіпохлориту. Так, за температури 20°C та потужності УЗ-випромінювання 8,0; 10,2 і 12,5 Вт швидкість розкладу збільшується, порівняно із контрольним дослідом, 5,25; 6,29 і 8,88 раз у відповідно. Відповідно збільшення потужності випромінювання у 1,25 разів (10,2 проти 8,0 Вт) і 1,41 (12,5 проти 10,2 Вт) спричиняє зростання швидкості процесу в 1,19 і 1,41 разів.

За температури 30°C і вказаних вище значень потужності випромінювання швидкість процесу, порівняно із контрольним дослідом, зростає у 8,04; 10,58 і 12,96 рази. А збільшення потужності від 8,0 до 10,2 Вт і від 10,2 до 12,5 Вт приводить до зростання швидкості розкладу в 1,31 і 1,22 рази відповідно.

За температури 40°C і потужності випромінювання 8,0; 10,2 і 12,5 Вт швидкість процесу, порівняно із термічним каталітичним процесом, збільшується у 12,17; 15,33 і 17,13 рази відповідно. Підвищення потужності від 8,0 до 10,2 Вт і від 10,2 до 12,5 Вт забезпечує збільшення швидкості розкладу натрію гіпохлориту в 1,26 і 1,12 рази відповідно.

Порівнюючи отримані результати можна констатувати, що з підвищенням температури, зокрема за вищих значень потужності УЗ-випромінювання, відносний приріст швидкості процесу дещо зменшується. Це можна пояснити деяким погіршенням умов збудження кавітації в реакційному середовищі. Ймовірно, що зі збільшенням температури і потужності УЗ-випромінювача відбувається інтенсивніша дегазація водного середовища, а це призводить до зменшення числа зародків утворення кавітаційних каверн – відповідно кавітація є менш розвинутою.

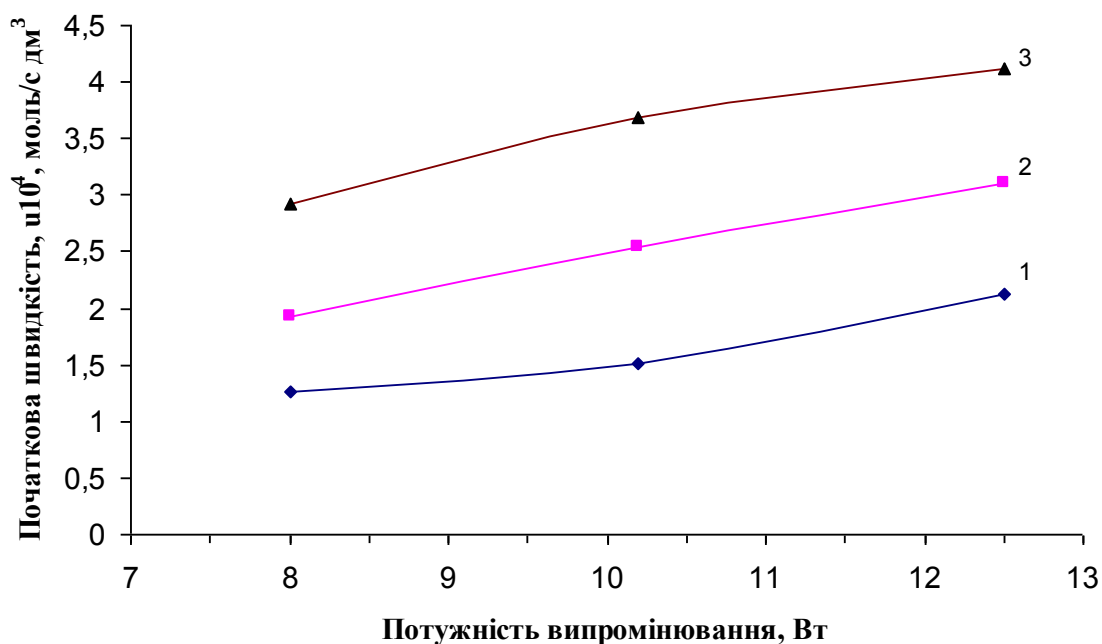


Рис. 3.5. Залежність початкової швидкості розкладу NaClO від потужності УЗ-випромінювача: температура, $^{\circ}\text{C}$: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40

Як видно з табл. 3.2., в усіх випадках (і для термічного каталітичного розкладу, і під дією УЗ-випромінювань) порядок реакції є близьким до 1. У лужному середовищі розклад натрію гіпохлориту відбувається, як відомо, за так званим кисневим механізмом, тобто з виділенням проміжного продукту – Оксигену як радикала. Порядок реакції, близький до одиниці, ймовірно підтверджує, що розклад відбувається за механізмом радикальних процесів. Дещо більше відхилення цієї величини від одиниці, наприклад, за температури 20°C і потужності випромінювання 8,0 Вт та 40°C і потужності 12,5 Вт, можна пояснити складністю перебігу процесу розкладу натрію гіпохлориту. Оскільки процес відбувається за радикальним механізмом, на перебіг якого може впливати низка чинників, що й зумовлює більше відхилення порядку реакції від одиниці.

За розрахованими для різних потужностей УЗ-випромінювання величинами констант швидкостей визначили значення температурного коефіцієнта γ для різних температурних діапазонів. Результати розрахунків наведено у табл. 3.3.

Таблиця 3.3. Значення температурного коефіцієнта для різних температурних діапазонів залежно від потужності УЗ-випромінювача

Потужність УЗ-випромінювача, Вт	Значення температурного коефіцієнта	
	$\gamma_1 = \frac{k_{303}}{k_{293}}$	$\gamma_2 = \frac{k_{313}}{k_{303}}$
8,0	1,89	2,19
10,2	1,79	1,74
12,5	1,64	1,46

Величина температурного коефіцієнта процесу розкладу натрію гіпохлориту, що відбувається за потужності УЗ-випромінювача 8,0 Вт, у діапазоні температур 313...303 К дорівнює 2,19. Таке значення температурного коефіцієнта є характерним для гомогенних реакцій, а перебіг процесу у однорідному середовищі – розчині NaClO – очевидно можна розглядати як типовий гомогенний. Однак за нижчих температур (293 – 303 К) температурний коефіцієнт має значення 1,89. Зазвичай це характерно для гетерогенних процесів, що відбуваються у перехідній області. Таку невідповідність можна пояснити особливістю перебігу розкладу NaClO під дією УЗ-випромінювання.

Як зазначалось вище, УЗ-випромінювання створюють у водних середовищах область кавітації. Ця область локалізована під магнітостриктором УЗ-випромінювача і має форму, наближену до конуса (рис. 3.6). Скануванням водного середовища у плоско паралельній оптичній кюветі за допомогою вузько направленої пучка монохроматичного світла – лазера – дало змогу встановити межі існування області кавітації за різних умов. Так, у водному середовищі до межі кавітаційної області спостерігали чіткий контрагований монохроматичний промінь, тоді як на межі цієї області відбувалось інтенсивне розсіювання світлового променя. З високою точністю встановити геометричні параметри області існування кавітації складно через постійне її коливання.

Розклад натрію гіпохлориту за низьких середньомасових температур середовища, за яких проводили дослідження, відбувається, як обґрунтовано вище,

лише у цій області. Тому швидкість процесу залежить не тільки від саме хімічного розкладу NaClO , але й від підведення гіпохлорит-іонів в область кавітації. На підставі цього можна припустити, що процес відбувається як квазігетерогенний.

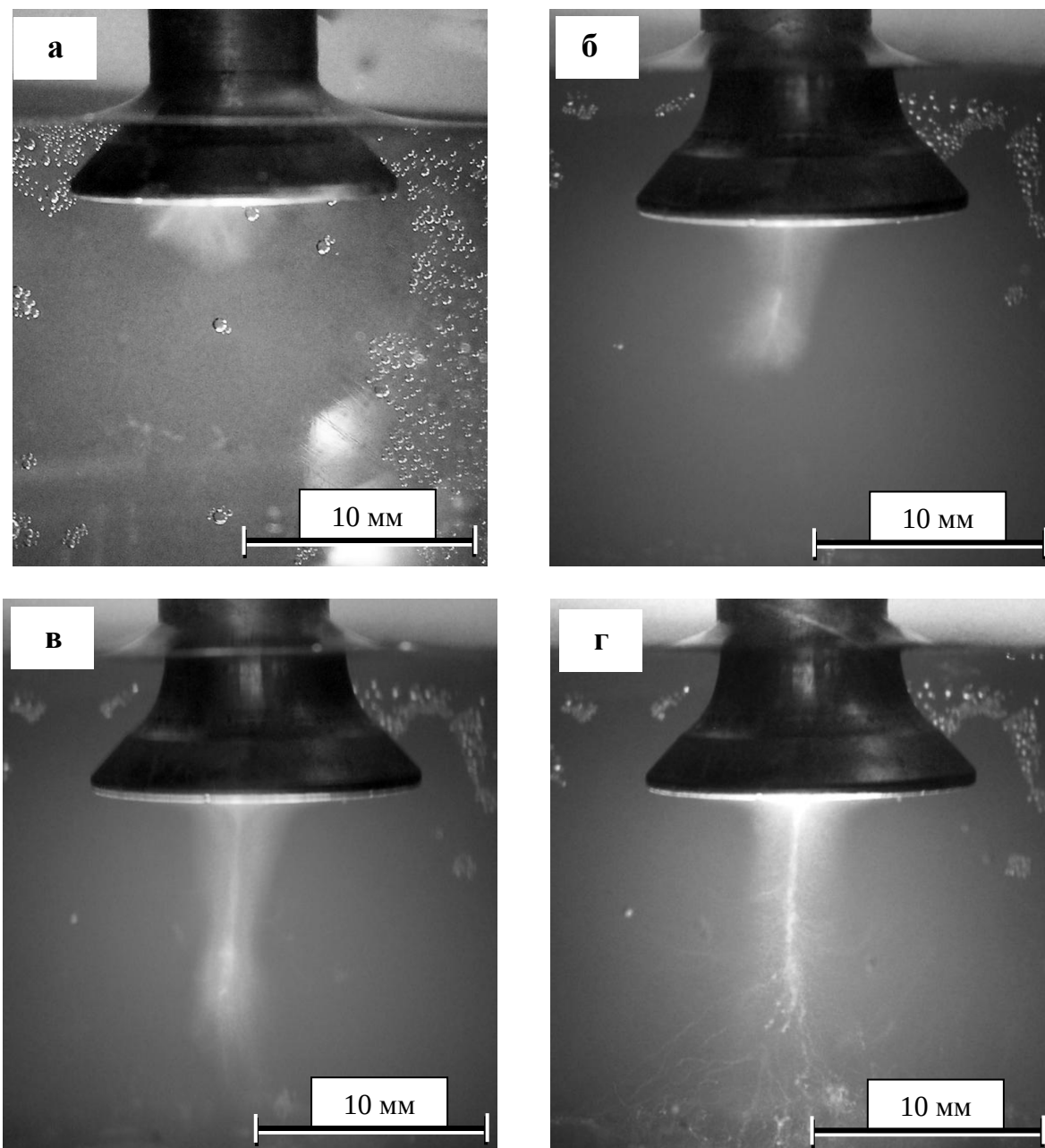


Рис. 3.6. Фотографічні зображення області кавітації під магнітостриктором за різних потужностей УЗ-випромінювання, Вт:

а – 8,0; б – 9,2; в – 10,2; г – 12,5

Припущення про перебіг процесу під дією УЗ-випромінювань, що створюються магнітостриктором, як квазігетерогенного підтверджується

величинами температурного коефіцієнта для більших значень потужності УЗ-випромінювача та для вищих температур. Як збільшення потужності, так і температури спричиняють зменшення величини температурного коефіцієнта (табл. 3.3). Так, наприклад, зі збільшенням потужності від 8,0 до 12,5 Вт величина

$$\gamma_1 = \frac{k_{303}}{k_{293}} \text{ зменшується від } 1,89 \text{ до } 1,64, \text{ а } \gamma_2 = \frac{k_{313}}{k_{303}} - \text{ від } 2,19 \text{ до } 1,46. \text{ Отримані}$$

результати свідчать, що квазігетерогенний процес зміщується з перехідної у дифузійну область. Це, найімовірніше, зумовлено швидким розкладом натрію гіпохлориту в області кавітації: чим вища температура й потужність випромінювання, тим вища швидкість розкладу. При цьому процес дедалі більше лімітується надходженням натрію гіпохлориту (іонів гіпохлориту) в область кавітації навіть за інтенсивного механічного перемішування середовища. Із зростанням потужності УЗ-випромінювання область кавітації збільшується (рис. 3.6). Очевидно, що об'єм цієї області зростає у більшій мірі, ніж умовна площа. Отже, у разі збільшення потужності УЗ-випромінювача, що спричиняє зростання швидкості розкладу натрію гіпохлориту, надходження в область кавітації гіпохлорит-іонів буде меншим, ніж їх витрачання у ній.

Можна припустити, що дифузії гіпохлорит-іонів всередину кавітаційної області також чинять деякий опір дрібнодисперсні бульбашки газу, що утворюються внаслідок розкладу натрію гіпохлориту. Зауважено, що вони певний час перебувають в кавітаційній області – принаймні помітного газовиділення з поверхні середовища не відмічено. Це може бути зумовлене високочастотною пульсацією середовища у кавітаційній області під дією УЗ-випромінювання. Як наслідок, знако-перемінний акустичний тиск, що створюється випромінюваннями, ніби-то «утримує» бульбашки газу в області кавітації. Виявили, що як тільки-но вимикали живлення УЗ-випромінювача – дрібнодисперсні бульбашки миттєво об'єднувались у бульбашки більшого розміру й підіймались нагору – до поверхні рідини. Збільшення ролі дифузійних процесів під час розкладу натрію гіпохлориту з підвищенням потужності УЗ-випромінювання підтверджується зміною величини енергії активації. Так, за потужності УЗ-випромінювання 8,0, 10,2 і 12,5 Вт

середнє значення енергії активації дорівнює 54,1; 43,2 і 33,3 кДж/моль відповідно.

Збільшення швидкості процесу з підвищенням температури середовища та потужності УЗ-випромінювача, очевидно, призводить до зменшення тривалості процесу. Так, за температур 30 і 40 °С та інтенсивності випромінювання 8,0, 10,2 і 12,5 Вт вона дорівнює відповідно 15,0 і 13,5; 12,4 і 9,8; 10,6 і 7,9 год.

Характер залежностей тривалості розкладу натрію гіпохлориту від потужності УЗ-випромінювача (в області її зміни, яку досліджували) за різних температур дещо відрізняється. Так, зі збільшенням температури залежність тривалості процесу від потужності, що за 20 °С описується чітко вираженою поліномною функцією (рис. 3.7, крива 1), трансформується і за 40 °С є практично прямою (рис. 3.7, залежність 3). Достовірність отриманих результатів підтверджується значеннями величин достовірності апроксимації (R^2), що разом з рівняннями відповідних залежностей наведено на полі рис. 3.7.

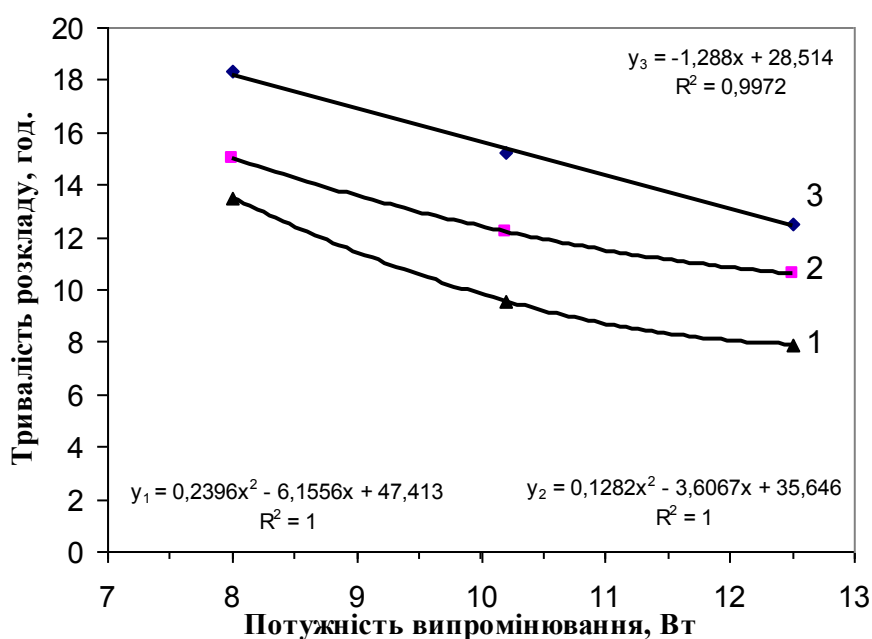


Рис. 3.7. Залежність тривалості розкладу NaClO від потужності

УЗ-випромінювача: температура, °С: 1 – 40; 2 – 30; 3 – 20

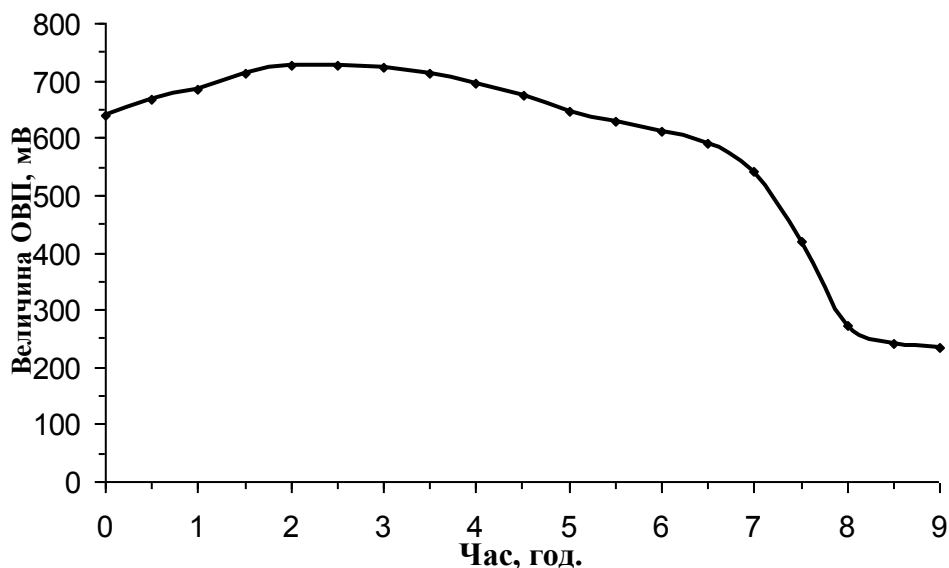


Рис. 3.8. Залежність середньої величини E розчину NaClO від часу під час розкладу NaClO під дією УЗ-випромінювання (температура 40°C , потужність УЗ-випромінювача 12,5 Вт)

На початку процесу значення E , яке дорівнює близько 640 мВ, зростає приблизно на 80...100 мВ.

Збільшення E можна пояснити розкладом натрію гіпохлориту з утворенням сильних окисників. Такими, наприклад, можуть бути Оксиген, що утворюється під час розкладу натрію гіпохлориту в лужному середовищі, озон, гідрогену пероксид, радикал $\text{ClO}^\bullet$. Так, Оксиген у лужному середовищі має порівняно тривалий час «життя». Гідрогену оксид є одним з продуктів сонолізу води [122], а озон утворюється внаслідок взаємодії кисню та Оксигену; окисний потенціал цих сполук у лужному середовищі дорівнює відповідно 682 і 1240 мВ. Не виключено, що розклад NaClO відбувається за радикальним механізмом з утворенням проміжного радикалу $\text{ClO}^\bullet$ [64, 65], який володіє дуже сильною окисною здатністю. Зі зменшенням концентрації натрію гіпохлориту в розчині концентрація усіх окисників зменшується, що призводить до поступового зменшення E . Виникнення у системі сильних окисників й їх витрачання опосередковано підтверджується тим, що значення E практично впродовж всього досліджу коливалося в діапазоні 10...30 мВ.

У разі, якщо практично весь натрію гіпохлорит витратиться, а, відповідно, концентрація Оксигену чи інших окисників як продуктів розкладу NaClO практично сягне нуля, спостерігається стрибкоподібне зменшення E до величини приблизно 240 мВ. Саме досягнення цього значення E й вважали за момент повного витрачання натрію гіпохлориту. У разі дуже тривалого перебігу процесу (понад 10 год.) значення E у безперервному режимі фіксували (записували) за допомогою самописця КСП-4, комутованого з іоніміром ЭВ-74. Тривалість розкладу визначали з урахуванням швидкості руху діаграмної стрічки та довжини лінії запису на ній до стрибка потенціалу.

На підставі отриманих результатів за формулою (3.1) визначено питому витрату енергії на розклад натрію гіпохлориту за різних умов; відповідні результати наведено у табл. 3.4.

Таблиця 3.4. Значення питомої енергії (E , кДж/дм³/ E_{NaClO} , кДж/моль), витраченої на розклад натрію гіпохлориту за різних умов здійснення процесу

№ з/п	Температура, °C	Потужність УЗ-випромінювання, Вт		
		8,0	10,2	12,5
1	20	<u>527</u>	<u>543</u>	<u>576</u>
		1048	1081	1152
2	30	<u>432</u>	<u>455</u>	<u>477</u>
		859	905	984
3	40	<u>389</u>	<u>360</u>	<u>355</u>
		773	715	707

Зменшення питомої енергії на розклад натрію гіпохлориту з підвищенням температури спричиняє більший початковий рівень енергії реакційного середовища й гіпохлорит-іонів зокрема. Відповідно, кількість енергії, яку необхідно підвести у вигляді акустичних коливань УЗ-діапазону для розкладу NaClO , зменшується.

3.2. Дослідження процесу розкладу натрію гіпохлориту

в адіабатичних умовах

Дослідження розкладу натрію гіпохлориту під дією УЗ-випромінювань в ізотермічних умовах підтвердило вищу, порівняно із промисловим термічним каталітичним методом, ефективність процесу. Але впродовж перебігу процесу частина енергії, яка підводиться у систему з акустичними коливаннями УЗ-діапазону, втрачається – відводиться з реактора теплоносієм, що необхідно для забезпечення ізотермічного режиму. Тому логічним продовженням досліджень стало вивчення розкладу натрію гіпохлориту в адіабатичних умовах – без відведення теплової енергії, що виділяється внаслідок перебігу кавітаційних явищ, які, своєю чергою, відбуваються внаслідок дії акустичних коливань УЗ-діапазону на середовище.

Можна припустити, що впродовж перебігу процесу збільшення температури спричинятиме закономірне збільшення швидкості процесу. Тому можна очікувати, що загальна тривалість розкладу натрію гіпохлориту зменшуватиметься.

Залежності концентрації натрію гіпохлориту та зміна температури середовища впродовж першої години перебігу процесу наведені на рис. 3.9. Коефіцієнти поліномних рівнянь, якими описуються експериментальні залежності, та відповідні величини достовірності апроксимації (R^2) для даних, отриманих за різних умов, наведено у табл. 3.5.

Варто зауважити, що адіабатичні умови в повному сенсі цього терміну забезпечити практично неможливо. Під адіабатичністю вважаємо умови здійснення процесу без цілеспрямованого відведення теплоти за допомогою теплоносія. Однак унеможливити втрати теплоти через сталений магнітостриктор та з'єднаний із ним стрижень, виготовлений із спеціального сплаву, що міститься в електромагнітній системі УЗ-випромінювача, практично неможливо.

Дослідження виконували за початкової температури середовища 20 °С.

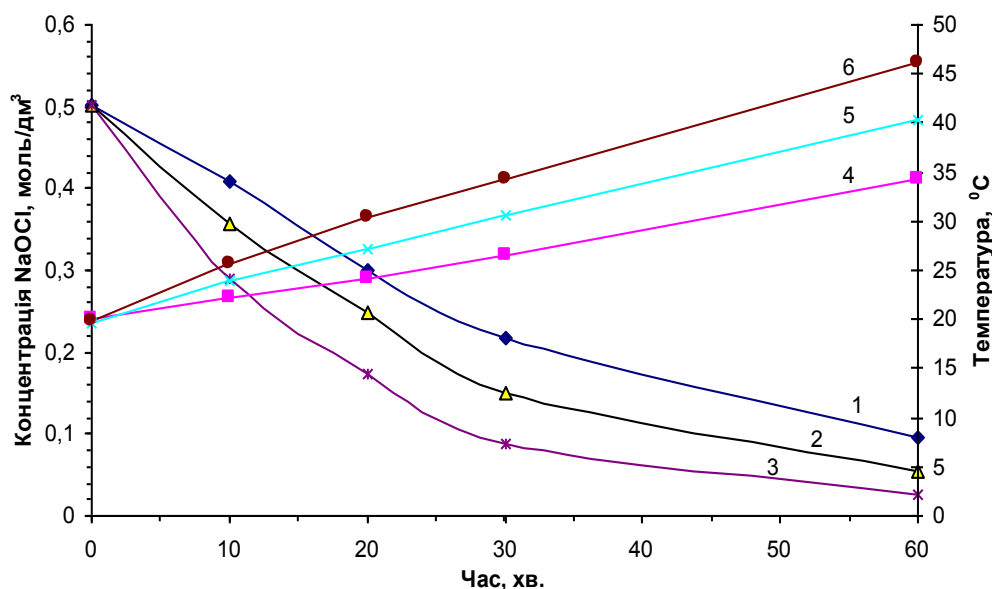


Рис. 3.9. Залежність концентрації NaClO (1, 2, 3) та температури середовища (4, 5, 6) від потужності УЗ-випромінювача в адіабатичних умовах: потужність УЗ-випромінювача, Вт: 8,0 – 1, 4; 10,2 – 2, 5; 12,5 – 3, 6

Таблиця 3.5. Коефіцієнти степеневих рівнянь та відповідні величини достовірності апроксимації (R^2) для експериментальних даних, отриманих за адіабатичних умов

№ з/п	Потужність УЗВ, Вт	Коефіцієнти степеневого рівняння $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$				R^2
		a	b	c	d	
1	8,0	$2 \cdot 10^{-6}$	$-4 \cdot 10^{-5}$	$-9,8 \cdot 10^{-2}$	0,504	0,999
2	10,2	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$-1,6 \cdot 10^{-2}$	0,501	0,997
3	12,5	$-3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$-2,5 \cdot 10^{-2}$	0,501	0,993

У початковий період зміна концентрації NaClO у часі та відповідно швидкість процесу в адіабатичних умовах як і варто було очікувати, практично дорівнює такій самій зміні в ізотермічних умовах (20 °C) за однакових потужностей УЗ-випромінювання. Надалі спостерігається інтенсивніше зменшення концентрації натрію гіпохлориту, що пояснюється поступовим збільшенням температури середовища. При цьому зростання температури у цьому проміжку часу у всіх випадках має практично прямолінійний характер.

Здійснення процесу в адіабатичних умовах зумовлює зменшення тривалості розкладу натрію гіпохлориту. Так, за потужності випромінювання 8,0; 10,2 і 12,5 Вт тривалість процесу становила 9,1, 7,9 і 6,9 год. відповідно. Питомі енергетичні витрати на розклад натрію гіпохлориту за вказаних умов дорівнювали 226; 290 і 311 кДж/дм³ відповідно.

Наприкінці процесу температура реакційного середовища за різних потужностей була подібною і дорівнювала близько 80 °С. Варто відмітити, що за температури середовища понад 60 °С періодично через кожних 30 хв. вимикали живлення УЗ-випромінювача й на 5 хв. виводили магнітостриктор з реакційного середовища для його охолодження. Зрозуміло, що при цьому ще якась частина теплоти втрачалась. За температури близько 65 °С візуально відмічено доволі інтенсивне утворення пари над рідкою фазою. Зі збільшенням температури інтенсивність пароутворення збільшувалась, через що приріст температури середовища в часі зменшувався. Для забезпечення початкового об'єму рідких відходів (1 дм³), який зменшувався через випаровування, у реакційну колбу періодично додавали необхідну кількість води.

Можна припустити, що збільшення температури реакційного середовища неоднозначно впливає на перебіг процесу розкладу натрію гіпохлориту. Збільшення температури закономірно спричиняє збільшення швидкості реакції розкладу NaClO. Але на розвиток кавітаційних явищ у середовищі і, як наслідок, на ефективність внесення енергії у це середовище збільшення температури впливає двояко. Спочатку підвищення температури спричиняє інтенсифікацію кавітації. Це відбувається за рахунок того, що парціальний тиск водяної пари зростає, що сприяє виникненню парогазової кавітаційної бульбашки під час «розривання» водного середовища в полі УЗ-випромінювань. З іншого боку, перебіг кавітації сприяє, як відомо, виділенню енергії й збільшенню температури середовища. Отже, можна припустити, що у певному температурному діапазоні ріст температури відбувається подібно до автокаталітичного.

Однак з подальшим збільшенням температури і відповідно зростанням парціального тиску водяної пари об'єм кавітаційної бульбашки швидко

заповнюється парою води. Це зумовлено тим, що рушійна сила процесу випаровування води в об'єм кавітаційної бульбашки, всередині якої тиск у момент її зародження практично дорівнює нулю, зростає. Після заповнення кавітаційної бульбашки водяною парою всередині неї створюється деякий тиск. Тому рушійна сила змикання кавітаційної бульбашки як різниця тисків ззовні та всередині бульбашки, очевидно, зменшується. Відповідно, можна припустити, що швидкість змикання кавітаційної бульбашки в області вищих температур буде меншою. Відповідно, кінетична енергія мікроструменів, що виникають під час зімкнення кавітаційних бульбашок, зменшуватиметься. Своєю чергою, це спричинятиме зменшення ефективності внесення акустичної енергії з випромінюваннями УЗ-діапазону.

Відомо, що воді притаманна низка аномальних серед рідин властивостей, до яких належать аномально високі значення фазових перетворень, зокрема пароутворення. Зі збільшенням температури середовища процес утворення водяної пари інтенсифікується, що зумовлює різке зростання витрати теплової енергії, акумульованої у системі. Збільшення втрат теплоти з водяною парою спричинені також тим, що під дією УЗ-випромінювань, як відомо, відбувається дегазація водних середовищ. Під час цього процесу інтенсифікується виведення із водного середовища теплової енергії разом з водяною парою. Отже, зростають непродуктивні витрати енергії у процесі розкладу натрію гіпохлориту, що загалом погіршить техніко-економічні показники процесу знешкодження гіпохлоритних рідких відходів.

Такі міркування дають підстави стверджувати, що УЗ-випромінювання з метою генерування кавітаційних явищ для інтенсифікації знешкодження натрію гіпохлориту доцільно застосовувати до досягнення певної температури середовища. Після її досягнення розклад залишкової кількості натрію гіпохлориту відбуватиметься за рахунок теплоти, акумульованої реакційним середовищем.

Найбільший приріст парціального тиску водяної пари, як видно із залежності його зміни від температури (рис. 3.10), побудованої на підставі даних, наведених у [154], спостерігається у діапазоні температур 47...56 °С. Тому акустичну

інтенсифікацію розкладу натрію гіпохлориту в рідких відходах, що супроводжується виникненням кавітаційних ефектів, доцільно здійснювати до досягнення температури середовища близько 50 °С.

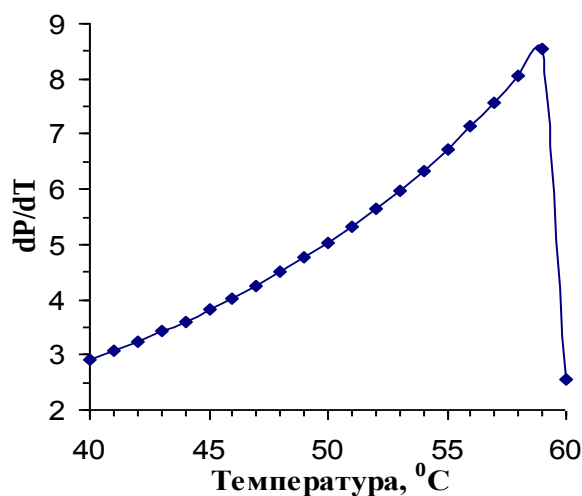


Рис. 3.10. Напівдиференційна залежність зміни парціального тиску водяної пари від температури (на підставі даних [154])

Для підтвердження чи спростування сформульованого вище висновку провели дослідження розкладу натрію гіпохлориту за потужності УЗ-випромінювання 10,2 Вт і початкової температури 20 °С, під час якого після досягнення температури 52...53 °С УЗ-випромінювач вимикали до зменшення температури до 50 °С внаслідок теплопередачі у довкілля. Після цього його знову періодично вмикали-вимикали з метою підтримання температури середовища в межах 50...53 °С. При цьому фіксували як загальну тривалість розкладу натрію гіпохлориту, так і час роботи УЗ-випромінювача.

Встановлено, що за такого режиму роботи УЗ-випромінювача тривалість розкладу натрію гіпохлориту, порівняно із режимом безперервної роботи, дещо зростала. Процес розкладу тривав близько 8,8 год., тобто майже на 55 хв. довше (на 11,4 %), ніж за такої самої потужності але за постійної дії УЗ-випромінювача. При цьому загальна тривалість роботи УЗ-випромінювача дорівнювала всього 390 хв. (6,5 год.), що на 1,4 год. менше (майже на 18 %), ніж у безперервному режимі роботи. Питома потужність на розклад натрію гіпохлориту у цьому разі дорівнювала 239 кДж/дм³.

3.3. Дослідження процесу розкладу натрію гіпохлориту в гідродинамічному кавітаторі струменевого типу

Магнітострикційні УЗ-випромінювачі, як правило, характеризуються порівняно невисокими значеннями коефіцієнта корисної дії. Це зумовлено, як зазначалось вище, значними втратами теплової енергії у довкілля. Окрім того, розкладання натрію гіпохлориту за невисоких температур відбувається в області існування кавітаційного поля, а відтак швидкість процесу лімітується надходженням натрію гіпохлориту в цю область. Під час дослідження процесів активації малорозчинних реагентів, зокрема кальцію гідроксиду [94], було встановлено, що ККД гідродинамічних кавітаторів струменевого типу був істотно вищим (майже у 6 разів), ніж в УЗ-випромінювачів. Це пояснюється тим, що в гідродинамічних кавітаторах усе без винятку реакційне середовище через сопла потрапляє безпосередньо у зону кавітації, тоді як у кавітаційне поле, створене УЗ-випромінювачем, – лише частина його. У гідродинамічних кавітаторах можна забезпечити необхідну для досягнення заданого ступеня розкладу натрію гіпохлориту кратність циркуляції середовища через кавітувальні елементи, тобто примусово здійснити багаторазове кавітаційне оброблення розчину. Окрім того, продуктивність гідродинамічних кавітаторів є не порядки вищою, ніж УЗ-випромінювачів, і залежить головно від продуктивності насосів, якими подають рідку фазу. Тому наступним етапом роботи було дослідження розкладу натрію гіпохлориту в струменевому гідродинамічному кавітаторі. Виконання цих досліджень необхідне було і з тої точки зору, що в УЗ-випромінювачі і гідродинамічному кавітаторі ефект кавітації збуджується принципово різними способами, а тому необхідно було підтвердити схожість закономірностей процесів розкладу натрію гіпохлориту в обох типах апаратів. Надалі це дасть змогу масштабувати процес знешкодження гіпохлоритних рідких відходів під час розроблення відповідної технології і проектування промислової установки заданої продуктивності.

Дослідження виконували на установці, схему якої наведено на рис. 2.2. Об'єм гіпохлоритних рідких відходів, який використовували у кожному з досліджень, дорівнював 10 дм³. Дослідження проводили за тиску на вході у струменевий кавітатор 0,57 МПа.

Зміну концентрації натрію гіпохлориту у гідродинамічному кавітаторі в ізотермічних та адіабатичних умовах наведено на рис. 3.11.

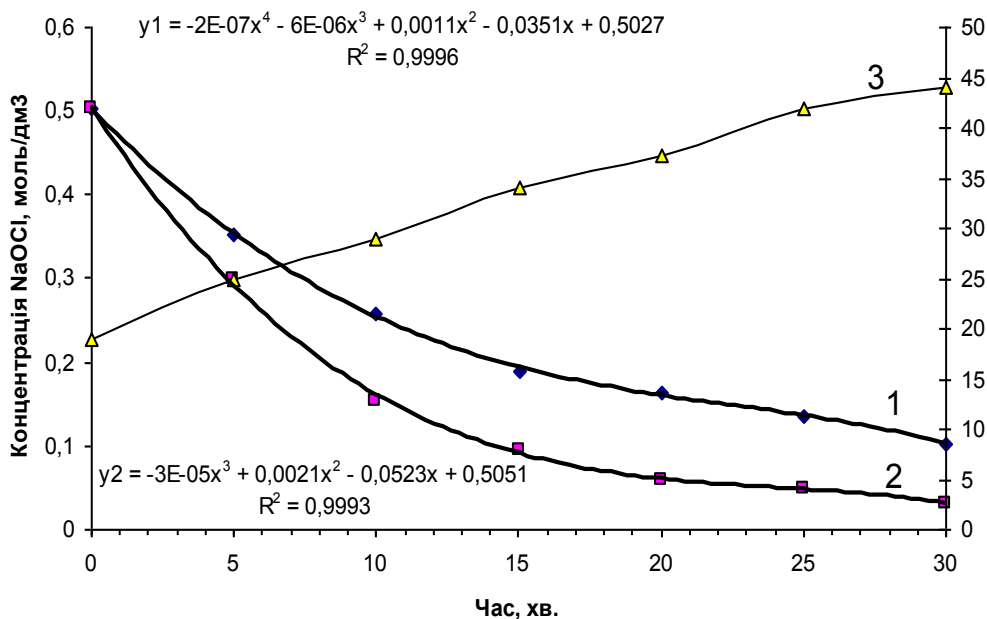


Рис. 3.11. Залежність концентрації NaClO (1, 2) та температури середовища в адіабатичних умовах (3) від часу у гідродинамічному кавітаторі:
умови: 1 – ізотермічні, 20 °C; 2 – адіабатичні ($t_0 = 20$ °C)

На підставі отриманих даних розраховано деякі кінетичні параметри процесу. Швидкість розкладу натрію гіпохлориту в гідродинамічному кавітаторі за ізотермічних умов за температури 20 °C дорівнює $3,70 \cdot 10^{-4}$ моль/(с·дм³), що 1,73 рази більше, ніж за тих самих умов в УЗ-випромінювачі. При цьому константа швидкості сягає значень $1,017 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (у разі УЗ-випромінювача вона дорівнювала $6,839 \cdot 10^{-4}$), а порядок реакції дорівнював 0,97, тобто також наближався до 1.

За адіабатичних умов швидкість процесу в ГДК зростає до $5,37 \cdot 10^{-4}$ моль/с·дм³, проти $2,38 \cdot 10^{-4}$ в УЗ-випромінювачі. Проте порівнювати швидкості процесів розкладу натрію гіпохлориту за адіабатичних умов не коректно, оскільки у ГДК приріст температури в часі є майже вдвічі більшим.

Впродовж перших 10 хв. процесу за адіабатичних умов середнє значення константи швидкості дорівнювало $1,883 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, а з часом зросло до 0,55 (в інтервалі зміни температури від 29 до 34 $^{\circ}\text{C}$), що, очевидно, пояснюється зростанням температури середовища.

Отримані дані свідчать про вищу інтенсивність розкладу натрію гіпхлориту в ГДК, що можна пояснити особливостями перебігу процесу, які відбуваються в УЗ-випромінювачі та гідродинамічному кавітаторі. В УЗ-випромінювачі під магнітостриктором (концентратором УЗ-випромінювання) формується область кавітації, розмір якої залежить від потужності пристрою (рис. 3.5), а процес відбувається як квазігетерогенний. Окрім того, у кавітаційній зоні, де відбувається інтенсивне перемішування реакційного середовища, виникають гідродинамічні умови, наближені до ідеального змішування. При цьому, як відомо [155], за цих умов рушійна сила процесу, а відповідно й ступінь перетворення зменшуються.

У гідродинамічному кавітаторі весь без винятку потік реакційного середовища проходить через кавітувальний елемент – сопла. При цьому формуються струмені з високою кінетичною енергією, після зіткнення яких й виникає кавітація (рис. 3.12).

У такому типі кавітаційного пристрою виникають гідродинамічні умови, які наближаються до режиму ідеального витіснення. Оскільки рушійна сила процесу за цих умов, як відомо [155], є більшою, ніж у разі ідеального змішування, то це є ще однією з причин вищої ефективності процесів у ГДК, порівняно з УЗ-випромінювачем.

Здійснення процесу знешкодження гіпохлоритних рідких відходів у гідродинамічному кавітаторі дав змогу скоротити тривалість розкладу NaClO до 7,7 і 4,2 год. відповідно за ізотермічного (20 $^{\circ}\text{C}$) та адіабатичного теплових режимів. Відповідно питома витрата енергії дорівнювала 305 і 166 кДж/дм³.

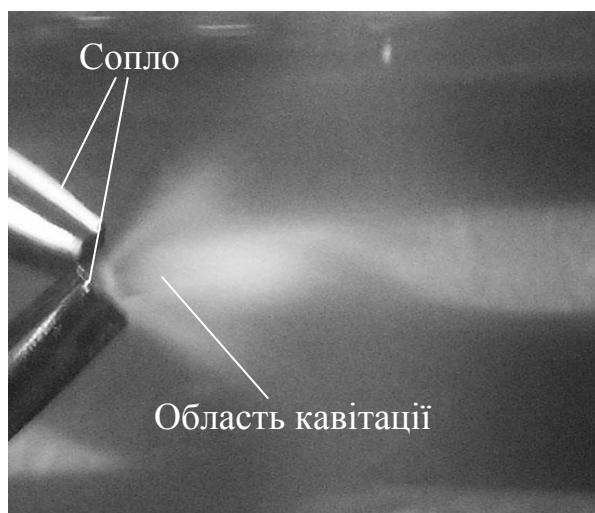


Рис. 3.12. Формування області кавітації у гідродинамічному кавітаторі внаслідок зіткнення струменів на виході із сопел

Порівняно із найнижчими значеннями витрати енергії, які розраховано за даними досліджень з використанням УЗ-випромінювача, ці значення є приблизно в 1,7 рази меншими. Проте, порівняно із типовим каталітичним термічним розкладом натрію гіпохлориту, енергетичні витрати в ізотермічних (20 °С) та адіабатичних умовах є меншими у 3,1 і 5,6 разів відповідно. Отримані результати переконливо свідчать про енергетичну ефективність знешкодження гіпохлоритних рідких відходів із застосуванням гідродинамічного кавітатора струменевого типу та здійснення процесу в адіабатичному режимі. Окрім того, є підстави очікувати, що застосування насосів, якими подають рідиннофазне середовище у кавітатор і які характеризуються більшими продуктивністю та напором, дасть змогу досягнути ще вищої ефективності процесу знешкодження ГПХРВ. Це зумовлене тим, що у разі збільшення напору швидкість струменів, а відтак і їх кінетична енергія зростатимуть, а, отже, збуджуватимуться інтенсивніші кавітаційні поля – як наслідок, швидкість розкладу натрію гіпохлориту збільшуватиметься.

3.4. Ймовірний механізм розкладу натрію гіпохлориту в кавітаційних полях

Оскільки концентрація натрію гіпохлориту в рідких відходах є порівняно незначною, то УЗ-коливання та кавітаційні явища діятимуть, перш за все, на молекули води. Тому найімовірніше спершу відбувається їх збудження з подальшим розкладом [122] з утворенням гідроксил-радикалу:



Рекомбінація гідроксил радикалу спричиняє утворення гідрогену пероксиду



та Оксигену



Паралельно, хоча, ймовірно, з меншою селективністю, розкладається гіпохлорит-іон ($E_{\text{O-Cl}} = 205$ кДж/моль)



Утворення хлоросильного-радикалу, як зазначено у [64, 65],

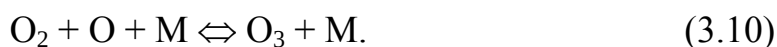


є малоймовірним, оскільки концентрація протонів Гідрогену в лужному розчині натрію гіпохлориту, є дуже низькою.

Оксиген частково молекуляризується



а утворений кисень може частково перетворюватись на озон за участі будь-яких молекул середовища (М – наприклад, молекули води)



Утворення окисників під час розкладу натрію гіпохлориту підтверджується збільшенням величини Е (рис. 3.8).

3.5. Висновки до розділу

1. Збудження кавітаційних явищ у розчині натрію гіпохлориту дає змогу різко збільшити швидкість розкладу NaClO , порівняно із термічним каталітичним процесом, навіть за нижчих температур. Відповідно значення констант швидкості розкладу NaClO у кавітаційних полях збільшується щонайменше на порядок.

2. Збільшення потужності УЗ-випромінювання та температури середовища дають змогу зменшити тривалість процесу та питомі витрати енергії на розклад NaClO ; ці показники є значно нижчими, ніж у разі каталітичного термічного процесу.

3. Зменшення значень температурного коефіцієнту у разі збільшення як температури розчину NaClO , так і потужності УЗ-випромінювання приводить до зменшення величини температурного коефіцієнта. Це дає підстави припустити, що розклад NaClO під дією УЗ-випромінювання відбувається як квазігетерогенний процес, що обмежується областю існування кавітаційного поля.

4. Здійснення розкладу NaClO в адіабатичних умовах дає змогу ефективніше, порівняно з ізотермічними умовами, використати енергію, що виділяється внаслідок перебігу явища кавітації.

5. Збільшення температури процесу акустичного розкладу NaClO понад 50°C є недоцільним через зменшення ефективності збудження кавітаційних явищ у водному середовищі внаслідок дегазації реакційного середовища.

6. Здійснення розкладу NaClO у гідродинамічному кавітаторі струменевого типу, особливо в адіабатичних умовах, дає змогу зменшити питомі витрати енергії, порівняно з процесом під дією УЗ-випромінювань, щонайменше в 1,7 раз, що зумовлене проходженням через зону кавітації всього розчину.

7. Результати виконаних досліджень дають підстави стверджувати про доцільність застосування кавітаційних технологій для знешкодження рідких відходів виробництва натрію гіпохлориту.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ГІПОХЛОРИТНИХ РІДКИХ ВІДХОДІВ СТІЧНИМИ ВОДАМИ ОЛЕФІНОВОГО ЗАВОДУ

На підставі аналізу джерел інформації та результатів досліджень розкладу натрію гіпохлориту в кавітаційних полях (див. розд. 3) дійшли низки висновків, які стали підставою для виконання подальших досліджень. По-перше, для знешкодження гіпохлоритних рідких відходів (ГПХРВ) застосовують органічні сполуки, яким притаманні відновні властивості, відтак цей процес можна здійснювати з використанням стічних вод, які характеризуються високим вмістом органічних сполук. По-друге, розклад натрію гіпохлориту значно прискорюється у кавітаційних полях. По-третє, під дією кавітаційних явищ відбувається деструкція органічних сполу, зокрема олефінового ряду, з утворенням фрагментів радикальної природи, які, як відомо, відзначаються високою реакційною здатністю. Отже, логічно припустити, що знешкодження гіпохлоритних відходів можна здійснити у кавітаційних полях за допомогою висококонцентрованих органовмісних стічних вод (ОСВ), зокрема тих, що утворюються у суміжних технологічних процесах.

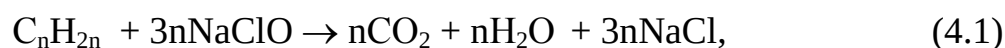
Для підтвердження доцільності та ефективності використання органовмісних стічних вод для знешкодження гіпохлоритних рідких відходів, а також обґрунтування технологічних параметрів цього процесу та розрахунку основного обладнання відповідної технологічної схеми необхідно встановити ймовірний механізм взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками – компонентами стічних вод, а також визначити головні кінетичні та технологічні параметри процесу як за механічного перемішування, так і у кавітаційних полях. Встановлення технологічних параметрів здійснення знешкодження гіпохлоритних стоків надалі дасть змогу визначити енергетичні та основні техніко-економічні показники процесу.

Взаємодію ГПХРВ з ОСВ досліджували як за механічного перемішування, так і під дією УЗ-випромінювань. Дослідження виконували методами потенціометрії (редокс- та рН-метрії), UV-Viz-спектроскопії та об'ємного аналізу на установці, опис якої наведено у розділі 2.

4.1. Дослідження взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками в умовах механічного перемішування

Впродовж перебігу процесу постійно визначали величину окисно-відновного потенціалу середовища (E), яка дає змогу контролювати перебіг процесу в масштабі реального часу, тоді як визначення ХСК середовища потребує певного часу.

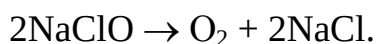
Взаємодію натрію гіпохлориту з органічними сполуками як компонентами ОСВ з утворенням стабільних кінцевих продуктів можна зобразити сумарним рівнянням



або



До усередненої проби ОСВ об'ємом 50 см³ додавали ГПХРВ порціями так, щоб у реакційному середовищі співвідношення між органічними сполуками та натрію гіпохлоритом поступово збільшувалось: від значного надлишку органічних сполук до надлишку натрію гіпохлориту. Оскільки до складу ОСВ входять органічні сполуки різних класів (ароматичні, алкани, алкени), а співвідношення між ними є сталим, то їх загальний вміст виражали через величину ХСК, яку визначали за ДСТУ ISO 6060:2003 (Розд. 2). Але для зручності виконання досліджень й аналізу отриманих результатів величину ХСК, яку зазвичай визначають у мгО₂/дм³, виражали у мольО₂/дм³. Концентрацію NaClO виражали через вміст кисню (C_{O_2} , мольО₂/дм³)



Вміст кисню є пропорційний активному Хлору в гіпохлориті, який визначали за стандартною методикою (розд. 2).

Під час виконання досліджень кожен наступну порцію ГПХРВ вводили після досягнення сталого значення E середовища – це свідчило про припинення процесу. Початковий вміст NaClO у ГПХРВ дорівнював $37,5 \text{ г/дм}^3$ ($C_{\text{O}_2} = 0,252 \text{ мольO}_2/\text{дм}^3$), а сумарний вміст органічних сполук в ОСВ пропорційний значенню ХСК $6500 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ ($0,203 \text{ мольO}_2/\text{дм}^3$). Величину ХСК позначимо як сумарну концентрацію органічних сполук – $C_{\text{C}_n\text{H}_{2n}}$.

Дослідження виконували за методом «зворотного» окисно-відновного титрування, тобто розчин натрію гіпохлориту (ГПХРВ) дозовано додавали до ОСВ. Це дало змогу точніше встановити характер і особливості взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками, що містяться в ОСВ. Після додавання за інтенсивного перемішування до проби ОСВ об'ємом 50 см^3 порції ГПХРВ об'ємом 4 см^3 (при цьому досягали мольного співвідношення $C_{\text{O}_2} : C_{\text{C}_n\text{H}_{2n}} \approx 1:10$ моль/моль) величина E системи практично не змінювалась і дорівнювала $240...242 \text{ мВ}$. Стале значення потенціалу встановилось впродовж всього $10...12 \text{ с}$ після додавання проби ГПХРВ. Отже, у реакційній системі переважають відновні умови, тобто натрію гіпохлорит витрачається дуже швидко. Додавання двох наступних порцій ГПХРВ по 2 см^3 (при цьому досягається співвідношення $C_{\text{O}_2} : C_{\text{C}_n\text{H}_{2n}}$, відповідно, $0,2:1$ і $0,25:1$) і призводить до збільшення початкового значення E до $290...300$ та $360...370 \text{ мВ}$ відповідно (точно початкові значення E зафіксувати практично неможливо через швидку їх зміну зразу ж після додавання порції розчину натрію гіпохлориту). Стале значення E , яке дорівнювало близько 255 мВ , в обох випадках досягалось швидко – через близько 1 і 2 хв. відповідно.

Після введення наступної порції ГПХРВ (об'єм 2 см^3) і досягнення співвідношення $C_{\text{O}_2} : C_{\text{C}_n\text{H}_{2n}} \approx 0,3:1$ величина ОПВ реакційного середовища миттєво зростала до $\sim 470 \text{ мВ}$ (рис. 4.1, крива 1), тобто у ньому виникали окисні умови. Виникнення таких умов за надлишку у реакційній системі органічних сполук, яким притаманні відновні властивості, можна пояснити низкою чинників. По-перше, високим значенням E натрію гіпохлориту (стандартний редокс-

потенціал системи OCl^-/Cl^- дорівнює 1,49 В). По-друге, високим миттєвим значенням відношення концентрацій сполук-окисників (гіпохлорит-іонів) до речовин-відновників (органічних сполук).

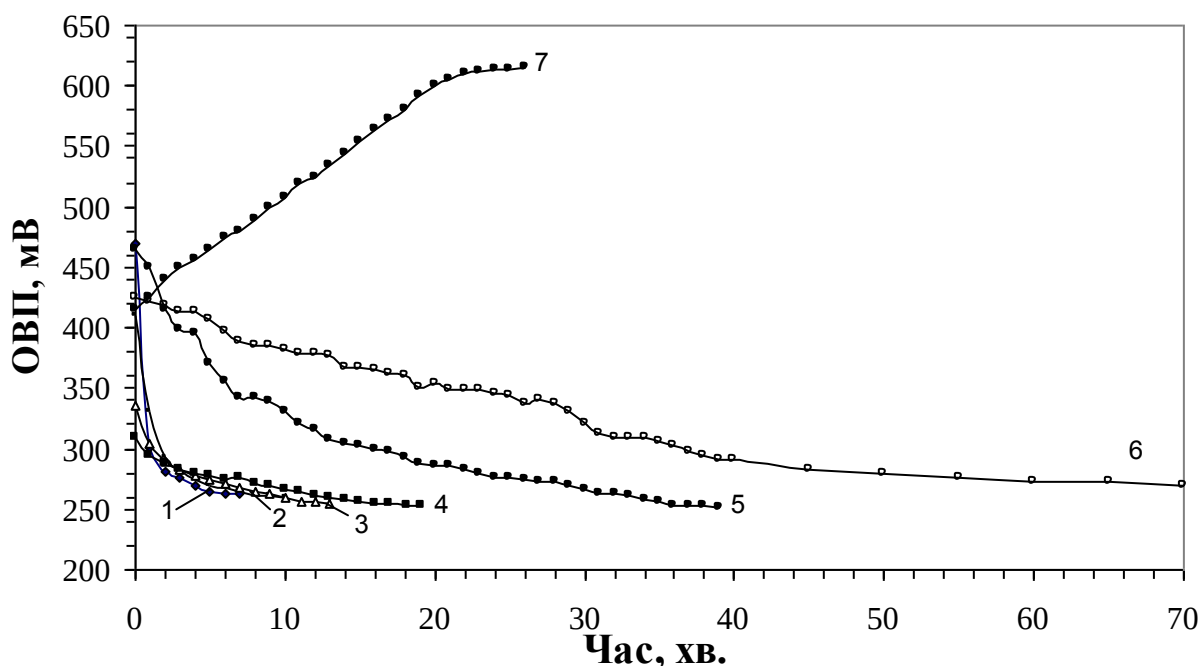


Рис. 4.1. Залежність величини E реакційного середовища від часу

за різного співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$, моль/моль:

1 – 0,3:1; 2 – 0,35:1; 3 – 0,4:1; 4 – 0,45:1; 5 – 0,5:1; 6 – 1:1; 7 – 1,3:1

Органічні сполуки характеризуються відносно високими значеннями мольних мас, тобто за достатньо високих значень ХСК їх середня мольна концентрація є порівняно невисокою. Відповідно до рівняння Нернста редокс-потенціал системи визначають за рівнянням

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (4.3)$$

де E – електродний потенціал системи;

E^0 – стандартний електродний потенціал;

R – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль·К));

T – абсолютна температура;

F – число Фарадея ($96485,3 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$);

n – кількість електронів, які беруть участь в електрохімічному процесі;

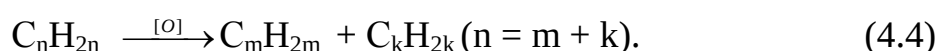
a_{Ox} та a_{Red} – активності окисної та відновної форм у редокс-системі відповідно, які пропорційні концентраціям.

Впродовж ~ 1 хв. значення E зменшується на 170 мВ – до 300, що зумовлене достатньо високою швидкістю взаємодії органічних сполук, які є у надлишку, з натрію гіпохлоритом. Подальше спадання величини E є повільнішим; воно спричинене зменшенням швидкості реакції через зменшення концентрації реагентів у системі, зокрема, витрачання натрію гіпохлориту. Досягнення сталого значення E реакційного середовища (262 мВ) через близько 5 хв. від моменту додавання ГПХРВ означало практично повне припинення хімічного процесу як системи реакцій за участю органічних сполук та натрію гіпохлориту.

Після додавання наступних порцій ГПХРВ (до досягнення співвідношень $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$, що дорівнюють 0,35:1; 0,4:1; 0,45:1, відповідні початкові значення E дорівнювали 410, 335, 310 мВ) величина редокс-потенціалу реакційного середовища зменшувалась в часі (рис. 4.1, криві 2, 3, 4). Варто відмітити таке: по-перше, початкові значення E встановлювались практично миттєво; по-друге, що менше початкове значення E , то довше воно залишалось без змін; так, значення E близько 310 мВ зберігалось майже без змін близько 20 с – тобто спостерігали своєрідний індукційний період.

Можна було очікувати, що зі збільшенням співвідношення між натрію гіпохлоритом та органічними сполуками, початкові значення E системи зростатимуть, бо додаванням кожної наступної порції ГПХРВ вносять окисник, а концентрація органічних сполук повинна була б зменшуватись внаслідок їх окиснення. Однак виявили, що зі збільшення співвідношення між натрію гіпохлоритом і органічними сполуками (рис. 4.1, криві 2-4) початкове значення E реакційного середовища зменшується. Виявлене зменшення початкових значень E можна пояснити особливостями взаємодії органічних сполук, присутніх у стічних водах олефінового заводу, з натрію гіпохлоритом. Можна припустити, що ця

взаємодія відбувається за постадійним механізмом. На першій стадії, ймовірно, відбувається часткова хімічна деструкція органічних сполук, передусім ненасичених (як алкенів, так і ароматичних), за участі натрію гіпохлориту та Оксигену як продукту його розкладу в лужному середовищі. Внаслідок деструкції утворюються органічні фрагменти з меншими значеннями молекулярних мас. При цьому, чим більша молекулярна маса початкових органічних сполук, тим ймовірнішим буде процес їх руйнування – хімічної деструкції. Цей процес формально можна зобразити такою схемою:



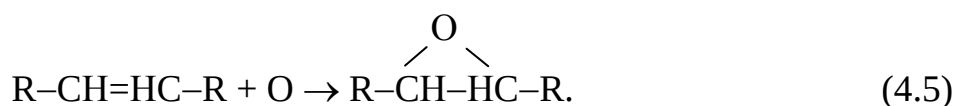
Можливість деструкції органічних сполук у присутності окисників (наприклад, Оксигену) підтверджується тим, що схожі процеси відбуваються у разі взаємодії ненасичених сполук з іншим сильним окисником – озоном, який також розкладається з виділенням атомарного Оксигену [156]. Внаслідок деструкції органічних сполук з утворенням їх фрагментів – сполук з меншою молекулярною масою, мольна концентрація (активності) органічних сполук-відновників у реакційному середовищі зростає. Відповідно, зменшується відношення a_{Ox}/a_{Red} у рівнянні Нернста, що й зумовлює зменшення початкового значення E системи. Ці міркування підтверджуються тим, що за зазначених умов (співвідношення ОСВ і ГПХРВ) величина ХСК реакційного середовища зменшується, порівняно із початковим значенням усього на 5...7 % (з урахуванням похибки аналізу та розведення середовища внаслідок додавання порцій реагенту). При цьому теоретично значення ХСК повинно було б зменшитись не менше, ніж на 35 %. Тобто на окиснення органічних сполук до стабільних продуктів CO_2 і H_2O (рівняння 4.1) витрачається лише приблизно п'ята частина натрію гіпохлориту, введеного у систему. Розклад натрію гіпохлориту з утворенням кисню, який десорбував би з розчину є малоімовірним, оскільки в системі відсутні умови для цього процесу; так температура дорівнювала всього 20 °С, а в розчині відсутні сполуки, які каталізували б розклад $NaClO$.

За досягнення мольного співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}} = 0,5 : 1$ початкове значення реакційної суміші зростає до 465 мВ, тобто спочатку, як спочатку й очікували, формується окисне середовище (рис. 4.1, крива 5). З часом величина Е системи повільно зменшується до сталого значення 252 мВ внаслідок витрачання натрію гіпохлориту на окиснення органічних сполук. При цьому величина ХСК реакційної суміші за вказаного співвідношення зменшується на 20...22 %. Отже, одночасно з продовженням деструкції органічних сполук відбувається їх окиснення до стабільних кінцевих продуктів – CO_2 та H_2O , внаслідок чого величина ХСК зменшується.

Варто відмітити, що виділення CO_2 у вигляді бульбашок газу під час окиснення органічних сполук не відмічено. Ймовірно, це зумовлено поглинанням утвореного CO_2 реакційним середовищем, лужність якого з додаванням кожної наступної порції ГПХРВ з рН 12,4 зростає. Окиснення органічних сполук до стабільних кінцевих продуктів, зокрема CO_2 , було підтверджено аналізом реакційного розчину після закінчення дослідів.

Як зазначено вище, на початкових стадіях процесу зменшення значення ХСК не є пропорційним до кількості доданого натрію гіпохлориту (у значно меншій мірі, ніж варто було очікувати), а сталі значення Е встановлюється швидко (рис. 4.1) – впродовж декількох хвилин. Наприкінці процесу, коли співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$ є близьким до стехіометричного, зменшення ХСК середовища відбувається майже пропорційно до кількості введеного натрію гіпохлориту, а сталі значення Е середовища досягаються впродовж тривалого часу – декількох десятків хвилин. Отже, найімовірніше, за цих умов відбувається окиснення органічних сполук до кінцевих стабільних продуктів – CO_2 та H_2O . Тому, аналізуючи характер залежності тривалості взаємодії органічних сполук з натрію гіпохлоритом та величини ХСК середовища від співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$, можна припустити, що швидкість хімічної деструкції органічних сполук є більшою, ніж швидкість їх окиснення до стабільних кінцевих продуктів CO_2 і H_2O .

Відмічено, що на деяких залежностях величини E від часу (наприклад, за співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}} = 0,5:1; :0,5; 1:1$ тощо (рис. 4.1, криві 5, 6)) її зміна не є монотонною. На цих залежностях існує декілька ділянок, на яких величина E протягом деякого часу є практично сталою, а інколи, навіть, дещо зростає. Це опосередковано підтверджує припущення про те, що у реакційній системі відбувається низка послідовно-паралельних процесів (деструкція, окиснення тощо). Зокрема, під час взаємодії алкенів, ненасичених ароматичних сполук або, найімовірніше, їх фрагментів з атомарним Оксигеном можливе утворення деякої кількості відносно нестійких проміжних продуктів, наприклад,



Ці та інші сполуки володіють окисними властивостями, що й зумовлює зазначений характер зміни величини E у часі.

У разі, якщо у реакційному середовищі досягнуто еквімолярного співвідношення між натрію гіпохлоритом і органічними сполуками ($C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}} = 1:1$ моль/моль) початкове значення E зразу сягає величини 425 мВ, але впродовж близько 65 хв. воно зменшується до 270...273 мВ (рис. 4.1, крива 6). Це означає, що не весь натрію гіпохлорит витрачається на окиснення органічних сполук, частина його розкладається з виділенням кисню, який участі в процесі не бере. Величина ХСК реакційного середовища при цьому становить близько 1560 мгО₂/дм³ (з врахуванням розведення реакційного середовища доданими ГПХРВ), що становить 24 % від початкового значення. Отже, ступінь використання натрію гіпохлориту, що міститься у ГПХРВ, на окиснення органічних сполук становить близько 76 %. Найімовірніше, саме наприкінці процесу селективність процесу витрачання натрію гіпохлориту зменшується – все більша його частина розкладається з виділенням кисню, що можна пояснити зменшенням концентрації органічних сполук у реакційному середовищі.

З урахуванням зменшення селективності дії натрію гіпохлориту надалі

проводили дослідження за співвідношення $C_{O_2}:C_{C_nH_{2n}} = 1,3:1$, тобто за надлишку окисника. За цього співвідношення $C_{O_2}:C_{C_nH_{2n}}$ величина E практично монотонно зростає (рис. 4.1, крива 7) від 415 до 630 мВ. При цьому час, впродовж якого встановлюється практично стаке значення E становить близько 22...25 хв., тобто значно менше, ніж за менших співвідношень, що близькі до еквімолярних. Те, що початкове значення E середовища (415 мВ) після введення надлишку натрію гіпохлориту не зразу набуває максимального значення (за умов досліду це – 630 мВ) можна пояснити достатньо високою концентрацією низькомолекулярних фрагментів деструкції органічних сполук. При цьому початкове відношення a_{Ox}/a_{Red} та відповідно величина E є порівняно незначними. Однак впродовж взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками чи фрагментами їх деструкції вміст останніх істотно зменшується внаслідок їх окиснення. При цьому відповідно зростає відношення a_{Ox}/a_{Red} та збільшується величина E середовища до сталого значення 630 мВ, тобто у середовищі формуються окисні умови, а, отже, у середовищі міститься непрореагований натрію гіпохлорит.

За вищих співвідношень зразу ж після додавання наступної порції ГПХРВ формується окисне середовище з високим ОПВ – 670 мВ, що свідчить про значний надлишок натрію гіпохлориту в системі.

Про особливості перебігу процесу взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками, як компонентами ОСВ, свідчить залежність величини ХСК від співвідношення $C_{O_2}:C_{C_nH_{2n}}$, наведена на рис. 4.2. Теоретично зменшення ХСК мало б бути пропорційним до співвідношення між натрію гіпохлоритом і органічними сполуками (рис. 4.2., залежність 1). Однак на початкових стадіях процесу інтенсивність зменшення ХСК, яку можна визначити як відношення зміни ХСК до зміни співвідношення $C_{O_2}:C_{C_nH_{2n}}$, є значно меншою, ніж теоретична. Низька інтенсивність окиснення органічних сполук може бути зумовлена тим, як відмічалось вище, що натрію гіпохлорит взаємодіє з органічними сполуками, що спричиняє їх деструкцію.

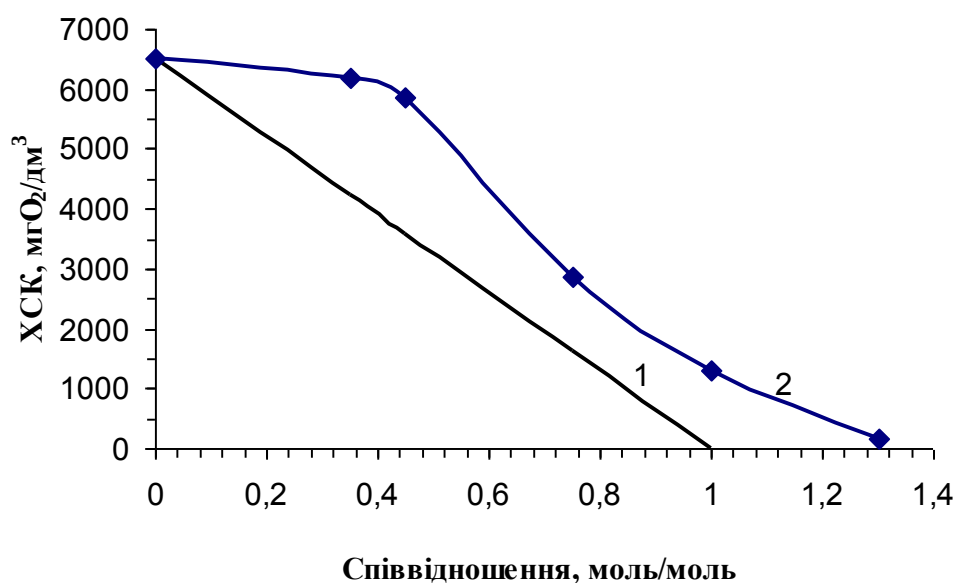
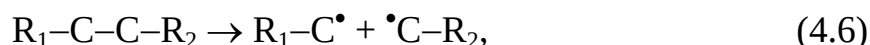


Рис. 4.2. Залежність величини ХСК реакційного середовища від співвідношення

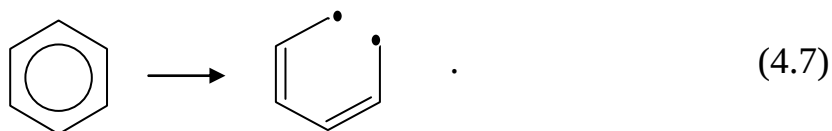
$$C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}, \text{ моль/моль:}$$

1 – теоретична; 2 – експериментальна

Надалі (після досягнення співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$ понад 0,4:1) інтенсивність окиснення органічних сполук зростає, що можна пояснити збільшенням активності фрагментів органічних сполук як продуктів їх деструкції. Деструкція органічних сполук як з лінійною, так і ароматичною структурою відбувається за рахунок розривання зв'язків C-C та C=C з утворенням фрагментів-радикалів, наприклад,



або



Наприкінці процесу (за співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}} = 1:1$ і більше) інтенсивність окиснення зменшується через зменшення концентрації органічних сполук. При цьому селективність витрачання натрію гіпохлориту зменшується – все більша його частина розкладається з утворенням кисню.

Аналізуючи криві 1-5 на рис. 4.1, можна стверджувати, що вони є аналогічними до типових кривих окисно-відновного титрування. Тому перегин на

цих кривих відповідає точці еквівалентності, у якій кількості окисника (натрію гіпохлорит) і відновника (органічні сполуки олефінового та ароматичного ряду) відповідають стехіометричним. Отже, дозування олефінових стічних вод до гіпохлоритних повинно бути таким, щоб кінцеве значення E не перевищувало 300...350 мВ. Саме за такого значення E знешкоджені гіпохлоритні рідкі відходи не будуть негативно впливати на біоценоз очисних споруд (необхідно відмітити, що знешкоджені ГПХРВ безпосередньо у природні водойми скидати не можна через надмірний вміст іонів Хлору – в очищених ГПХРВ їх вміст дорівнює близько 25 г/дм³, а регламентований максимальний допустимий вміст – не більше 350 мг/дм³).

Залежність кінцевого значення E системи від співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$, яка подана на рис. 4.3., підтверджує сформульовані вище припущення про особливості взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками, що містяться в ОСВ.

Деяке зменшення E до досягнення співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$ близько 1:1 свідчить про збільшення концентрації органічних сполук, а саме, низькомолекулярних, якими можуть бути фрагменти окисної деструкції вихідних органічних речовин.

Стрибок величини E відповідає точці еквівалентності, яка відповідає співвідношенню $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}} = 1,2:1$. Це свідчить про те, що не весь натрію гіпохлорит витрачається на окиснення органічних сполук в ОСВ, а частина його (близько 17 %) витрачається на ініціювання процесу – деструкцію органічних сполук або розкладається з утворенням молекулярного кисню.

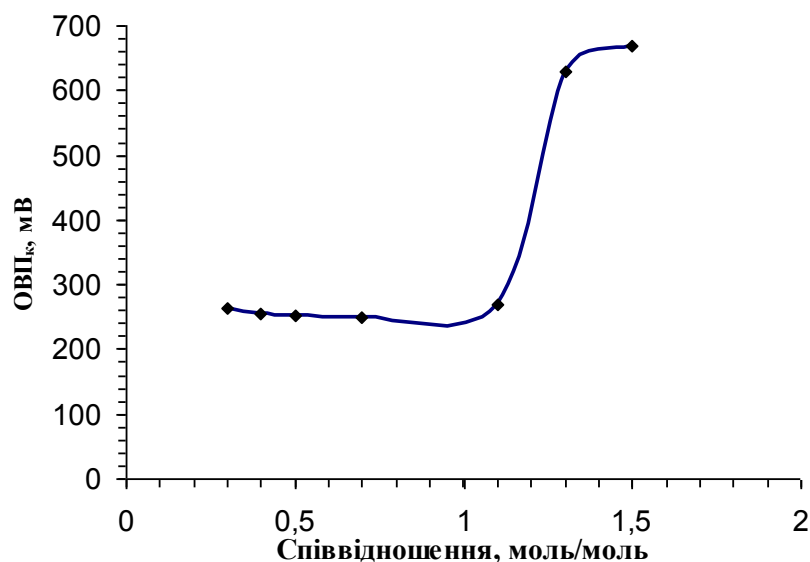


Рис. 4.3. Залежність кінцевого значення Е середовища від співвідношення

$$C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}, \text{ моль/моль}$$

Разом з тим, величина приросту Е в області стрибка потенціалу, визначена як $(\Delta E / \Delta(C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}))$ дорівнює 1800 мВ. Отже, можна стверджувати, що інтенсивна зміна Е зумовлена переважно окисненням низькомолекулярних фрагментів органічних сполук до стабільних кінцевих продуктів.

Як показано вище, тривалість взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками (до досягнення сталого значення Е) після додавання кожної наступної порції ГПХРВ аж до співвідношення ГПХРВ:ОСВ $\approx 1:1$ збільшується (рис. 4.4). Це можна пояснити сповільненням хімічних процесів, спричиненим, перш за все, зменшенням концентрації реагентів у реакційному середовищі. Однак за мольного співвідношення ГПХРВ:ОСВ більшого 1, тобто за надлишку натрію гіпохлориту щодо стехіометрії тривалість процесу різко зменшується, що можна пояснити збільшенням концентрації більш реакційно здатного компонента середовища – натрію гіпохлориту. Про перебіг процесу взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками ОСВ за складним механізмом свідчать залежності ОПВ та оптичної густини середовища (D), наведені на рис. 4.5. (співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}} = 1:1$).

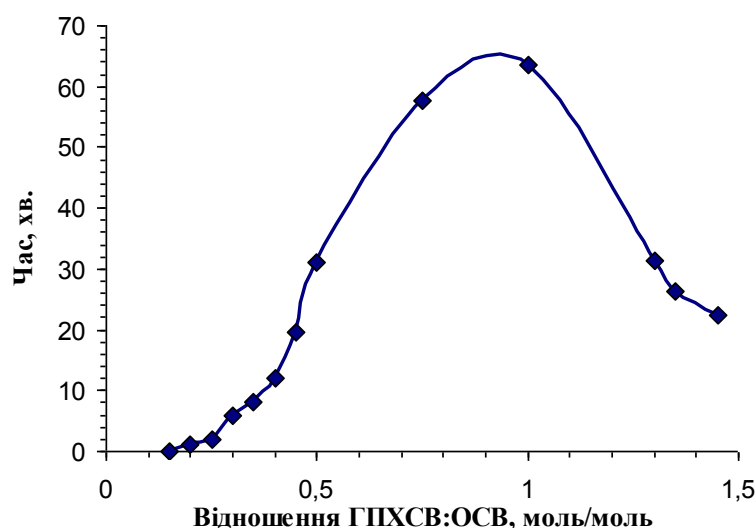


Рис. 4.4. Залежність часу взаємодії органічних сполук з натрію гіпохлоритом від співвідношення ГПХРВ:ОСВ

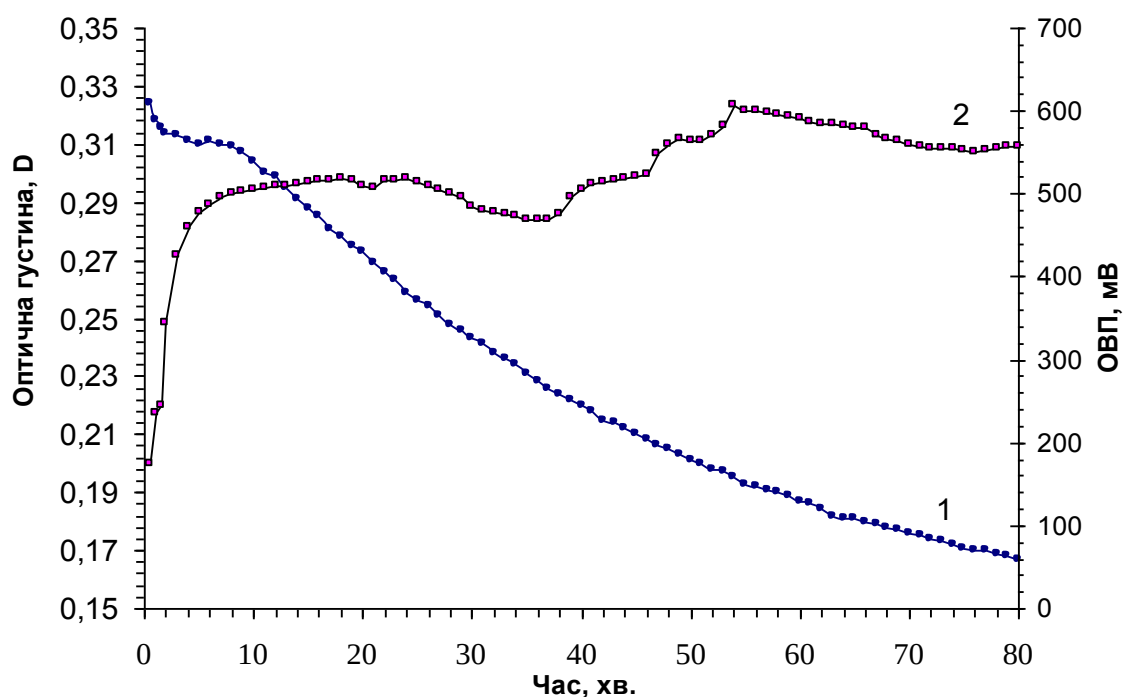


Рис. 4.5. Залежність оптичної густини (1) та значення Е (2) реакційного середовища (1) від часу ($C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}} = 1,2:1$)

Оптична густина реакційного середовища залежить саме від концентрації органічних сполук. Так, значення оптичної густини ГПХРВ є майже у 50 раз більшою, ніж ОСВ: відповідно $D_{\text{ГПХРВ}}$ і $D_{\text{ОСВ}}$ дорівнювали 0,419 і 0,009 одиниць. Після змішування ГПХРВ з ОСВ значення Е набуває значень, характерних для відновного середовища (~215 мВ), а оптична густина середовища дорівнює 0,324

од. Варто зауважити, що після розведення ОСВ дистильованою водою у такому самому співвідношенні, як і у разі додавання ГПХРВ, оптична густина середовища дорівнює 0,396. Це означає, що зразу ж після змішування обох видів рідких середовищ розпочинається взаємодія між натрію гіпохлоритом і органічними сполуками. Впродовж ~6 хв. значення E різко зростає до ~500 мВ, а величина D зменшується. Причому, інтенсивність зміни обох параметрів протягом цього часу є найбільшою в усьому діапазоні їх зміни. З рис. 4.5. видно, що в області 6-ої хв. перебігу процесу на обох кривих спостерігається перегин. Одночасно зауважили, що жовтувате забарвлення та специфічний запах нафтопродуктів, які притаманні вихідним ОСВ, практично зникають. Надалі оптична густина реакційного середовища практично монотонно зменшується. Це однозначно свідчить про зменшення концентрації органічних сполук, передусім, з відносно високою молекулярною масою, оскільки, як відомо, зі збільшенням молекулярної маси гомологів органічних сполук оптична густина середовищ зростає. У цьому самому інтервалі часу монотонність, або ж хоча б якась закономірна зміна величини E відсутня. Спочатку, в діапазоні 8...20 хв. спостерігається незначне збільшення E . Потім (в діапазоні 20...40 хв.) відбувається зменшення E , яке можна було б пояснити зменшенням концентрації натрію гіпохлориту та збільшенням концентрації низькомолекулярних фрагментів органічних сполук. Однак надалі знову спостерігається поетапне зростання величини E аж до ~630 мВ. Можливо, це зумовлено утворенням проміжних органічних сполук, яким притаманні окисні властивості. Утворення їх не на початкових стадіях процесу зумовлене тим, що енергія зв'язку $C=C$ має доволі високе значення. Тому спершу відбуваються перетворення тих органічних сполук, енергія зв'язку в яких є меншою, наприклад, ароматичних. Лише після перетворення ненасичених органічних сполук, що відбувається близько 55-ої хв., E зменшується. Наприкінці процесу, коли значення E зменшилось до сталого значення ~495 мВ, залишкове значення ХСК дорівнювало $430 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, що становить близько 7 % від початкового. Це свідчить про глибоке перетворення органічних сполук у реакційній системі.

4.2. Визначення кількості карбону(IV) оксиду, який утворюється під час взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками в ОСВ

Внаслідок взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками, що містяться в ОСВ, величина ХСК, як було зазначено вище, зменшувалась, однак виділення CO_2 не зауважували, що можна пояснити поглинанням його лужним реакційним середовищем. Для підтвердження окиснення органічних сполук до CO_2 було визначено вміст цього газу в розчині, що утворився після закінчення дослідження; рН цього розчину дорівнював 10,8. Для того, щоб впродовж дослідження реакційне середовище не поглинало CO_2 із повітря, реакційний об'єм був герметизований за допомогою еластичного сильфона (рис. 2.1).

Дослідження виконували на установці, стислий опис якої наведено у розд. 2. Лужні гіпохлоритні відходи ще до проведення лабораторних досліджень могли поглинути деяку кількість CO_2 під час контакту з повітрям, бо їх впродовж деякого часу накопичують у відкритій збірній ємкості для усереднення. Тому паралельно, у холостому досліді, визначали вміст карбону(IV) оксиду у початкових ГПХРВ.

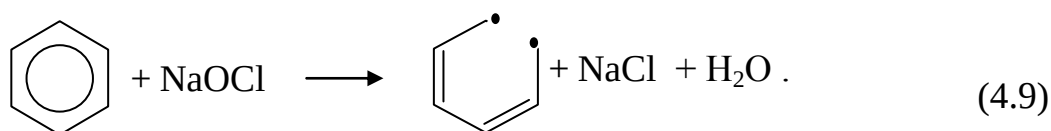
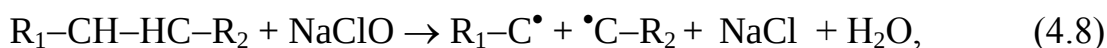
Для аналізу було взято 20 см^3 реакційної суміші. Теоретично внаслідок повного окиснення Карбону, що входить до складу органічних сполук в ОСВ, які містяться в цьому об'ємі, мало б утворитись $29,2 \text{ см}^3 \text{ CO}_2$. Встановлено, що об'єм CO_2 , який виділился, дорівнював $64,1 \text{ см}^3$. Тобто виділилось на $34,9 \text{ см}^3$ газу більше, що підтверджує те, що гіпохлоритні рідкі відходи поглинули CO_2 ще до їх відбирання для досліджень.

Для проведення холостих досліджень було також взято 20 см^3 гіпохлоритних рідких відходів, після підкислення яких виділилось $38,8 \text{ см}^3 \text{ CO}_2$. Отже, під час дослідження взаємодії гіпохлоритних і органовмісних стічних вод виділилось $64,1 - 38,8 = 25,3 \text{ см}^3 \text{ CO}_2$. Відносна похибка дорівнює 13,4 %, що підтверджує глибоке окиснення органічних сполук натрію гіпохлоритом.

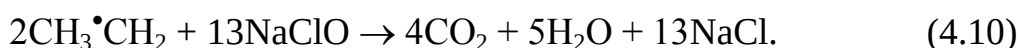
4.3. Ймовірний механізм взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками, що містяться в ОСВ

На підставі виконаних досліджень знешкодження гіпохлоритних рідких відходів за допомогою органовмісних стічних вод дійшли висновку, що взаємодія зазначених речовин відбувається внаслідок перебігу декількох послідовних стадій.

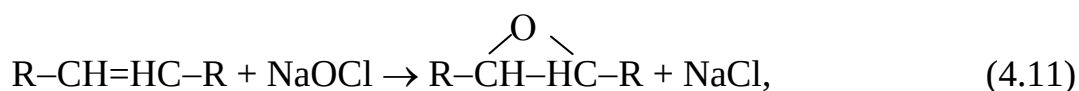
На першій стадії відбувається ініціювання процесу, а саме зародження радикалів: натрію гіпохлорит взаємодіє з органічними сполуками, внаслідок чого лінійні молекули деструктують з утворенням фрагментів з меншими молекулярними масами, а ароматичні дециклізують – розривається кільце. При цьому утворюються відповідні радикали, наприклад,



Фрагменти з низькими молекулярними масами окиснюються натрію гіпохлоритом до стабільних продуктів, наприклад, за таким брутто-рівнянням:



Частина натрію гіпохлориту реагує з органічними сполуками за місцем подвійного зв'язку:



Утворені сполуки мають окисні властивості, що зумовлює коливання величини Е системи, а також характеризуються незначною стійкістю. Це спричиняє поглиблення деструкції органічних сполук.

Під час виконання досліджень за характером зміни Е і ХСК дійшли висновку, що окисненню натрію гіпохлоритом органічних сполук, що містяться у стічних водах, до CO_2 і H_2O передують їх деструкція з утворенням радикалів.

Очевидно, що інтенсифікація утворення радикалів, яким притаманна висока реакційна здатність, дала б змогу пришвидшити взаємодію натрію гіпохлориту з органічними сполуками. Отже, пришвидшення процесу деструкції органічних сполук позитивно вплинуло б на перебіг процесу знешкодження гіпохлоритних рідких відходів.

4.4. Дослідження взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками у кавітаційних полях

Як зазначалось у розділі 1, під впливом кавітації можлива деструкція органічних речовин, а тому можна очікувати, що збудження кавітаційних явищ дасть змогу інтенсифікувати їх взаємодію з гіпохлоритами. Окрім того, попередніми дослідженнями встановлено (розділ 3), що у кавітаційних полях натрію гіпохлорит розкладається з утворенням Оксигену, який належить до сильних окисників. Отже, логічно було б передбачити, що у кавітаційних полях одночасно відбуватимуться розклад натрію гіпохлориту та деструкція органічних сполук, що, своєю чергою, спричинить відчутне збільшення швидкості знешкодження гіпохлоритних відходів. Тому подальші дослідження були спрямовані на дослідження взаємодії гіпохлоритних рідких відходів з органомісними стічними водами у полі дії кавітаційних явищ.

Дослідження виконували на лабораторній установці з використанням УЗ-випромінювача магнітострикційного типу (рис.2.1) та за методиками, опис яких наведено у розділі 2; температура реакційного середовища становила 20°C .

Встановлено, що за порційного додавання ГПХРВ до ОСВ у разі збудження у реакційній системі кавітаційних явищ УЗ-випромінювачем (потужність випромінювання 8 Вт), характер зміни Е системи (рис. 4.6) дещо відрізняється від випадку, коли процес відбувався лише за механічного перемішування. Залежності

значення E системи від часу після додавання до реакційного середовища окремих порцій ГПХРВ, тобто за різного співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$, наведені на рис. 4.7.

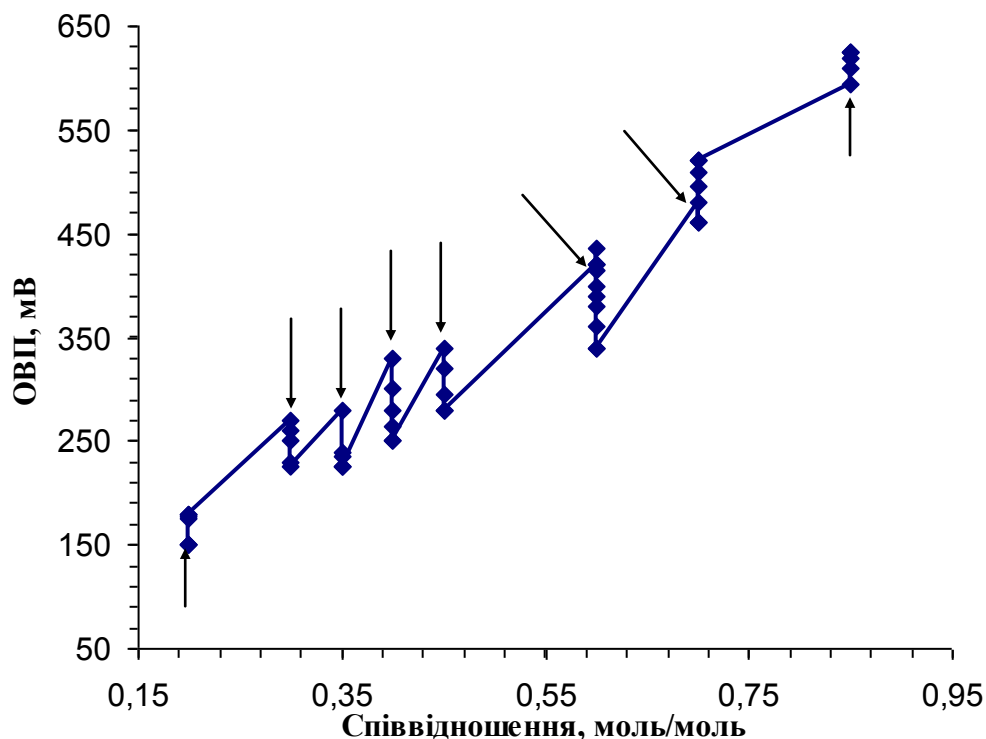


Рис. 4.6. Залежність E реакційного середовища від співвідношення

$C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$ (стрілками вказано початкове значення E

зразу ж після додавання порції ГПХРВ);

20°C ; потужність УЗ-випромінювача 8 Вт

За співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$ 0,2:1 відбувається незначне (на 30 мВ) зростання значення E (рис. 4.7, крива 1), що можна пояснити незначним збільшенням співвідношення концентрацій окисних форм до відновних у рівнянні Нернста. Можливо, це зумовлене як розкладом натрію гіпохлориту з виділенням Оксигену, який у лужному середовищі є доволі стійким у часі, так і сонолізом води з утворенням деякої кількості гідрогену пероксиду.

За співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}} = 0,35:1$ початкове значення реакційного середовища дорівнювало 320 мВ, що на 90 мВ менше, ніж за механічного

перемішування (рис.4.7, крива 3). Це означає, що концентрація окисника є нижчою, ніж у разі механічного перемішування, а, отже, повнота перетворення натрію гіпохлориту під дією ультразвукових випромінювань, як і очікували, є вищою. Відмічено, що за цих умов яскраво виражений запах нафтопродуктів, притаманний ОСВ, не відчувався. Найімовірніше, це свідчить про деструкцію та окиснення специфічних органічних сполук, а саме, компонентів дизпалива, що містяться у стічній воді. Отже, можна припустити, що на відміну від здійснення процесу за механічного перемішування, за якого на початкових стадіях переважав процес хімічної окисної деструкції органічних сполук, у кавітаційних полях продукти деструкції швидко окиснюються Оксигеном, що утворюється внаслідок розкладу натрію гіпохлориту. Як наслідок – концентрація органічних сполук у реакційному середовищі та їх парціальний тиск над рідиною зменшуються, а специфічний запах зникає.

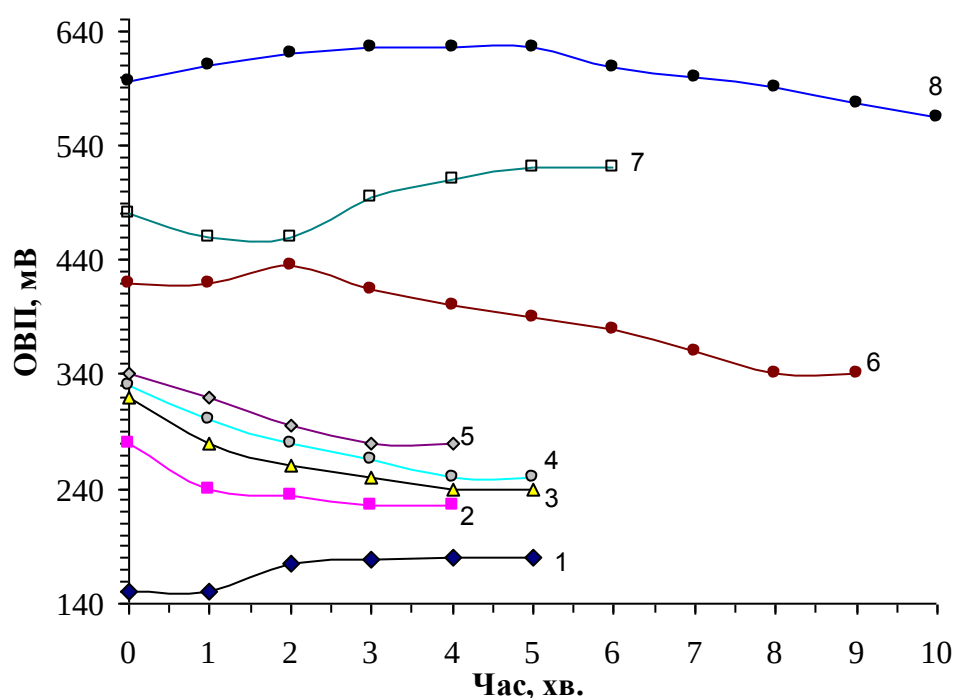


Рис. 4.7. Залежність Е системи від часу за співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$,

моль/моль: 1 – 0,2:1; 2 – 0,25:1; 3 – 0,35:1; 4 – 0,4:1; 5 – 0,45:1;

6 – 0,6:1; 7 – 0,7:1; 8 – 0,85:1;

20 °С; потужність УЗ-випромінювача 8 Вт

Введення наступної порції ГПХРВ до досягнення співвідношення

$C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}} = 0,4:1$ забезпечує початкове значення E 330 мВ, що практично відповідає контрольному дослід, в якому значення E дорівнювало 335 мВ (рис. 4.1). Але тривалість процесу під дією УЗ-випромінювань становила всього близько 4 хв. (рис. 4.7, крива 4) проти 12 у разі механічного перемішування. Тобто середня швидкість взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками під дією УЗ-випромінювання є принаймні у 3 рази вищою.

Додавання наступної порції ГПХРВ до досягнення співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}} = 0,45:1$ спричиняє підвищення початкового значення E системи до 340 мВ (проти 310 мВ за механічного перемішування) (рис. 4.7, крива 5). Очевидно, що у цьому випадку співвідношення a_{Ox}/a_{Red} збільшується, порівняно із контрольним дослідом за механічного перемішування), тобто, найімовірніше превалює перетворення саме фрагментів органічних сполук, а не деструкція початкових речовин з більшою молекулярною масою. У цьому разі тривалість процесу дорівнювала всього близько 3 хв. (рис 4.7, крива 5, що опосередковано підтверджує висновок про напрям перебігу процесу. Середня швидкість процесу взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками за цих умов зростала у 7,3 раз.

За співвідношень ОСВ:ГПХРВ 1:0,3...0,45 спостерігали монотонне зменшення E в часі (рис. 4.7, криві 2–5), що однозначно свідчить про витрачання натрію гіпохлориту в реакційній системі. Причому, у всіх вказаних випадках тривалість процесів була майже однаковою й не перевищувала 4-5 хв. Це можна пояснити передусім інтенсивним розкладом натрію гіпохлориту та деяких органічних сполук під дією УЗ-випромінювань та супутніх кавітаційних явищ. Кінцеві значення E з кожною наступною порцією ГПХРВ зростали (рис. 4.7, криві 2–5) на відміну від процесу за механічного перемішування. Можливо, це зумовлено повнішим окисненням органічних сполук чи їх фрагментів і відповідно зменшенням їх концентрації у реакційному середовищі та зростанням відношення a_{Ox}/a_{Red} у рівнянні Нернста, або ж збільшенням у системі сполук різної природи з окисними властивостями.

Однак за вищих співвідношень між компонентами реакційного середовища монотонність зміни величини E у часі була порушена. Так, за співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}} = 0,7:1$ протягом перших хвилин перебігу процесу залежність E системи від часу має екстремальну залежність з максимумом в області потенціалу 440 мВ. Це важко пояснити тільки зменшенням вмісту органічних сполук у середовищі. З часом за надлишку органічних сполук та із збільшенням концентрації їх фрагментів концентрація натрію гіпохлориту повинна була б зменшитись, а величина E – спадати. Постійне збільшення кінцевого значення E системи із збільшенням кількості доданих ГПХРВ (рис. 4.7, криві 2–5), а також наявність максимуму значення E системи (рис. 4.7, крива 6) можуть свідчити про утворення проміжних сполук пероксидного характеру. До них може належати, наприклад, гідрогену пероксид, який, як відомо [122], є одним із продуктів сонолізу води. Не виключено також, що за умови інтенсивного розкладу натрію гіпохлориту з виділенням Оксигену та наявності у системі ненасичених сполук утворюються проміжні органічні сполуки, що належать до окисників (реакції 4.11 і 4.12). Такі припущення підтверджуються характером залежності E за вищого вмісту ГПХРВ у системі (рис. 4.7, крива 7). Спочатку E зменшується внаслідок розкладу проміжних сполук з окисними властивостями, а потім зростає внаслідок окиснення органічних сполук або їх фрагментів (наприклад, тих, що утворились внаслідок розкладу органічних пероксидів) та збільшення співвідношення a_{ox}/a_{red} у рівнянні Нернста.

Виникнення окисних умов у реакційному середовищі за співвідношення між натрію гіпохлоритом та органічними сполуками меншого, ніж стехіометричне, означає, що окиснення органічних сполук відбувається не тільки під час взаємодії з натрію гіпохлоритом (Оксигеном), але й під впливом кавітаційних явищ, що спричиняють соноліз води. Отже, здійснення процесу взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками під дією УЗ-випромінювань з виникненням явищ кавітації може зменшити витрату натрію гіпохлориту (навіть до значень менших, ніж стехіометрична норма). Це дало б змогу ефективно не тільки знешкоджувати гіпохлоритні рідкі відходи, але й одночасно утилізувати

органовмісні стічні води.

За співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}} = 0,85:1$ величина E практично зразу зростає до 625 мВ, тобто у середовищі формуються сильно виражені окисні умови. Це свідчить про присутність у реакційному середовищі значного надлишку натрію гіпохлориту. Однак через незначний проміжок часу відмічено повільне зменшення величини E середовища – відбувається розклад надлишку натрію гіпохлориту. Через 45...48 хв. було відмічено дещо розтягнутий у часі стрибок E до значення 310 мВ, який надалі повільно зменшувався. Отже, навіть за неточного дозування гіпохлоритних і органовмісних стічних вод, а саме, за надлишку перших, у кавітаційному полі $NaClO$ розкладатиметься.

Як зазначалось вище, час, необхідний для досягнення сталого значення E системи, у разі здійснення процесу під впливом УЗ-випромінювань після додавання кожної порції ГПХРВ, становив всього декілька хв. (рис. 4.8).

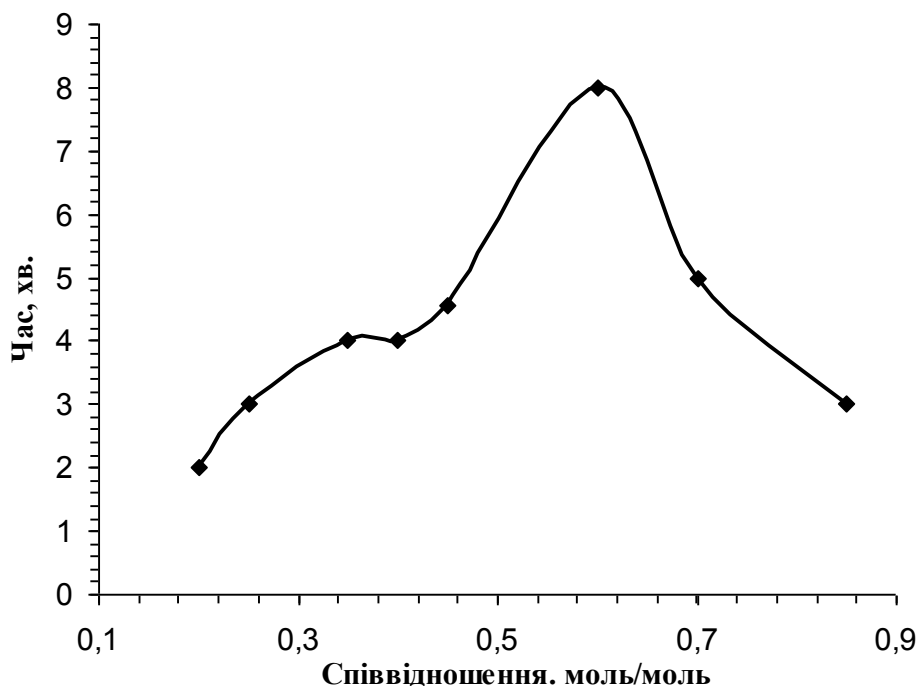


Рис. 4.8. Залежність часу взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками ОСВ від співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$, моль/моль;
потужність УЗ-випромінювання 8 Вт

Загалом ця залежність є дуже схожою, як і для процесу за механічного перемішування. Але час взаємодії, особливо після досягнення співвідношення

$C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$ понад 0,3: 1 є значно меншим, ніж у контрольному досліді. Отже, можна стверджувати, що УЗ-випромінювання та кавітаційні явища, що виникають під його дією, суттєво пришвидшують взаємодію натрію гіпохлориту з органічними сполуками.

Про особливості взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками – компонентами ОСВ, свідчить залежність кінцевого значення E реакційного середовища від співвідношення $C(O_2):C(C_nH_{2n})$, яка наведена на рис. 4.9.

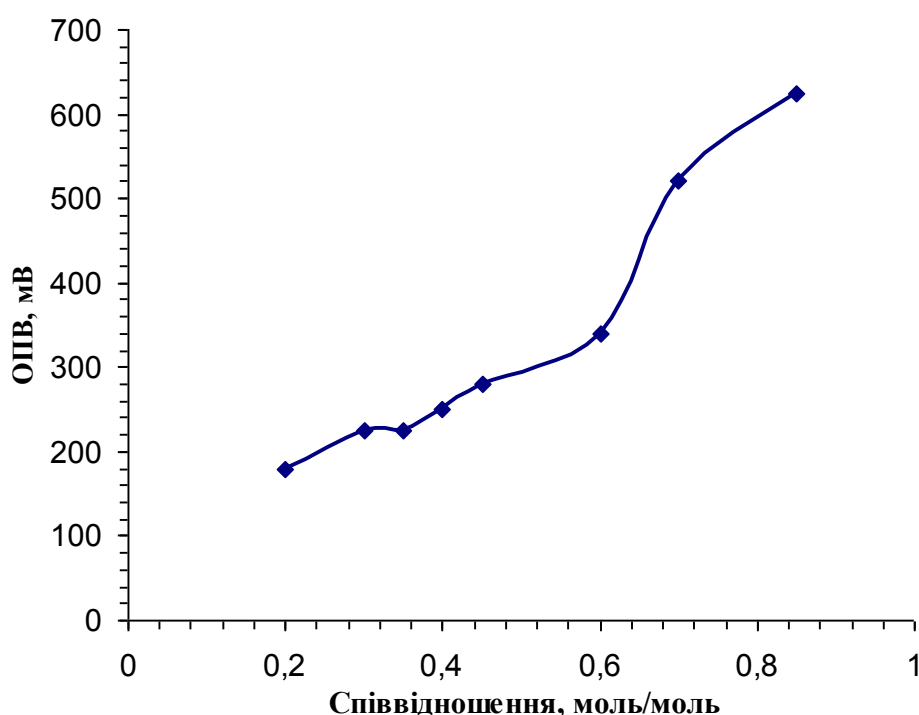


Рис. 4.9. Залежність кінцевого значення E від співвідношення

$C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$, моль/моль (потужність УЗ-випромінювання 8 Вт)

Як видно з рис. 4.9., значення E потенціалу зі збільшенням співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$, на відміну від процесу за механічного перемішування, постійно зростає. Причому в діапазоні співвідношень $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$ від 0,2:1 до 0,6:1 ця зміна є практично прямолінійною. Величина достовірності апроксимації залежності, яка на цьому проміжку описується рівнянням прямої, дорівнює $R^2=0,9853$. Це свідчить про високу достовірність отриманих результатів.

Характер зміни величини E у вказаному діапазоні співвідношень свідчить

про певну відмінність процесу взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками під дією УЗ-випромінювань та за механічного перемішування. Так, постійне збільшення E означає, що відношення концентрацій окисних форм до відновних постійно зростає. Отже, можна припустити, що відбувається інтенсивне окиснення низькомолекулярних фрагментів органічних сполук, тобто їх загальна концентрація зменшується. Це може відбуватись, як було припущено вище, за рахунок виділення атомарного Оксигену внаслідок розкладу натрію гіпохлориту під дією УЗ-випромінювань. Доволі значний нахил прямолінійної ділянки, на відміну від процесу за механічного перемішування, найімовірніше свідчить про одночасний перебіг низки хімічних реакцій.

У діапазоні співвідношень $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$ від 1:0,6 до 1:0,7 спостерігається доволі виражений стрибок величини E , тобто досягається точка еквівалентності. Вона відповідає співвідношенню $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}} = 1:0,65$; відповідно розрахункова тривалість процесу дорівнює 32 хв.

Цікаво, що приріст величини E в області стрибка потенціалу також, як і за механічного перемішування, дорівнює 1800 мВ. Це означає, що, незважаючи на певні відмінності перебігу обох процесів, особливо на початкових стадіях, наприкінці вони відбуваються за схожим механізмом, а саме, відбувається глибоке окиснення низькомолекулярних органічних сполук. Величина ХСК реакційного середовища, визначена за досягнення значення E 625 мВ, дорівнювала близько 360 мг O_2 /дм³. Тобто досягнуто ступеня перетворення органічних сполук, що дорівнює 94,5 %. За такого значення ХСК допускається скидання органовмісних стічних вод в очисні біологічні споруди.

На підставі результатів досліджень, викладених вище, логічно було припустити, що збільшення потужності УЗ-випромінювача повинно було призвести до збільшення швидкості і повноти перетворення як натрію гіпохлориту, так і органічних сполук в ОСВ. Тому наступним етапом було дослідження процесу взаємодії натрію гіпохлориту як компоненту ГПХРВ з ОСВ

за вищої потужності УЗ-випромінювача, а саме 12,5 Вт. Дослідження виконували аналогічно, як і у попередньому випадку.

Загалом характер зміни E від об'єму доданих ГПХРВ (співвідношення ОСВ:ГПХРВ) за потужності 12,5 Вт (рис. 4.10) є подібним, як і за потужності 9 Вт (рис. 4.6).

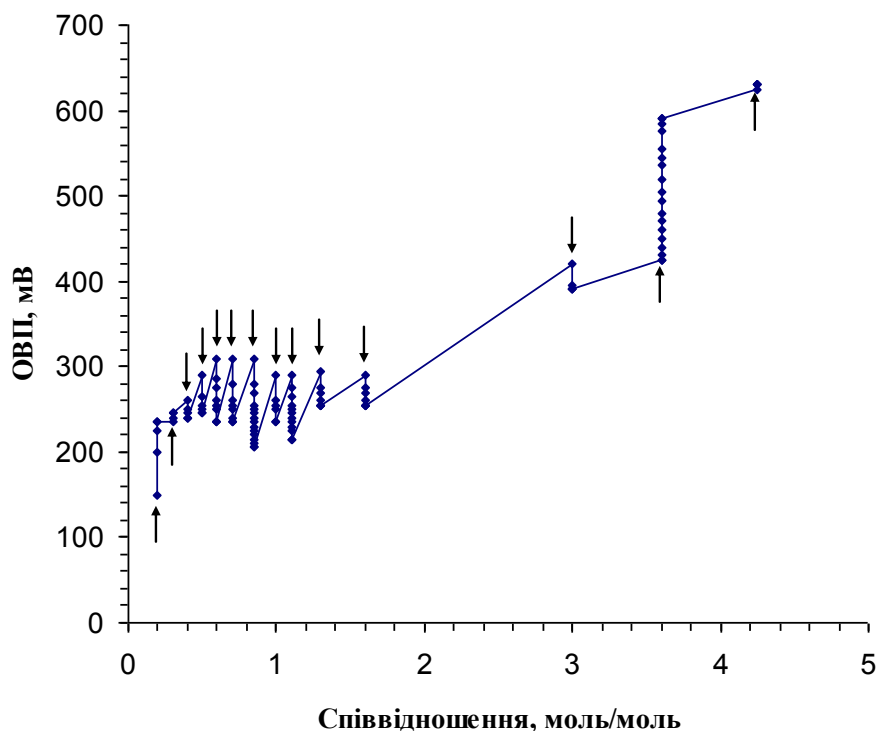


Рис. 4.10. Залежність E реакційного середовища від співвідношення

$C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$ (стрілками вказано початкове значення E зразу ж після додавання порції ГПХРВ); потужність УЗ-випромінювача 12,5 Вт

Зміна величини E в часі для різних співвідношень $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$ наведена на рис. 4.11 – 4.13. (оскільки в діапазоні співвідношень $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$ від 0,2:1 до 1,6:1 залежності майже накладаються одна на одну, то їх доцільно було зобразити на окремих графіках).

Після додавання перших порцій ГПХРВ, тобто за значного надлишку органічних сполук, як і в попередньому випадку, спостерігається деяке збільшення E системи (рис. 4.11, криві 1, 2).

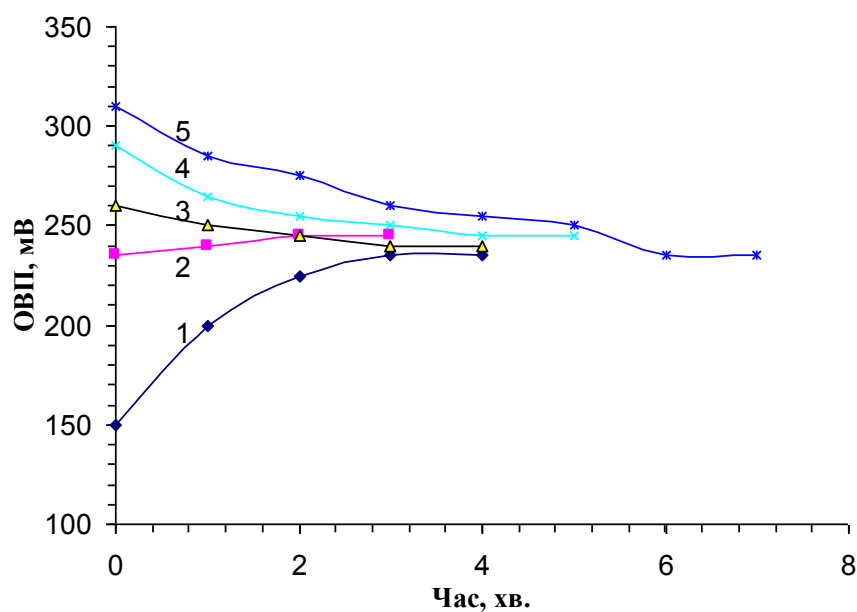


Рис. 4.11. Залежність величини E системи від часу за співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$, моль/моль: 1 – 0,2:1; 2 – 0,3:1; 3 – 0,4:1; 4 – 0,5:1; 5 – 0,6:1; потужність УЗ-випромінювача 12,5 Вт

Надалі, із збільшенням кількості доданих ГПХРВ величина E реакційної системи у часі зменшується (рис. 4.11, криві 3-5; рис 4.12, криві 1-6; рис. 4.13, криві 1, 2).

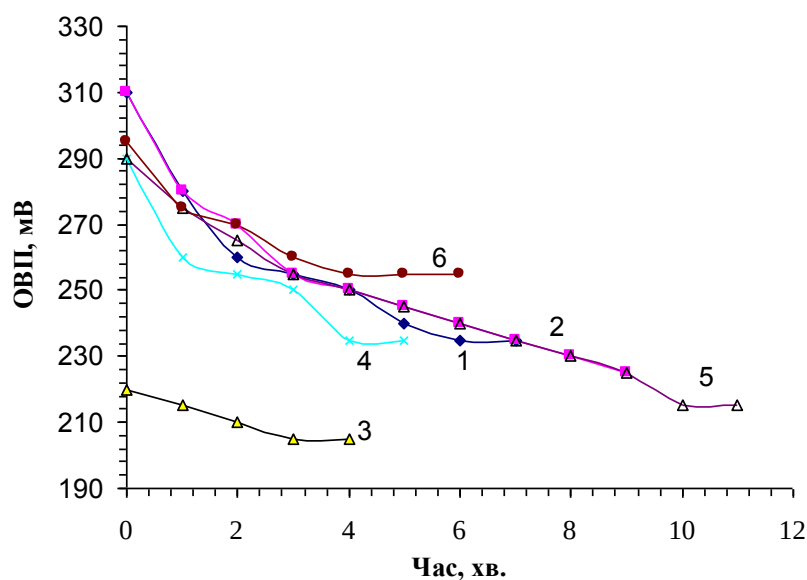


Рис. 4.12. Залежність величини E системи від часу за співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$, моль/моль: 1 – 0,7:1; 2 – 0,85:1; 3 – 1:1; 4 – 1,1:1; 5 – 1,3:1; потужність УЗ-випромінювача 12,5 Вт

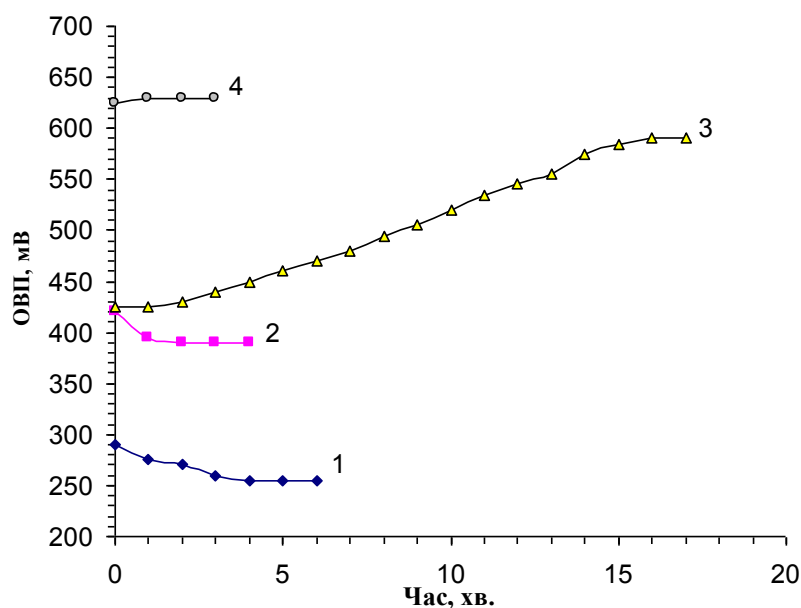


Рис. 4.13. Залежність величини E системи від часу за співвідношення

$C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$, моль/моль: 1 – 1,6:1; 2 – 3:1; 3 – 3,6:1; 4 – 4,25:1;

потужність УЗ-випромінювача 12,5 Вт

Це означає, що в системі зменшується концентрації натрію гіпохлориту, який витрачається на взаємодію з органічними сполуками. Також, ймовірно, зростає концентрація низькомолекулярних фрагментів органічних сполук як продуктів деструкції органічних речовин. Деструкція може відбуватись як за рахунок руйнування у кавітаційних полях, так і за рахунок взаємодії з окисником (атомарним Оксигеном).

Монотонне зростання E спостерігається після досягнення співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$ 3,6:1, тобто у реакційній системі відбувається постійне зменшення концентрації органічних сполук та їх фрагментів. Як наслідок співвідношення окисних і відновних форм у рівняння Нернста зростає.

Залежність кінцевої величини E від співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$, як і за нижчої потужності УЗ-випромінювання, є подібною до кривої окисно-відновного титрування (рис. 4.14). Але до співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$ 1,3:1 ця залежність не має монотонного характеру: коливання значення E сягають 60 мВ. Вони можуть бути зумовлені низкою процесів: деструкцією органічних сполук, розкладом

натрію гіпохлориту, взаємодією органічних сполук з окисниками з утворенням сполук з окисними властивостями, окисненням органічних сполук до кінцевих продуктів тощо. Лише за співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$ 1,3:1 воно набуває сталих значень (255 мВ), після чого зростає (рис. 4.14).

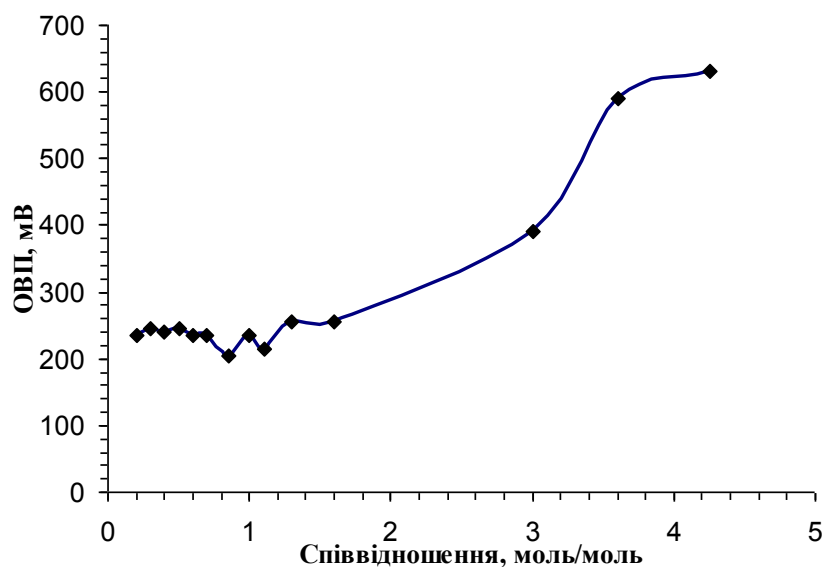


Рис. 4.14. Залежність кінцевого значення Е системи від співвідношення

$C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$, моль/моль; потужність УЗ-випромінювача 12,5 Вт

Приріст значення Е в області стрибка потенціалу становить всього 333 мВ (проти 1800 за потужності 8 Вт). Це можна пояснити меншою швидкістю окиснення органічних сполук за рахунок їх нижчої концентрації. Точка еквівалентності, визначена методом графічного диференціювання, відповідає співвідношенню $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}} = 3,4:1$.

Стрибку потенціалу передуює ділянка у діапазоні співвідношень $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$ від 1,3:1 до 3:1, на якій приріс величини Е дорівнює близько 100 мВ, тоді як за потужності УЗ-випромінювача 9 Вт на аналогічні ділянці ця величина становила 400 мВ. Ці дані, як і у попередньому досліді, також свідчать про складні процеси, що відбуваються в системі під впливом кавітаційних явищ.

За потужності УЗ-випромінювача 12,5 Вт певна закономірність залежності тривалості процесу від співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$ спостерігається, на відміну від

попередніх випадків, лише в області стрибка потенціалу – тут спостерігається чіткий пік (Рис. 4.15). За менших значень співвідношень $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$ – від 0,2:1 до 1,6:1 – певної закономірності не виявлено. Тривалість взаємодії змінюється, навіть, вдвічі. Це також підтверджує наявність складних паралельно-послідовних процесів у досліджуваній системі.

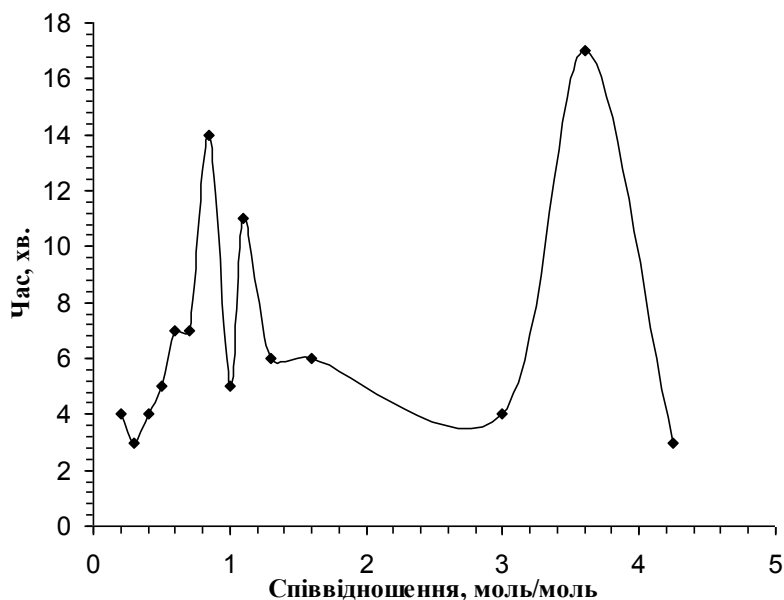


Рис. 4.15. Залежність часу взаємодії від співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$, моль/моль; потужність УЗ-випромінювача 12,5 Вт

Суттєвою відмінністю процесів, які відбувались за різної потужності УЗ-випромінювача, є те, що окисні умови (величина E понад 500 мВ) у реакційному середовищі за потужності УЗ-випромінювача 12,5 Вт виникають за значно більшого співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$, що дорівнює 3,4:1. Тобто окисні умови виникають за вп'ятеро більшої кількості доданого гіпохлоритного розчину. Відповідно для окиснення однакової кількості органічних сполук необхідно вп'ятеро більше натрію гіпохлориту.

Для визначення ефективності внесення енергії УЗ-випромінювання у реакційну систему визначали питому витрату енергії за формулою, кДж/дм³

$$E_n = \frac{N \cdot \tau \cdot 3600}{V}, \quad (4.13)$$

де N – потужність УЗ-випромінювача, Вт;

τ – тривалість процесу, год.;

V – об'єм реакційного середовища з урахуванням доданих ГПХРВ, дм^3 .

Питому витрату енергії визначали з урахуванням «чистого» часу процесу, тобто враховували тільки той час, продовж якого досягали сталого значення E після додавання кожної порції ГПХРВ, та до досягнення точки еквівалентності – стрибка потенціалу. Так, за потужності 8 Вт цей час дорівнював близько 32 хв. (0,53 год.), а за 12,5 ~ 76 (1,27 год.), тоді як за механічного перемішування тривалість процесу дорівнювала 133 хв. (2,22 год.).

За потужності 8,0 і 12,5 Вт питома витрата енергії дорівнює відповідно 201 і 752 кДж/дм^3 . Тобто за вищої потужності випромінювання питома витрата енергії є у 3,74 рази більшою. Однак, оскільки реакційне середовище утворене ГПХРВ і ОСВ, то вміст натрію гіпохлориту, розклад якого є основною метою досліджень, залежить від співвідношення $\text{C}(\text{O}_2):\text{C}(\text{C}_n\text{H}_{2n})$. За різних потужностей УЗ-випромінювача співвідношення між реагентами, за якого був досягнутий стрибок потенціалу, істотно відрізняється (рис. 4.9 і 4.14). Тому для порівняння енергетичної ефективності процесів за різної потужності УЗ-випромінювання доцільно визначити питому витрату енергії саме стосовно натрію гіпохлориту. Формально питома витрата енергії на розклад натрію гіпохлориту дорівнює, кДж/моль

$$E_{\text{NaOCl}} = \frac{E_n}{(V - V_{\text{OCB}})C_{\text{NaOCl}}}, \quad (4.14)$$

де E_n – питома витрата енергії, кДж/дм^3 ;

V – об'єм реакційного середовища, утвореного ГПХРВ і ОСВ, дм^3 ;

V_{OCB} – об'єм ГПХРВ у реакційному середовищі, дм^3 ;

C_{NaClO} – концентрація натрію гіпохлориту в ГПХРВ, моль/дм^3 .

Встановлено, що за потужності УЗ-випромінювача 8 і 12,5 Вт питома витрата енергії на розклад натрію гіпохлориту дорівнює 1534 і 1106 кДж/моль відповідно. Отже, зі збільшенням потужності УЗ-випромінювача питома витрата енергії на розклад саме натрію гіпохлориту зменшується. Для порівняння: питомі витрати

енергії на розклад NaClO у ГПХРВ (Розділ 3) за потужності УЗ-випромінювача 8 і 12,5 Вт і температури 20°C відповідно дорівнювали 1048 і 1152 кДж/моль. Тобто за присутності органічних сполук за нижчої потужності випромінювача питомі витрати на розклад NaClO зростають майже на 30 %. Однак треба мати на увазі, що при цьому одночасно відбувається знешкодження значної кількості організовмісних стічних вод.

Отримані результати можна пояснити різним вмістом натрію гіпохлориту у реакційному середовищі. Найвища концентрація NaClO була у разі розкладу ГПХРВ без додавання ОСВ – вона дорівнювала $0,503 \text{ моль/дм}^3$. За потужності випромінювання 8 Вт точка еквівалентності відповідала співвідношенню $C_{\text{O}_2} : C_{\text{C}_n\text{H}_{2n}} = 0,64:1$, а за 12,5 Вт – $3,4:1$, тобто у першому випадку концентрація NaClO була значно меншою.

Розклад NaClO під дією УЗ-випромінювань відбувається в області існування кавітаційного поля. У разі, якщо гіпохлорит-іон перебуває у зоні змикання кавітаційної бульбашки (каверни), де локальна температура зростає до декількох тисяч градусів, то існують передумови для його термічного розкладу. Зменшення концентрації NaClO за рахунок присутності органічних сполук зумовлює меншу ймовірність перебування гіпохлорит-іонів саме у зоні змикання каверн. Зате збільшується ймовірність перебування у ній молекул органічних речовин. Енергія зв'язку O-Cl дорівнює 205 кДж/моль проти 339 для C-C і 611 для C=C для лінійних молекул, тобто натрію гіпохлорит у кавітаційному полі розкладатиметься інтенсивніше, ніж органічні сполуки. Тому зі пониженням концентрації натрію гіпохлориту зменшується ймовірність його розкладу. Одночасно розклад органічних сполук лінійної будови відбувається менш інтенсивно, бо цей процес завдяки вищим значенням енергій зв'язків потребує більших витрат енергії.

У лужному середовищі розклад NaClO відбувається за кисневим механізмом – з виділенням на першій стадії процесу Оксигену. Частково він бере участь в перетворенні (дефрагментації, окисненні) органічних сполук, а частково рекомбінує з утворенням молекулярного кисню, реакційна здатність якого істотно

менша, ніж Оксигену. Зі збільшенням значення співвідношення $C_{O_2} : C_{C_nH_{2n}}$ ступінь розкладу натрію гіпохлориту зростає, а концентрація органічних сполук у системі зменшується внаслідок розведення й окиснення гіпохлоритом та Оксигеном. Що нижча концентрація органічних сполук у реакційному середовищі, то менша ймовірність взаємодії атомарного Оксигену з ними. Тому розклад $NaClO$ з утворенням кисню зростає.

Отже, виконаними дослідженнями показано, що питомі витрати енергії на розклад натрію гіпохлориту як у разі знешкодження гіпохлоритних рідких відходів, так і у разі сумісного знешкодження гіпохлоритних та органовмісних середовищ є сумірними. Але за присутності органовмісних стічних вод відбувається ще й глибоке окиснення органічних речовин, тобто досягається значний додатковий додатний ефект. Величина БСК₅ органовмісних стічних вод є майже вдвічі меншою від ХСК. Тому завдяки глибокому окисненню органічних сполук, зокрема, тих, що не піддаються біодеградації, істотно зменшується навантаження на очисні споруди, куди, відповідно до технологічного регламенту, скидають промислові органовмісні стічні води на очищення. Так, за досягнення Е 630 мВ значення ХСК реакційного середовища дорівнювало всього 40 мгО₂/дм³. Навіть з врахуванням того, що точка еквівалентності досягається за менших співвідношень між ГПХРВ та ОСВ, ніж вказане значення Е, то ХСК не перевищуватиме 100 мгО₂/дм³. Тобто досягається значення ХСК, за якого допускається скидання очищених рідких відходів чи стічних вод у довкілля.

4.5. Дослідження взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками ОСВ методом UV/Viz-спектрометрії

Подальше дослідження взаємодії гіпохлоритних рідких відходів з олефіновими стічними водами виконували за стехіометричного співвідношення між натрію гіпохлоритом і загальним вмістом органічних сполук В ОСВ. Загальний вміст органічних сполук в олефінових стічних водах визначали за величиною ХСК, вона, як і у попередніх дослідженнях, дорівнювала 6500

мгО₂/дм³. Проте, оскільки визначення ХСК є тривалим і не дає змоги встановити миттєві значення вмісту органічних сполук у реакційному середовищі, то їх вміст визначали за оптичною густиною середовищ. Окрім того, аналіз UV/Viz-спектрів дає змогу встановити якісний склад органічних сполук у стічних водах, та за його зміною оцінити перебіг процесів у полі дії УЗ-випромінювань, тобто у кавітаційних полях.

Дослідження взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками виконували за температури 20 °С. Спектри вихідних стічних вод та реакційних середовищ після закінчення процесу знімали за кімнатної температури. Закінчення взаємодії між вказаними речовинами, як і в попередніх дослідженнях, встановлювали за досягненням сталого значення Е.

На рис. 4.16 наведено спектри олефінових та гіпохлоритних середовищ, а також реакційних середовищ. UV/Viz-спектр ГПХРВ (розведення 1:10), основним компонентом яких є натрію гіпохлорит, характеризується наявністю однієї інтенсивної смуги поглинання в області 240-340 нм з максимумом в області 284...292 (рис. 4.16, спектр 1). Розведення гіпохлоритних рідких відходів перед їх спектрофотометруванням є доцільним з тої точки зору, що після їх додавання до олефінових стічних вод з досягненням стехіометричного співвідношення також відбувається розведення.

На UV/Viz-спектрі стічних вод олефінового заводу чітко виділяються дві області поглинання (рис. 4.16, спектр 2). Перша – в області 244-260; друга – 310-400 нм. Враховуючи те, що стічні води олефінового заводу утворюються внаслідок перероблення нафтопродуктів (дизпалива), які містять органічні сполуки різних класів, та на підставі аналізу джерел інформації дійшли висновку, що перша область може належати ароматичним сполукам, зокрема, бензолу. Як відомо, в УФ-спектрі бензолу наявні три смуги: Е1 – за 180 нм; Е2 – за 203; В – довгохвильова з добре вираженою коливною структурою в області 230-269 з максимумом поглинання 256 нм; саме ця смуга є найхарактернішою – так звану смугою бензольного поглинання [157-159]. Її особливістю є наявність тонкої структури (розщеплення піка на три компоненти), зумовленої взаємодією з

коливними рівнями структури.

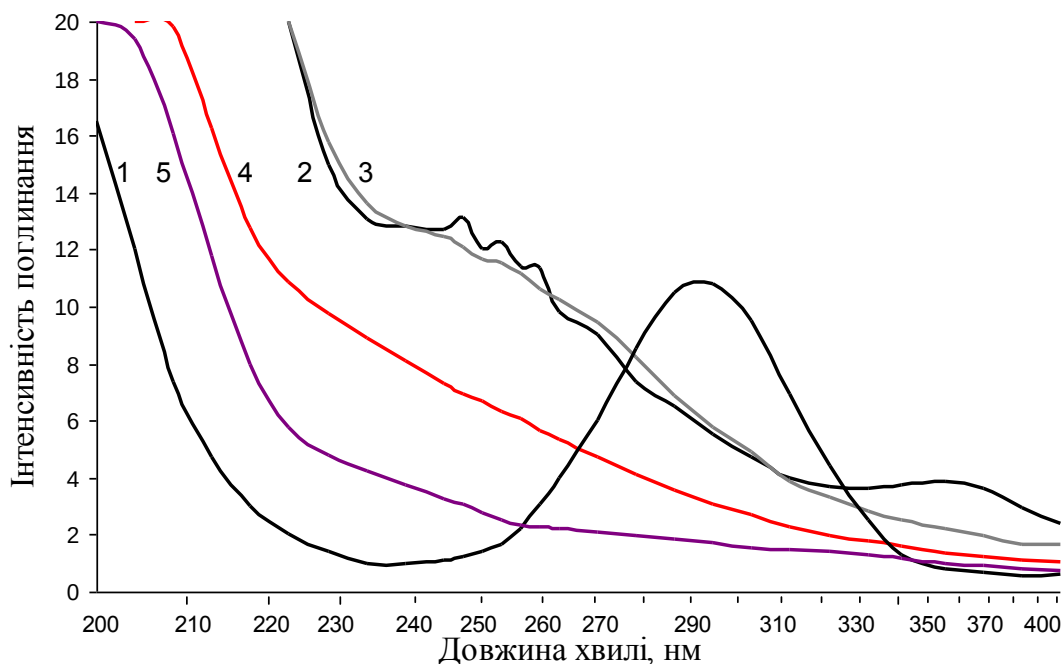


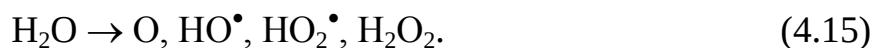
Рис. 4.16. Спектри (UV/Viz) олефінових та гіпохлоритних рідких відходів:
1 – гіпохлоритні рідкі відходи (розведення 1:10); 2 – олефінові стічні води;
3 – олефінові стічні води, оброблені в УЗ-полі; 4 – стехіометрична суміш
ОСВ і ГПХРВ; 5 – стехіометрична суміш ОСВ і ГПХРВ, оброблена в УЗ-полі

Друга область поглинання в області 310-390 нм зумовлена присутністю в організмисних стічних водах ненасичених сполук лінійної будови. При цьому, враховуючи особливості технологічного процесу перероблення дизпалива з одержанням олефінів, можна припустити, що такі сполуки належать до полієнів. Вони характеризуються наявністю спряжених подвійних зв'язків. Про це свідчить батохромне (у бік більших довжин хвиль) зміщення максимуму поглинання: від 210 нм для одного зв'язку до 360 для числа подвійних зв'язків від 3 до 4 [160].

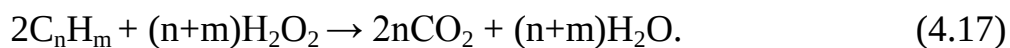
Після оброблення стічних вод олефінового заводу в кавітаційному полі, яке створювали УЗ-випромінювачем магнітострикційного типу, характер спектра змінився (рис. 4.16, спектр 3). По-перше, на спектрі тонка структура у довгохвильовій В-смузі практично не вирізняється від шумів, а сама область поглинання розширилась і змістилась у більш довгохвильову – 235-310 нм. Це свідчить про відсутність у пробі ОСВ ароматичних сполук. Тому є підстави стверджувати, що під впливом кавітаційних явищ ароматичні кільця, енергія

спряження яких дорівнює всього 152 кДж/моль, деструктують з утворенням фрагментів лінійної будови. Окрім того, батохромне зміщення може бути також зумовлене частковим гідроксилуванням ароматичних сполук з утворенням заміщених, наприклад, фенолу. Зокрема, наявність ОН-групи як замісника у бензолі спричиняє зміщення максимуму в довгохвильову область – з 256 до 270 нм.

По-друге, у діапазоні 310-390 нм вираженої області поглинання немає. Це може бути зумовлене перебігом у кавітаційних полях двох процесів. Перший – це деструкція поліспряжених органічних сполук, в яких міцність зв'язків із збільшенням довжини карбонового ланцюга та зростанням числа ненасичених зв'язків, як відомо, зменшується. Деструкція цих сполук призводить до утворення продуктів з меншою мольною масою, які містять менше число ненасичених зв'язків. Це супроводжується зміщенням області поглинання у короткохвильову область, де, ймовірно, вона накладається на область поглинання продуктів деструкції ароматичних сполук. Інший процес – часткове окиснення продуктів деструкції поліспряжених сполук продуктами сонолізу води (Окисен, гідроксильний та гідропероксидний радикали, водню пероксид тощо), що відбувається у кавітаційних полях [122] за загальною схемою



Вони володіють вираженими окисними властивостями, а тому також взаємодіють з органічними сполуками, наприклад,



Про перебіг процесу окиснення до кінцевих стабільних продуктів свідчить зменшення величини ХСК на 15-20 %. У разі тільки деструкції органічних сполук відбувалась би їх дефрагментація, а значення ХСК, яке залежить від вмісту речовин-відновників, тобто загального вмісту Карбону й Гідрогену, не змінювалося б. Водночас, значення величини Е середовища після оброблення олефінових стічних вод УЗ-випромінюваннями, порівняно із початковими,

практично не змінилось і дорівнювало близько 200 мВ, тобто у системі переважали сполуки з відновними властивостями; очевидно, що це – органічні речовини. Отже, продукти сонолізу води, яким притаманні яскраво виражені властивості, практично повністю витрачались під час взаємодії з органічними сполуками.

На підставі порівняння спектрів поглинання олефінових стічних вод до та після оброблення в УЗ-полях дійшли висновку, що у кавітаційних полях відбувається деструкція ароматичних і поліспряжених лінійних сполук, а також часткове окиснення ненасичених сполук продуктами сонолізу води.

Під час взаємодії органічних сполук різних класів, що містяться в олефінових стічних водах, з натрію гіпохлоритом, який міститься у рідких відходах, за механічного перемішування відбувається достатньо повне і глибоке окиснення органічних речовин (рис. 4.16, спектр 4). Так, інтенсивність поглинання відповідного реакційного середовища в області 244-260 і 310-400 нм, зумовлені наявністю органічних сполук, є значно нижчою, ніж у вихідних ОСВ. При цьому величина ХСК зменшується на 55...60 % (за початкового стехіометричного співвідношення між органічними сполуками (у перерахунку на ХСК) та натрію гіпохлоритом). Очевидно, що окиснення органічних сполук, передусім ароматичних, відбувається під час взаємодії з натрію гіпохлоритом. На цьому спектрі (рис. 4.16, спектр 4) смуги поглинання натрію гіпохлориту в області з $\lambda_{\max}$ 292 нм не виявлено, тобто він практично повністю витрачається.

Після взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками в УЗ-полі інтенсивність спектра поглинання органічних сполук є майже вдвічі меншою, ніж за механічного перемішування (рис. 4.16, спектр 5). Величина ХСК становить близько 8 % ($520 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$) від початкового значення. Як і у попередньому випадку смуги поглинання натрію гіпохлориту не виявлено. Отже, як і очікували, ступінь перетворення органічних сполук під час взаємодії з натрію гіпохлоритом у кавітаційних полях значно зростає. Це підтверджує сформульований вище висновок про інтенсифікуючу дію УЗ-випромінювань, що спричиняють кавітаційні явища.

4.6. Встановлення кінетичних параметрів взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками стічних вод олефінового виробництва

Встановлення кінетичних параметрів взаємодії натрію гіпохлориту під час взаємодії гіпохлоритних рідких відходів з органічними сполуками як компонентами стічних вод олефінового заводу необхідне для обґрунтування оптимальних технологічних параметрів здійснення процесу та конструктивного розрахунку технологічного обладнання. Відповідні дослідження виконували за температур 293, 303 і 313 К в ізотермічних умовах і за 20 % надлишку органічних сполук щодо стехіометричного співвідношення між натрію гіпохлоритом та органічними речовинами. При цьому початкова концентрація натрію гіпохлориту дорівнювала 0,2 моль/дм³. Дослідження процесу за різних температур необхідне (окрім як визначення кінетичних параметрів) з низки причин. По-перше, рідкі відходи чи стічні води, з урахуванням умов їх утворення, можуть надходити на очищення з дещо підвищеною температурою. По-друге, під час збудження кавітаційних явищ, необхідних для інтенсифікації взаємодії гіпохлоритних рідких відходів з олефіновими, виділяється теплова енергія, внаслідок чого температура реакційного середовища зростає.

Зміну концентрації натрію гіпохлориту у реакційному середовищі у часі визначали спектрофотометрично за опорної довжини хвилі $\lambda_{\text{нах}} = 290 \pm 2$ нм (вище було показано, що органічні сполуки в олефінових стічних водах та натрію гіпохлорит у відповідних рідких відходах характеризуються областями поглинання у різних діапазонах довжин хвиль (рис. 4.16, спектр 1)). Для цього попередньо будували градувальний графік залежності оптичної густини розчину натрію гіпохлориту від його концентрації у рідких відходах (зменшення концентрації натрію гіпохлориту досягали розведенням рідких відходів дистильованою). Наприкінці процесу вміст натрію гіпохлориту визначали об'ємним іодометричним методом.

Деякі приклади спектрів поглинання реакційних сумішей за різних умов

здійснення експерименту наведено на рис. 4.17. Як зазначалось вище, спектр поглинання розчинів гіпохлориту, навіть за десятиразового розведення, є дуже інтенсивними. Тому за вказаних співвідношень ГПХРВ і ОСВ, особливо на початку процесу спектр поглинання натрію гіпохлориту перекриває спектри поглинання органічних сполук, що містяться у системі.

Сімейство кривих 1-5 (рис. 4.17) отримане спектроскопуванням реакційного середовища за його механічного перемішування з інтервалом 15 хв. (тривалість одного спектрофотометрування дорівнює 5 хв.).

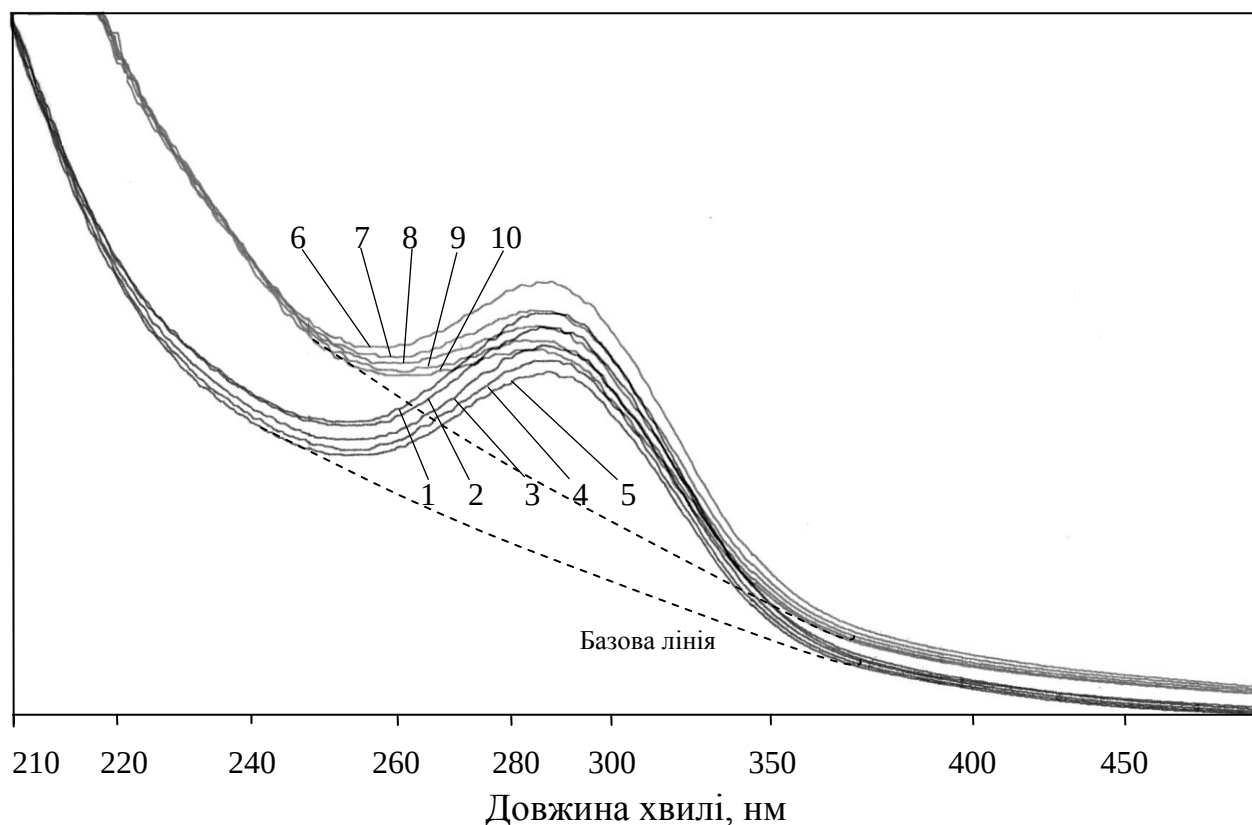


Рис. 4.17 . UV-Viz-спектри реакційних середовищ:

1-5 – за механічного перемішування;

6-10 – під дією УЗ-випромінювань (20 °C);

тривалість процесу, хв.: 1 – 5; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 45; 5 – 60;

6 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40

Як видно з рис. 4.17, з часом зменшуються як інтенсивність області поглинання, так і її площа, що свідчить про зменшення концентрації натрію гіпохлориту в реакційному середовищі. Інтенсивність спектру поглинання визначали відстанню від максимуму на пікові до базової лінії (рис. 4.17). Площу

області поглинання натрію гіпохлориту, яка точніше відповідає концентрації NaClO , визначали методом інтегрування. Для цього спочатку описували математичними рівняннями положення двох кривих: спектра і базової в області, що лежить між точками їх дотику А і В (рис. 4.18). Відповідні рівняння та величини достовірності апроксимації даних наведено на полях рисунка.

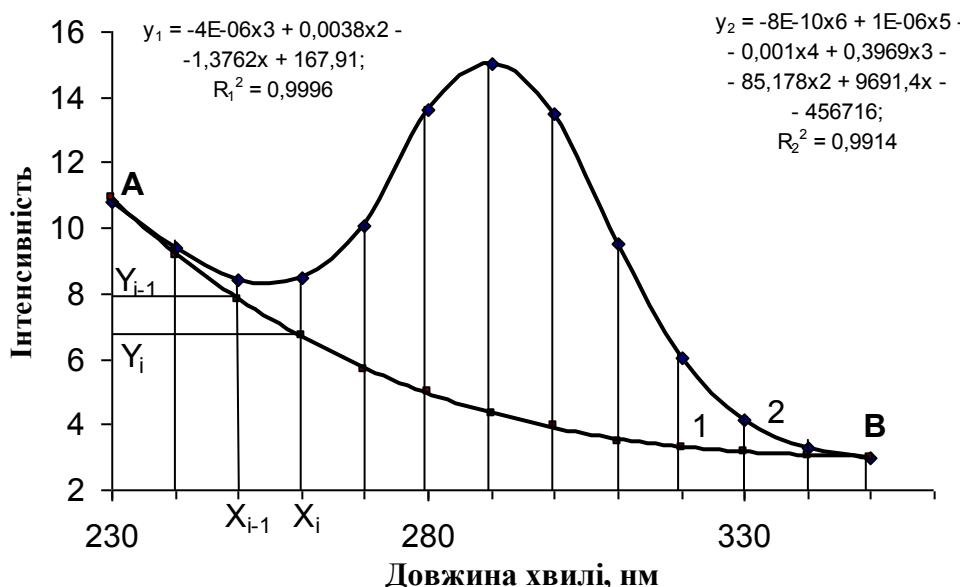


Рис. 4.18. Залежність інтенсивності спектра від довжини хвилі (до визначення концентрації NaClO методом інтегрування)

Після цього визначали площу області, обмежену кривими 2 і 1: від площі області, обмеженої кривою 2 та осями координат («Довжина хвилі» та «Інтенсивність»), віднімали площу області, обмежену кривою 1 та осями координат. Площу кожної з областей визначали за формулою

$$S = \frac{1}{2} \sum (X_i - X_{i-1}) \cdot (Y_{i-1} + Y_i), \quad (4.18)$$

де X_i – координата точки на осі абсцис («Довжина хвилі») (рис. 4.18);

X_{i-1} – координата попередньої точки на осі абсцис («Довжина хвилі»);

Y_i – координата на осі ординат, що відповідає абсцисі X_i ;

Y_{i-1} – координата на осі ординат, що відповідає абсцисі X_{i-1} .

Визначена у такий спосіб площа області піка поглинання найточніше

відповідає концентрації NaClO у реакційному середовищі.

Дослідження проводили за стехіометричного співвідношення між натрію гіпохлоритом та органічними сполуками впродовж 60 хв. Залежності концентрації натрію гіпохлориту в реакційних середовищах, які піддавали дії УЗ-випромінювань потужністю 8 і 12,5 Вт, від часу за температур 293, 303 і 313 К наведені на рис. 4.19-4.21.

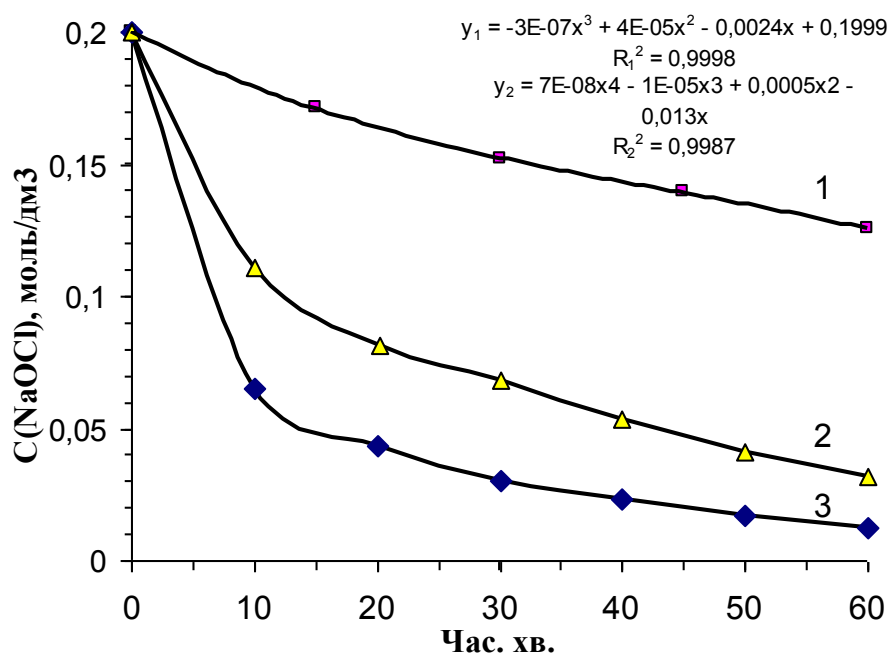


Рис. 4.19. Залежність концентрації NaClO у реакційному середовищі від часу за температури 20 °С:

1 – за механічного перемішування; 2, 3 – під дією УЗ-випромінювань; потужність УЗ-випромінювання, Вт: 2 – 8; 3 – 12,5

Те, що тривалість процесів є більшою, ніж у разі порційного дозування ГПХРВ до ОСВ, можна пояснити зміною початкових співвідношень між реагентами, яка, своєю чергою, впливає на швидкості проміжних стадій у реакційній системі, а у підсумку – на швидкість витрачання натрію гіпохлориту. Як видно з отриманих залежностей, як збільшення потужності УЗ-випромінювача, так і температури процесу однозначно призводить до збільшення швидкості витрачання натрію гіпохлориту.

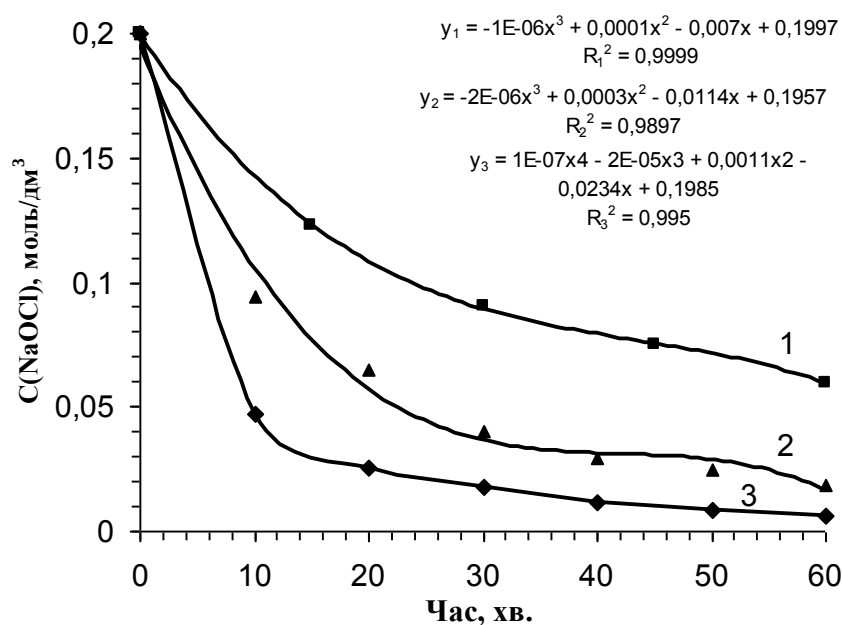


Рис. 4.20. Залежність концентрації натрію гіпохлориту в реакційному середовищі від часу за температури 30 °С:

1 – за механічного перемішування; 2, 3 – під дією УЗ-випромінювань; потужність випромінювання, Вт: 2 – 8; 3 – 12,5

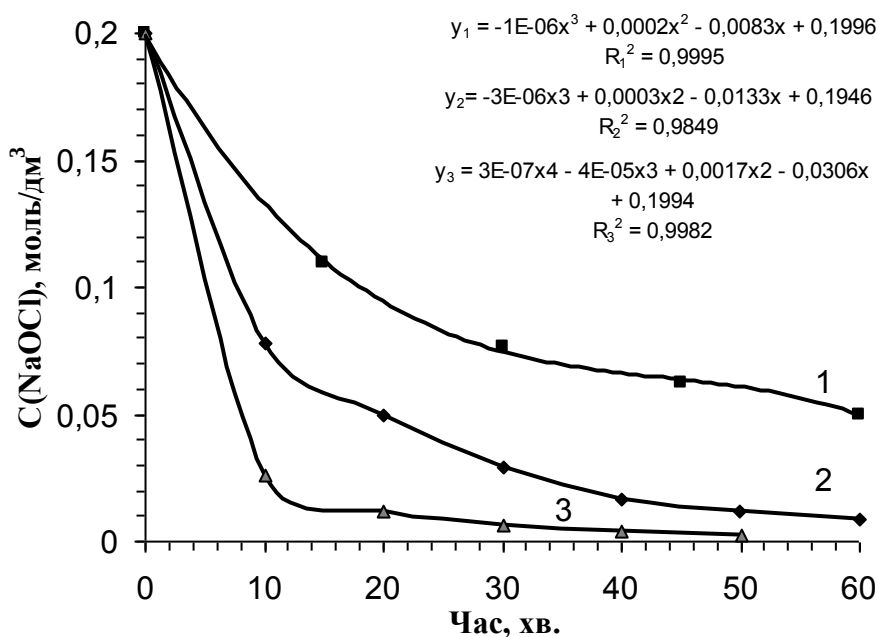


Рис. 4.21. Залежність концентрації натрію гіпохлориту в реакційному середовищі від часу за температури 40 °С:

1 – за механічного перемішування; 2, 3 – під дією УЗ-випромінювань; потужність випромінювання, Вт: 2 – 8; 3 – 12,5

Значення відповідних ступенів перетворення натрію гіпохлориту за різних умов досліджень наведено у табл. 4.1.

Табл. 4.1. Значення ступеня перетворення NaClO (%) за різних умов досліджень

Час, хв.	Температура, °C		
	20	30	40
	за механічного перемішування		
1	2	3	4
15	14,4	38,6	45,3
30	24,1	55,0	61,8
45	30,3	62,5	68,9
60	37,3	70,3	75,0
8 Вт			
10	44,7	52,9	61,0
20	59,3	67,56	75,0
30	65,8	80,0	85,5
40	73,2	85,4	91,8
50	79,4	87,7	94,1
60	84,0	90,8	95,7
12,5 Вт			
10	67,3	76,5	87,0
20	78,2	87,3	94,1
30	85,0	91,1	96,9
40	88,4	94,2	98,0
50	91,6	95,8	98,8
60	93,8	96,9	-

На підставі отриманих результатів залежності концентрації натрію гіпохлориту в реакційному середовищі від часу розраховано основні кінетичні параметри процесу взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками ОСВ, а саме: початкові швидкості, константи швидкості та порядок реакції, за різних температур (табл. 4.2).

Табл. 4.2. Значення кінетичних параметрів (початкових швидкостей, констант швидкостей та порядків реакції) процесу розкладу натрію гіпохлориту за різних умов

№ з/п	Умови досліджень		Кінетичні параметри процесу		
	Температура, °C	Потужність УЗВ, Вт	Швидкість початкова, $\mu \cdot 10^4$, моль/(дм ³ ·с)	Константа швидкості, $k \cdot 10^3$, с ⁻¹	Порядок реакції за NaClO
1	2	3	4	5	6
1	20	-*	0,32	0,44	1,48
2		8,0	1,49	1,58	1,16
3		12,5	2,24	2,35	1,34
4	30	-*	8,58	0,85	1,09
5		8,0	1,76	3,03	1,2
6		12,5	2,55	4,17	0,91
7	40	-*	1,01	1,06	1,06
8		8,0	2,03	3,32	1,09
9		12,5	2,91	4,97	0,78

* - за механічного перемішування.

Значення температурного коефіцієнта швидкості реакції, розрахованого за різних умов проведення досліджень, свідчить про те, що зі збільшенням як потужності УЗ-випромінювача, так і температури реакційного середовища відбувається зміщення процесу у дифузійну область. Тобто, як і у випадку знешкодження гіпохлоритних рідких відходів, взаємодія між ГПХРВ і ОСВ відбувається як квазігетерогенний процес.

На підставі отриманих значень розраховано значення температурного коефіцієнта швидкості реакції (Табл.4.3). Середні значення енергії активації взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками ОСВ за механічного перемішування та за потужності УЗ-випромінювання 8 і 12,5 Вт дорівнюють

відповідно 33,26; 27,62 і 21,84 кДж/моль. Такі низькі значення енергії активації можуть бути зумовлені як перебігом процесу у дифузійній області, так і радикальним характером взаємодії. Енергія активація розкладу натрію гіпохлориту під час оброблення ГПХРВ УЗ-випромінюваннями за потужності 8 і 12,5 Вт відповідно дорівнюють 54,1 і 33,3 кДж/моль (Розділ 3).

Таблиця 4.3. Значення температурного коефіцієнта для різних температурних діапазонів залежно від потужності УЗ-випромінювача

Потужність УЗ-випромінювача, Вт	Значення температурного коефіцієнта	
	$\gamma_1 = \frac{k_{303}}{k_{293}}$	$\gamma_2 = \frac{k_{313}}{k_{303}}$
-*	1,93	1,25
8,0	1,92	1,10
12,5	1,77	1,19

* - за механічного перемішування.

Зменшення енергії активації процесу в системі ГПХРВ-ОСВ, ймовірно, свідчить про збільшення ролі радикалів. Отже, розраховані значення порядку реакції та енергії активації процесу взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками загалом підтверджують запропонований радикальний механізм.

Значення розрахункової тривалості процесу до повного витрачання натрію гіпохлориту, яку визначали за рівняннями залежності концентрації від часу, за різних умов досліду та відповідні значення питомої енергії, наведено у табл. 4.4. Як видно з наведених даних (табл. 4.4), значення розрахункового часу, необхідного для повного втрачання натрію гіпохлориту є більшим, а питомі витрати енергії на розклад натрію гіпохлориту – більшими, ніж це визначено вище. Це зумовлене тим, що попередні дослідження виконували за порційного додавання реагенту, що спричиняло значний надлишок органічних сполук, а зі збільшенням співвідношення між реагентами загальний об'єм реакційного середовища збільшується.

Таблиця 4.4. Значення розрахункового часу та питомої енергії для повного розкладу натрію гіпохлориту за різних умов взаємодії NaClO з органічними сполуками в ОСВ

№ з/п	Температура, °C	Тривалість розкладу, год.		Питома енергія, кДж/моль	
		Потужність УЗВ, Вт		Потужність УЗВ, Вт	
		8,0	12,5	8,0	12,5
1	20	4,1	2,6	590	540
2	30	3,2	1,9	481	427
3	40	2,6	1,6	374	360

Цікавими є дані, що стосуються величини ХСК реакційного середовища, визначеного у різні періоди перебігу процесу, а саме: через 30, 60 і 480 хв. (табл. 4.5). Останнє значення ХСК визначали у реакційному середовищі, експонованому ще впродовж 7 год. після закінчення дослідження, тобто після припинення дії УЗ-випромінювань. Експонування проводили у повітряно-сухому термостаті за температури певного досліджу.

Таблиця 4.5. Значення величини ХСК ($\text{мгO}_2/\text{дм}^3$) реакційного середовища за різних умов досліджень

Час, хв.	Температура, °C		
	20	30	40
1	2	3	4
За механічного перемішування			
30	5590	3900	2300
60	4420	2950	1600
480	3240	1860	1190
Потужність 8 Вт			
30	4580	3650	1810
60	3120	2300	1360
480	920	760	640

Продовження табл. 4.5.

1	2	3	4
Потужність 12,5 Вт			
30	3800	2700	1640
60	2620	1460	930
480	720	540	410

Виявлено, що навіть після припинення дії УЗ-випромінювань (тривалість їх дії 60 хв.) впродовж 7 год. величина ХСК істотно зменшується. Це свідчить про те, що у системі внаслідок кавітаційних явищ відбувається ініціювання ланцюгових радикальних реакцій, що підтверджує запропонований вище механізм взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками ОСВ. Зокрема підтверджується те, що атомарний Оксиген як продукт розкладу натрію гіпохлориту утворює проміжні оксигенвмісні органічні сполуки, зокрема перекисного характеру. Тим можна пояснити перебіг окиснення органічних сполук за умов, коли концентрація NaClO у реакційному середовищі є надто малою (рис. 4.19. – 4.21).

На підставі отриманих результатів можна припустити, що розклад натрію гіпохлориту за присутності органічних сполук доцільно здійснювати на за постійного генерування кавітаційних полів, а періодичного.

4.7. Дослідження взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками ОСВ у кавітаційному полі за адіабатичних умов

Доцільність проведення досліджень взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками як компонентами ОСВ зумовлена тим, що: по-перше, під час оброблення реакційного середовища УЗ-випромінюваннями його температура зростає; по-друге, швидкість процесу, як показано вище, зростає зі збільшенням температури; по-третє, процес відбувається за радикальним механізмом, на розвиток якого позитивно впливає зростання температури. Окрім того, енергія, що виділяється під час кавітаційних явищ, у разі ізотермічних умов втрачається. Тому здійснення процесу за адіабатичних умов дало б змогу як пришвидшити його, так

і зменшити енергетичні витрати. Залежність зміни концентрації натрію гіпохлориту в реакційному середовищі за різної потужності УЗ-випромінювання наведено на рис. 4.22.

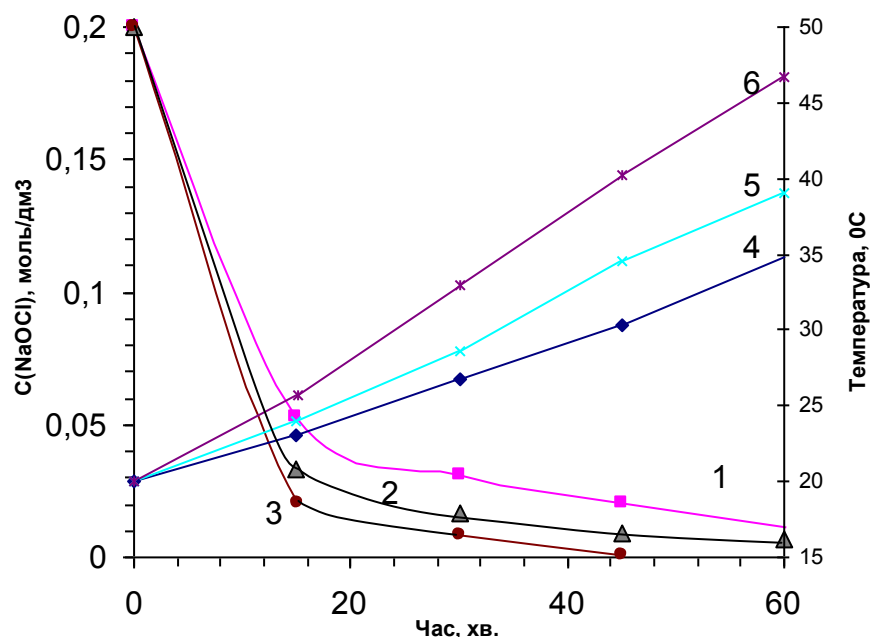


Рис. 4.22. Залежність концентрації NaClO та температури реакційного середовища від часу за адіабатичних умов;
потужність випромінювання, Вт: 1 – 8; 1 – 10,2; 3 – 12,5

Як і очікували, з часом за сталої потужності УЗ-випромінювання зменшення концентрації NaClO в адіабатичних умовах є більш інтенсивним, ніж в ізотермічних. Значення швидкості процесу в адіабатичних умовах у різні періоди його перебігу за різної потужності УЗ-випромінювання наведено в табл. 4.6.

Як видно із даних, наведених у табл. 4.3 і 4.6 у початковий період процесу за початкової температури 20 °C і потужності УЗ-випромінювача 8 і 12,5 Вт швидкість витрачання натрію гіпохлориту в адіабатичних умовах є більшою у 1,1 і 1,28 рази відповідно, ніж в ізотермічних. Порівняно із безреагентним розкладом натрію гіпохлориту (Розділ 3.) відносна початкова швидкість витрачання NaClO зростає відповідно у 2,6 та 1,78 разів.

Таблиця 4.6. Середні значення швидкості взаємодії NaClO з органічними сполуками у певні періоди адіабатичного процесу

Потужність УЗ-випромінювача, Вт	Середні значення швидкості процесу у періоди, моль/(с·дм ³)			
	0...15 хв.	15...30 хв.	30...45 хв.	45...60 хв.
8,0	$1,64 \cdot 10^{-4}$	$9,41 \cdot 10^{-5}$	$6,65 \cdot 10^{-5}$	$5,23 \cdot 10^{-5}$
10,2	$1,85 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$7,09 \cdot 10^{-5}$	$5,36 \cdot 10^{-5}$
12,5	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$7,38 \cdot 10^{-5}$	$5,56 \cdot 10^{-5}$ (40...45 хв.)

У міру перебігу процесу температура реакційного середовища збільшується, що приводить до збільшення інтенсивності процесу, зокрема за рахунок пришвидшення генерування радикалів. Цим можна пояснити відчутне зменшення тривалості витрачання натрію гіпохлориту порівняно з ізотермічними умовами. Так, за початкової температури 20 °С і потужності УЗ-випромінювання 8; 10,2 і 12,5 Вт цей час дорівнює 1,8; 1,2 і 0,8 год. відповідно. При цьому питома витрата енергії на розклад натрію гіпохлориту дорівнює 259, 220 і 180 кДж/моль відповідно. Розраховані значення питомої енергії є переважно (за винятком першого) меншими, ніж під час розкладу NaClO в адіабатичному режимі під час оброблення ГПХРВ УЗ-випромінюваннями (вони дорівнювали 226; 290 і 310 кДж/дм³ відповідно). Питома енергія розкладу NaClO у разі оброблення самих ГПХРВ, зростає зі збільшенням потужності випромінювання. Це, ймовірно, зумовлене тим, що наприкінці процесу розкладу, коли концентрація NaClO є низькою, енергія УЗ-випромінювання дедалі більше витрачається на соноліз води, виділення теплової енергії внаслідок кавітації тощо. У разі реакційного середовища, утвореного ГПХРВ і ОСВ, за низьких концентрацій NaClO частина енергії, що виділяється під час кавітації, витрачається на перетворення більш стійких органічних сполук, зокрема тих, що характеризуються великими значеннями енергії зв'язку. Продукти розкладу органічних сполук, як відмічалось під час аналізу ймовірного механізму взаємодії NaClO з органічними сполуками, є

радикалами і саме за їх участю продовжується розклад натрію гіпохлориту. Внаслідок цього питомі витрати енергії на розклад NaClO зменшуються зі збільшенням потужності УЗ-випромінювання.

4.8. Дослідження можливості утворення хлорзаміщених органічних сполук під час взаємодії гіпохлоритних відходів та олефінових стічних вод

Під час взаємодії органічних речовин, передусім, ароматичних та ненасичених, з хлорвмісними реагентами, як відомо, можливе утворення відповідних хлорзаміщених сполук. Вони володіють значно більшою, ніж незаміщені, токсичністю; їм, зокрема, притаманна канцерогенна дія. Очевидно, що у разі утворення хлорзаміщених органічних сполук запропонований метод знешкодження гіпохлоритних рідких відходів за допомогою стічних вод олефінового заводу не можна буде реалізувати на практиці.

Теоретично утворення хлорпохідних сполук відбуватись не повинно, бо гіпохлоритні відходи мають рН у межах 12...14; відповідно реакційне середовище, утворене додаванням до ГПХРВ органовмісних стічних вод, також є лужним (рН є більшим 10). У лужному середовищі розклад гіпохлоритів, як відомо, відбувається лише за кисневим механізмом через утворення атомарного Оксисену. Виділення Хлору, за участю якого можуть утворюватись хлорпохідні сполуки, відбувається тільки у кислому середовищі. Однак важливо було експериментально підтвердити відсутність хлорпохідних сполук у реакційному середовищі.

Відповідні дослідження виконували спектрофотометричним методом.

Утворення, хоча б часткове, хлорпохідних органічних сполук спричинило б зміни на УФ-спектрі. По-перше, область поглинання, що притаманна ароматичним речовинам, була б зміщена у довгильохвильову – батохромну область. Це зумовлене здатністю атомів галогенів як замісників до n - π спряження (так зване надспряження) за рахунок взаємодії електронної системи бензольного

кільця з вільною парою електронів гетероатома [160]. Зокрема, наявність Хлору як замісника спричиняє зміщення В-смуги поглинання бензольного кільця, яка є найхарактернішою та найінтенсивнішою, до 264 нм. По-друге, спектр в області поглинання ароматичного кільця був би трансформованим: тонка структура цієї смуги зникла б, а її інтенсивність зростала б. Як видно (рис. 4.16, спектр 4), вказаних змін на відповідних спектрах не виявлено. Навіть додаткове дослідження цієї області за максимальної чутливості детектора спектрофотометра виявило вказаних можливих змін спектра; принаймні, вони не відрізнялись від шумів. Отже, утворення хлорзаміщених органічних сполук під час знешкодження гіпохлоритних рідких відходів олефіновими стічними водами не відбувається, а тому запропонований метод комплексного знешкодження рідких відходів можна реалізувати у промисловості.

4.9. Ймовірний механізм взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками у кавітаційних полях

На підставі результатів виконаних досліджень, а також з врахуванням даних аналізу джерел інформації, запропоновано ймовірний механізм взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками у кавітаційних полях. Загальна схема цього процесу є такою: виникнення первинних продуктів сонолізу, зокрема окисників, → утворення проміжних продуктів внаслідок взаємодії первинних продуктів сонолізу як між собою, так і органічними сполуками → глибоке окиснення органічних сполук або їх фрагментів до кінцевих стабільних продуктів (CO_2 і H_2O).

Як зазначалось у розд. 1, внаслідок перебігу цих явищ точково виділяється величезна кількість енергії. Цей процес відбувається у водному середовищі, в якому концентрації як натрію гіпохлориту, так і органічних сполук є порівняно незначними. Тому кавітаційні явища безумовно впливають на водне середовище – відбувається його соноліз. І саме продукти сонолізу найімовірніше беруть участь

у системі хімічних процесів у реакційному середовищі.

Під дією УЗ-випромінювань спочатку відбувається збудження молекул води



які розкладаються з утворенням продуктів, якісний склад яких залежить від кількості енергії, внесеної у систему УЗ-коливаннями [122], та характеристик середовища:



Протони Гідрогену середовищі швидко нейтралізуються гідроксил-іонами, оскільки середовище є лужним ($\text{pH} > 10$)



Паралельно відбувається соноліз тих сполук, які характеризуються найменшими енергіями зв'язку: гіпохлорит-іонів ($E_{\text{O-Cl}} = 205$ кДж/моль) та ароматичних кілець ($E_{\text{Ar}} = 205$ кДж/моль) [161].

Перетворення гіпохлорит-іону приводить до утворення частинок з окисними властивостями, зокрема, атомарного Оксигену



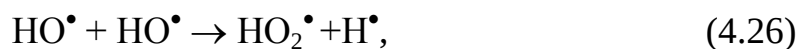
який у лужному середовищі має доволі високу тривалість «життя».

Гідроген володіє як високою реакційною здатністю, так і дуже високою міграційною здатністю в середовищі; тому його атоми легко молекуляризуються з утворенням водню



Вказаний процес є сильно екзотермічним, тепловий ефект процесу дорівнює 430,9 кДж/моль. Внаслідок молекуляризації Гідрогену в систему вноситься додаткова кількість енергії.

Гідроксильні радикали беруть участь в утворенні низки реакційно здатних частинок, наприклад, гідропероксидного радикалу, Оксигену, гідрогену пероксиду:



Оксиген, у разі, якщо не встигає провзаємодіяти з органічними сполуками, може брати участь в утворенні ще одного сильного окисника – озону. Спочатку відбувається молекуляризація Оксигену з утворенням кисню

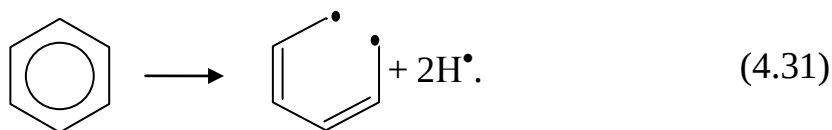


який надалі взаємодіє з атомарним Оксигеном за участі будь-яких молекул середовища (M), наприклад води, з утворенням озону

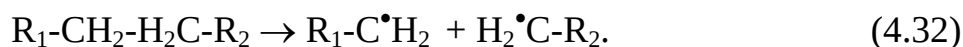


Частинка M відіграє роль своєрідного теплоносія. Утворення озону є сильно екзотермічним процесом; якщо теплоту, що виділяється, не відвести від молекули озону, то вона розкладеться на початкові реагенти.

Під дією УЗ-випромінювань відбувається також розклад ароматичних речовин, оскільки енергія зв'язку в кільці є незначною – 150 кДж/моль.



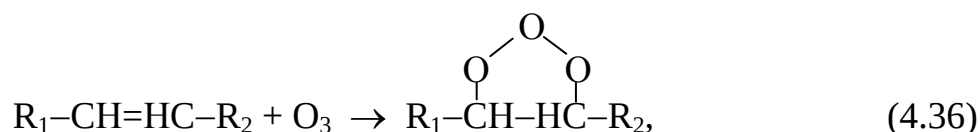
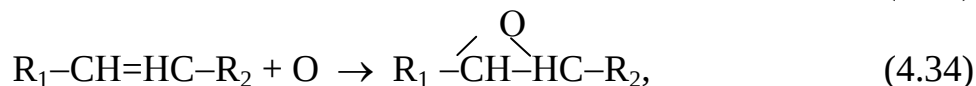
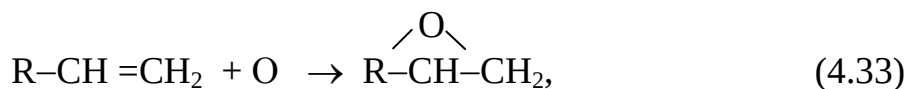
Частково, що підтверджується даними спектроскопії, деструктують аліфатичні сполуки з утворенням низькомолекулярних фрагментів, що зумовлює збільшення концентрації органічних сполук



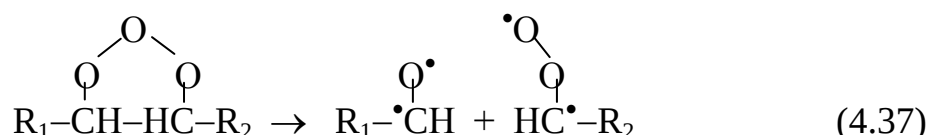
Розклад цих сполук у кавітаційних полях описаний також у літературі [122].

Надалі у реакційному середовищі відбуваються процеси за участю утворених

реакційно активних частинок окисного характеру. Так, можливе часткове утворення проміжних нестійких органічних сполук, зокрема мостикової структури [162] або озонідів, яким притаманні окисні властивості:



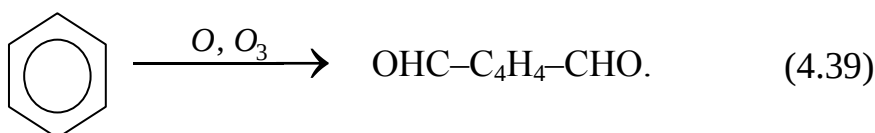
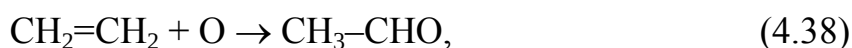
Озоніди належать до дуже нестійких сполук і легко розкладаються на бірадикали (радикали Кріге)



Саме утворення вказаних вище сполук й зумовлює збільшення величини Е середовища під час взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками.

Бірадикали легко розкладаються з виділенням CO і CO₂.

Внаслідок взаємодії лінійних або циклічних алкенів з Оксигеном або озоном (відбувається озоноліз) можливе утворення альдегідів або диальдегідів [122], наприклад,



Альдегіди можуть також утворюватись внаслідок стабілізації – перегрупування атомів у сполуках мостикової структури [162], наприклад,

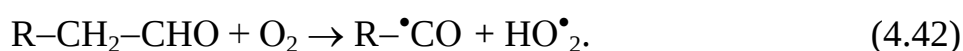


Альдегіди можуть перетворюватись за двома напрямками. Перший – розклад у кавітаційних полях



що зумовлює зростання концентрації низькомолекулярних сполук органічних сполук, а точніше, їх фрагментів, та продовження ланцюгових радикальних процесів.

Другий напрям перетворення альдегідів – взаємодія з киснем як продуктом молекуляризації атомарного Оксигену

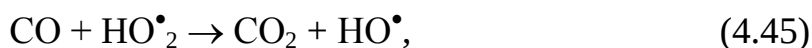


Ця реакція також сприяє розвитку радикальних процесів, але ймовірність її перебігу залежить від концентрації кисню в середовищі.

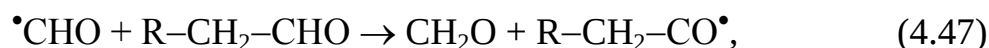
Радикал $\dot{\text{C}}\text{HO}$ перетворюється внаслідок низки послідовних реакцій до стабільних продуктів. Спочатку у кавітаційних полях від дисоціює



а потім окисняється до CO_2 :



Інший напрям можливих перетворень радикалу $\dot{\text{C}}\text{HO}$ – його взаємодія з альдегідами з утворенням проміжного формальдегіду та ацильних радикалів

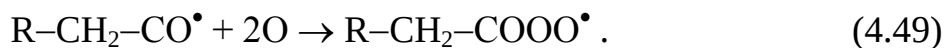


який під час кавітації розкладається



Утворення водню, який може утворюватись за реакціями (4.25 і 4.46) було зафіксовано (хоча і в незначних кількостях) хроматографічно.

Ацильні радикали під час взаємодії з киснем, Оксигеном, або гідропероксидним радикалом утворюють надпероксидні радикали, наприклад,



Цей процес може супроводжуватись розриванням зв'язку C–C, особливо у разі підведення додаткової енергії, зокрема внаслідок кавітаційних явищ,



Утворений пероксиацетильний радикал є дуже нестійким і розпадається з утворенням CO_2



або рекомбінує з іншими радикалами, внаслідок чого утворений проміжний продукт розкладається



а утворений CO доокиснюється, як показано вище.

Так поступово відбувається окиснення атомів Карбону та Гідрогену органічних сполук різних класів, що присутні у стічних водах, на кінцеві стабільні продукти – CO_2 і H_2O .

4.10. Висновки до розділу

1. За характером зміни величини E , величини ХСК та оптичної густини реакційного середовища дійшли висновку, що взаємодія натрію гіпохлориту з органічними сполуками органовмісних стічних вод відбувається внаслідок окисної деструкції органічних сполук та через утворення проміжних органічних сполук з окисними властивостями.

2. Збільшення загального вмісту CO_2 у лужному реакційному середовищі після закінчення процесу взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками ОСВ та різке зменшення величини ХСК свідчать про глибоке окиснення органічних сполук у досліджуваній системі до стабільних продуктів – CO_2 і H_2O .

3. Особливості зміни величини E реакційного середовища у разі здійснення процесу в кавітаційних полях свідчать про збільшення швидкості окиснення

органічних сполук саме через збільшення інтенсивності їх деструкції як окисної, так і кавітаційної.

4. Збільшення потужності УЗ-випромінювача приводить до зменшення питомої енергії на розклад натрію гіпохлориту: за потужності 8 і 12,5 Вт ця величина дорівнює 1534 і 1106 кДж/моль відповідно.

5. Під дією УЗ-випромінювань, які збуджують кавітаційні явища, відбувається деструкція сполук ароматичного і аліфатичного ряду, а також практично повне витрачання натрію гіпохлориту.

6. Порядок реакції взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками, що наближається до 1, а також значення енергії активації – не більше 55 кДж/моль, підтверджують радикальний характер цього процесу.

7. Зі збільшенням як температури, так і потужності УЗ-випромінювання значення температурного коефіцієнта швидкості реакції зменшуються, що свідчить про зміщення процесу в дифузійну область, тобто процес взаємодії у кавітаційних полях можна розглядати як квазігетерогенний.

8. Здійснення процесу в адіабатичних умовах дає змогу істотно зменшити питомі витрати енергії на розклад натрію гіпохлориту під час його взаємодії з органічними сполуками: за початкової температури 20 °С і потужності УЗ-випромінювання 8; 10,2 і 12,5 Вт питома витрата енергії дорівнює 259, 220 і 180 кДж/моль відповідно.

РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ГІПОХЛОРИТНИХ РІДКИХ ВІДХОДІВ ТА УЗАГАЛЬНЕНИЙ ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНИЙ АНАЛІЗ

У розділах 3 і 4 наведено результати експериментальних досліджень процесів знешкодження гіпохлоритних рідких відходів у кавітаційних полях вод двома методами: безреагентним розкладом натрію гіпохлориту та реагентним відновленням NaClO із використанням органічних стічних вод. Було показано, що швидкість витрачання натрію гіпохлориту запропонованими методами значно перевищує швидкість його термічного розкладу, який зараз застосовують для знешкодження гіпохлоритних рідких відходів у промисловості, що дає змогу істотно скоротити тривалість цього процесу. Тому отримані результати та запропоновані технічні рішення стали підґрунтям для розроблення відповідних технологічних процесів знешкодження гіпохлоритних відходів.

5.1. Технологічна схема безреагентного знешкодження гіпохлоритних рідких відходів у кавітаційних полях

Принципова технологічна схема безреагентного знешкодження гіпохлоритних рідких відходів наведена на рис. 5.1.

Рідкі відходи з концентрацією NaClO 30-40 г/дм³ з цеху виробництва натрію гіпохлориту надходять в ємкість-усереднювач 1, де вони усереднюються за складом, що необхідно для забезпечення стабільного перебігу технологічного процесу їх знешкодження. З ємкості 1 насосом 2 гіпохлоритні рідкі відходи міжтрубним простір теплообмінника 3 подають у кавітатор 4. У теплообміннику 3 гіпохлоритні відходи нагріваються за рахунок теплоти потоку, який надходить з кавітатора 4, до температури 35-40 °С. Підвищення температури середовища сприяє як збудженню кавітаційних явищ у ньому, так і пришвидшенню реакції

розкладу натрію гіпохлориту.

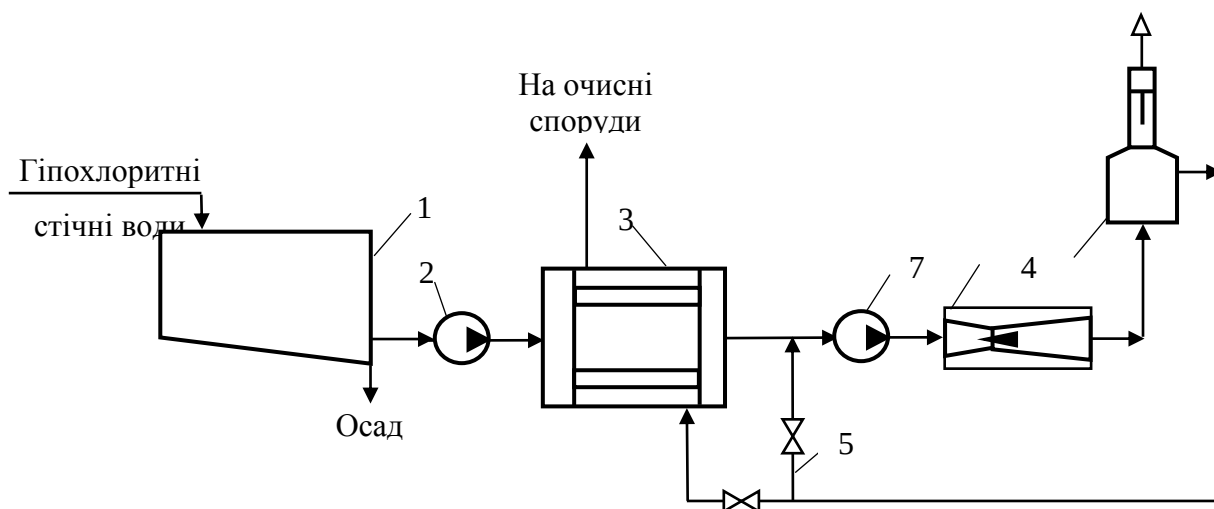


Рис. 5.1. Принципова технологічна схема безреагентного знешкодження гіпохлоритних рідких відходів :

1 – ємкість-усереднювач; 2, 7 – насоси; 3 – теплообмінник;
4 – кавітатор; 5 – байпас; 6 – дегазатор

У кавітаторі 4 внаслідок виникнення кавітації та супутніх їй явищ, зокрема акустичних, відбувається інтенсивний розклад натрію гіпохлориту. Оскільки рідкі відходи мають лужний характер, то розклад відбувається за кисневим механізмом, тобто з виділенням кисню. У разі недостатнього ступеня розкладу натрію гіпохлориту в кавітаторі, концентрацію якого контролюють потенціометрично, необхідно збільшувати тривалість кавітаційного оброблення рідких відходів. Це забезпечують циркуляцію частини розчину через кавітатор 4 за допомогою байпасу 5. Але у кавітаторі 4 утворюється парогазова фаза, яка складається з пари води – продукту сонолізу води, і кисню – продукту розкладу натрію гіпохлориту. Наявність парогазової фази у потоці рідини на виході з кавітатора негативно впливає на перебіг подальших процесів. По-перше, наявність кисню за підвищеної температури може спричиняти інтенсивну корозію обладнання. По-друге, парогазова фаза, як правило, негативно впливає на перебіг кавітації. Якщо концентрація парогазових бульбашок є незначною, а розміри – мізерні, то це сприяє виникненню кавітації. Однак внаслідок інтенсивної кавітації

спостерігається значне виділення газів. Надмірний вміст газів у водному середовищі, як відомо, може навіть унеможливити виникнення кавітації. Тому на виході з кавітатора встановлено дегазатор 6, в якому парогазова фаза сепарується з рідиннофазного середовища. Дегазатор 6 споряджений клапаном, що спрацьовує тільки у тому разі, якщо у верхній частині сепараційного простору накопичується певний об'єм парогазової суміші. Це дає змогу зменшити втрати напору в системі. Практично дегазовані, частково знешкоджені відходи за необхідності повертають на кавітаційне оброблення.

Втрати тиску в системі компенсують за допомогою насосу 7, яким створюють необхідний тиск (0,7-0,8 МПа) на вході у кавітатор 4.

Знешкоджені рідкі відходи, температура яких зростає у кавітаторі, подають у трубний простір теплообмінника 3. У теплообміннику 3 нагріваються відходи, які надходять на розклад у кавітаторі 4. Після охолодження знешкоджені відходи подають на очисні споруди, де вони змішуються з іншими стічними водами. Скидання знешкоджених відходів виробництва натрію гіпохлориту безпосередньо у природні водойми не допускається, оскільки вміст іонів Хлору після розкладу натрію гіпохлориту в них може сягати 19 г/дм^3 за максимально допустимого – 350 мг/дм^3 .

5.2. Технологічна схема знешкодження гіпохлоритних рідких відходів за допомогою органовмісних стічних вод у кавітаційних полях

Принципова технологічна схема реагентного знешкодження гіпохлоритних рідких відходів зі застосуванням органовмісних стічних вод, що містять сполуки олефінового ряду та утворюються на суміжному підприємстві, наведена на рис. 5.2. Ця схема дає змогу здійснювати одночасне взаємне знешкодження середовищ, що утворюються на суміжних підприємствах або виробничих ділянках, і характеризуються антагоністичними властивостями, зокрема, окисними (гіпохлорині рідкі відходи) і відновними (органовмісні стічні води).

Органовмісні стічні води з олефінового заводу та гіпохлоритні рідкі відходи з цеху каустичної соди і хлору надходять у відповідні ємкості-усереднювачі 1 і 4, де їх склад усереднюють з метою забезпечення перебігу стаціонарного технологічного процесу. З ємкостей 1 і 4 насосами відповідно 2 і 5 олефінові та гіпохлоритні рідкі відходи подають у закриту ємність з мішалкою 6, що необхідно для уникнення втрат напору потоків, де вони інтенсивно й рівномірно змішуються. У разі, якщо органовмісні стічні води є висококонцентрованими, то їх витрата, необхідна для знешкодження гіпохлоритних рідких відходів, зменшуватиметься – відповідно буде зменшуватись об'ємне співвідношення між ними. Тому в цьому випадку обидва потоки доцільно змішувати безпосередньо у трубопроводі, спорядженому турбулізуювальними вставками.

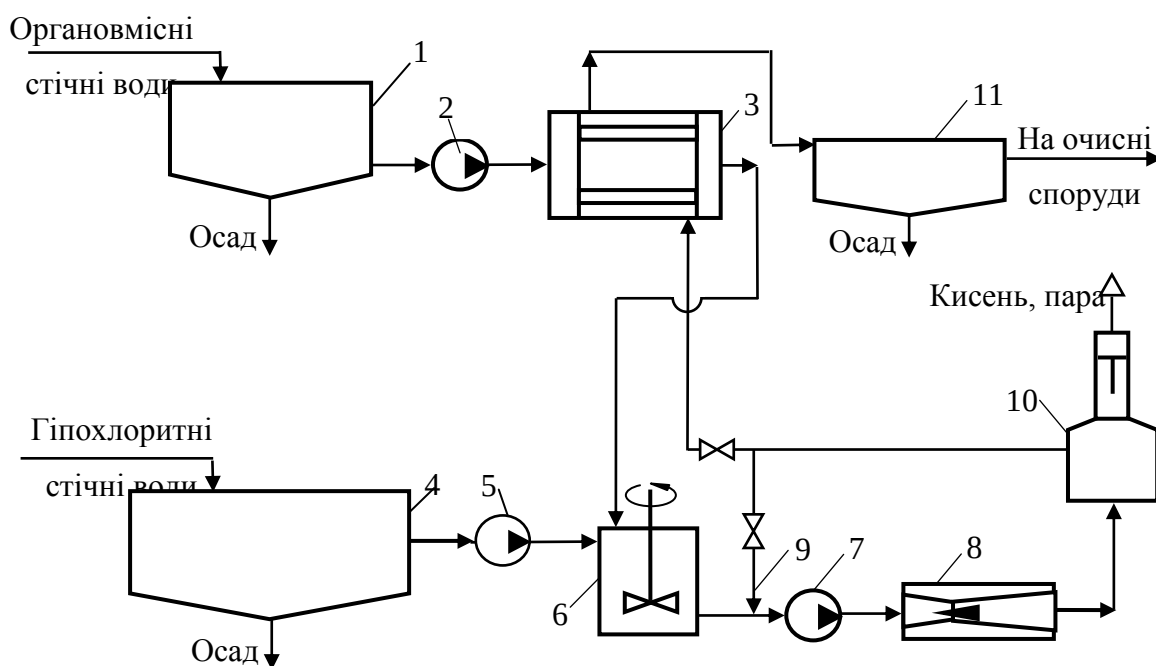


Рис. 5.2. Принципова технологічна схема знешкодження гіпохлоритних рідких відходів органовмісними стічними водами (варіант І):

- 1, 4 – ємкості-усереднювачі; 2, 5, 7 – насоси; 3 – теплообмінник;
6 – ємкість з мішалкою; 8 – кавітатор; 9 – байпас; 10 – дегазатор;
11 – контактний резервуар

Олефінові стоки попередньо проходять через теплообмінник 3, де вони нагріваються за рахунок теплоти реакційного потоку, що надходить з кавітатора 7. Підвищення температури сприяє як виникненню явища кавітації, так і

пришвидженню хімічних процесів – відновленню натрію гіпохлориту органічними сполуками олефінового ряду. Попередньо необхідно підігрівати саме органовмісні стічні води, а не гіпохлоритні. В іншому разі натрію гіпохлорит може завчасно розкладатись з утворенням атомарного Оксигену, який швидко молекуляризується і не встигне провзаємодіяти з органічними сполуками. При цьому втратиться окисний ресурс середовища, а повнота окиснення органічних сполук зменшиться, що дещо нівелюватиме ефект взаємного знешкодження зазначених стічних вод.

Утворена в ємкості 6 реакційна суміш насосом 7 під необхідним тиском (0,7-0,8 МПа) надходить у гідродинамічний кавітатор струменевого типу 8, де завдяки виникненню явища кавітації відбувається інтенсивне відновлення натрію гіпохлоритом органічними сполуками. Для регулювання тривалості кавітаційного оброблення реакційної суміші передбачено байпас 9. Необхідну для знешкодження відходів кратність циркуляції контролюють за концентрацією натрію гіпохлориту потенціометрично.

Парогазова суміш, що утворюється внаслідок як кавітації, так і відновлення натрію гіпохлориту органічними сполуками, містить головно водяну пару, кисень і CO_2 . Цю парогазову суміш відділяють від рідинного потоку, який повертають на повторне кавітаційне оброблення, у дегазаторі 10. Після досягнення у реакційній суміші заданого ступеня розкладу натрію гіпохлориту водне середовище через міжтрубний простір теплообмінника 3 спрямовують у контактний резервуар 11, де закінчується відновлення натрію гіпохлориту органічними сполуками. Потім очищені змішані стічні води подають на очисні споруди, де вони розводяться іншими, зокрема комунальними, стічними водами. Як і у разі безреагентного знешкодження очищені гіпохлоритні рідкі відходи скидати безпосередньо у природні водойми не можна через надмірний вміст іону Хлору.

Другим варіантом знешкодження гіпохлоритних рідких відходів із використанням органовмісних стічних вод, що містять сполуки олефінового ряду, є двостадійний кавітаційний процес. Відповідну технологічну схему наведено на рис. 5.3.

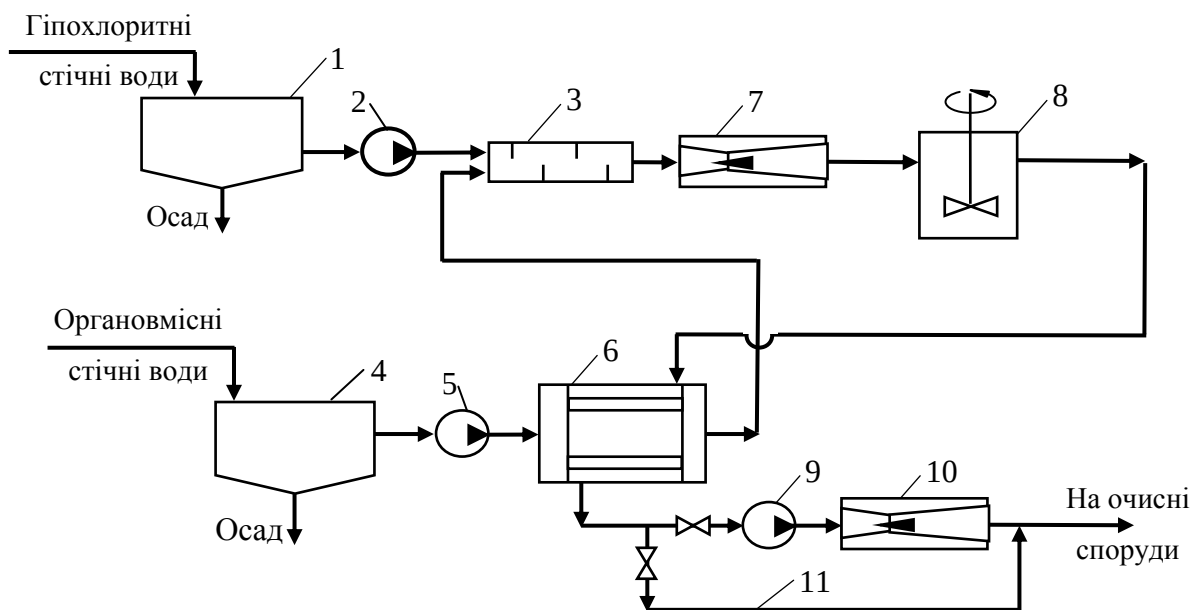


Рис. 5.3. Принципова технологічна схема знешкодження гіпохлоритних рідких відходів органовмісними стічними водами (варіант II):

1, 4 – ємкості-усереднювачі; 2, 5, 9 – насоси; 3 – змішувач;

6 – теплообмінник; 7, 10 – кавітатори; 8 – ємкість з мішалкою (реактор);

11 – байпас

Розроблення цього варіанту зумовлене тим, що концентрація органічних сполук у стічних водах може коливатись у доволі широкому діапазоні – від 3400 до 6500 мг/дм³. Тому для забезпечення повноти відновлення натрію гіпохлориту необхідно регулювати витрати байпасного і головного потоку залежно від вмісту органічних сполук у відповідних стічних водах. Це, очевидно, ускладнює реалізацію технологічного процесу. У разі істотного коливання вмісту органічних сполук у стічних водах доцільно застосовувати двоступеневе кавітаційне оброблення суміші стічних вод. Перша стадія є такою самою, як і у першому варіанті. Після змішування обох рідко фазних середовищ у змішувачі утворена суміш надходить у кавітатор першого ступеня 7. Перед змішуванням органовмісні стічні води підігрівають у теплообміннику 6. У кавітаторі першого ступеня 7 утворюється парогазова суміш, до складу якої входить кисень, який утворився внаслідок розкладу натрію гіпохлориту і не повністю витратився на окиснення

органічних сполук. Хоча його окисна здатність є істотно меншою, ніж атомарного Оксигену, але він може частково окиснювати органічні сполуки або їх фрагменти, що утворились у кавітаційних полях. Тому для повнішого використання Оксигену реакційне середовище подають у герметичну ємкість з мішалкою 8, де внаслідок інтенсивного перемішування забезпечується дуже велика площа контакту газової та рідкої фаз – як наслідок, зростає швидкість процесу окиснення. Отже, за сутністю процесів, що відбуваються у ємкості 8, вона належить до реакторів. У цій ємкості за підвищеного тиску відбувається конденсація водяної пари, що призводить до збільшення температури середовища. Теплоту реакційного середовища (суміш рідких відходів і стічних вод) використовують для підігрівання у теплообміннику 6 органовмісних стічних вод, що надходять у змішувач 3.

У разі, якщо ступені перетворення натрію гіпохлориту та органічних сполук, які досягнуто у кавітаторі першого ступеня 7 й у реакторі 8, відповідають наперед визначеним нормативним показникам, знешкоджені відходи байпасом 11 подають на очисні споруди. Повноту перетворення натрію гіпохлориту та органічних сполук контролюють аналітично, а також за величиною Е середовища.

Якщо на виході з ємкості-реактора 8 концентрація хоча б одного забруднювача перевищує нормативні показники (це передусім стосується органічних сполук, які є стійкішими до розкладу) то змішані частково знешкоджені стічні води насосом 9 подають у кавітатор другого ступеня 10. оскільки концентрація речовин-забруднювачів у таких водах є значно нижчою, ніж у початкових стоках, то інтенсивність кавітаційного поля може бути нижчою. Тому тиск на вході у кавітатор може бути дещо нижчим – 0,6 МПа.

5.3. Опис гідродинамічного кавітатора струменевого типу

Розклад натрію гіпохлориту відбувається в інтенсивних кавітаційних полях й супроводжується виділенням кисню, утворенням чисельних неорганічних та органічних радикалів. Тобто під час розкладання натрію гіпохлориту виникає середовище з високою корозійною активністю. Попередньо проведеними

дослідженнями було встановлено, що у кавітаторі класичної конструкції з конусом як кавітувальним елементом, відбувається інтенсивна ерозія, яка індукує електрохімічну корозію. Тому необхідно було оптимізувати конструкцію кавітатора з метою зменшення, а то й уникнення ерозії кавітувальних елементів. На підставі аналізу кінофотограм областей формування кавітації дійшли висновку, що оптимальним є таке взаємне розташування кавітувальних елементів – сопел – за якого область кавітації виникає на деякій відстані від них внаслідок зіткнення струменів рідини під кутом $80-110^{\circ}$. Одночасно з формуванням області кавітації виникає спрямований в напрямку від кавітувальних елементів потік. Це своєю чергою сприяє створенню розвиненої області кавітації – тому час перебування речовин-забруднювачів у цій області, а, отже, і ступінь їх перетворення зростають.

Принципову конструкцію гідродинамічного кавітатора струменевого типу, розроблену під час досліджень, наведено на рис. 5.4.

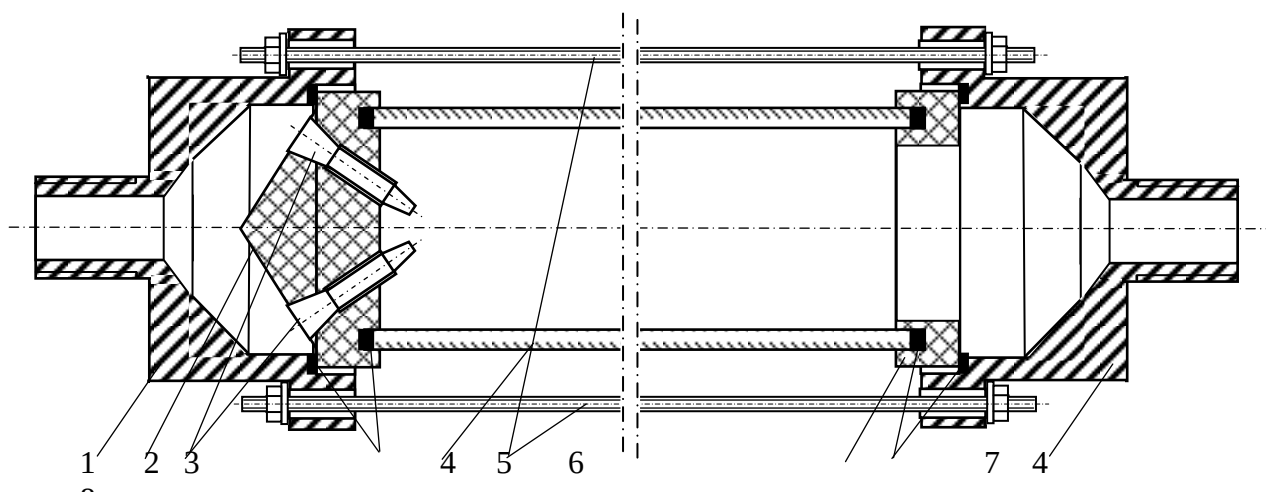


Рис. 5.4. Принципова схема гідродинамічного кавітатора струменевого типу:

- 1, 8 – обойми; 2, 7 – фторопластові вставки; 3 – сопла; 4 – прокладки;
5 – кварцова трубка (корпус); 6 – шпильки

Кавітатор складається з двох обойм 1 і 8, в які вмонтовано вставки 2 і 7, корпуса 5 та профільованих сопел 3. Обойми 1 і 8 споряджені штуцерами з різьбою для під'єднання ліній підведення рідини до кавітатора та її відведення. Внутрішній об'єм вставок 1 і 8 є профільованим для зменшення гідравлічного

опору рідині. У змінній вставці 2 виконано отвори під однаковим кутом щодо осі, в які вставляють сопла 3. У кожній із змінних вставок 2 отвори розміщені під різними кутами. Корпус 5 виготовлений із кварцового скла для зручності спостереження за формуванням та розвитком області кавітації. Монтують кавітатор за допомогою шпильок 6, а герметизують з використанням комплекту прокладок 4.

5.4. Узагальнений техніко-економічний аналіз запропонованого технологічного процесу кавітаційного знешкодження гіпохлоритних рідких відходів

Економічний ефект за першим варіантом розробленого технологічного процесу знешкодження гіпохлоритних рідких відходів досягається за рахунок двох основних статей витрат: по-перше, зменшення питомих витрат енергії на розклад натрію гіпохлориту; по-друге, зменшення фінансових витрат на придбання каталізаторів розкладу натрію гіпохлориту, які використовують у традиційній технології термічного каталітичного знешкодження.

Витрати теплової енергії на каталітичний розклад натрію гіпохлориту за традиційною технологією, реалізованою у цеху нейтралізації і очищення промислових стічних вод ВАТ «Карпатнафтохім» м. Калуш Івано-Франківської обл., відповідно до технологічного регламенту, дорівнюють $523,35 \text{ ГДж/тис.м}^3$, тобто $5,23 \cdot 10^5 \text{ кДж/м}^3$.

Річна витрата теплової енергії на розклад натрію гіпохлориту в стічних водах у виробничих умовах дорівнює

$$5,23 \cdot 10^5 \text{ кДж/м}^3 \times 200 \text{ м}^3/\text{добу} \times 330 = 3,45 \cdot 10^{13} \text{ Дж/рік},$$

або $8,23 \cdot 10^3 \text{ Гкал/рік};$

де 330 – календарний фонд робочого часу діяльності цеху каустичної соди і хлору, діб.

Вартість теплової енергії, за її середнього значення (дані станом на грудень 2014 р.) 1056 грн./Гкал , дорівнює

$$8,23 \cdot 10^3 \text{ Гкал/рік} \times 1056 \text{ грн./Гкал} = 8690880 \text{ грн./рік.}$$

Питома витрата енергії (у вигляді електричної, необхідної для живлення електродвигунів насосів) на кавітаційний розклад натрію гіпохлориту в адіабатичному режимі, за результатами експериментальних досліджень (розд. 3), дорівнює 166 кДж/дм^3 , тобто $1,66 \cdot 10^5 \text{ кДж/м}^3$. Річна витрата електроенергії становить

$$1,66 \cdot 10^5 \text{ кДж/м}^3 \times 200 \text{ м}^3/\text{добу} \times 330 = 1,095 \cdot 10^{13} \text{ Дж/рік,}$$

або $3,066 \cdot 10^6 \text{ кВт} \cdot \text{год./рік.}$

Відповідно, річна вартість електричної енергії (за тарифу $1,08 \text{ грн./кВт} \cdot \text{год.}$) дорівнює

$$3,066 \cdot 10^6 \text{ кВт} \cdot \text{год./рік} \times 1,08 \text{ грн./кВт} \cdot \text{год.} = 3311280 \text{ грн./рік.}$$

Якщо прийняти, що внаслідок втрати теплоти у доквілля витрата енергії зросте навіть удвічі, то зменшення вартості енергоносіїв на кавітаційний розклад натрію гіпохлориту, порівняно із каталітично-термічним (базовим)) дорівнюватиме

$$8690880 - 2 \cdot 3311280 = 2068320 \text{ грн./рік.}$$

Відповідно до технологічного регламенту цеху очищення стічних вод ЗАТ «Карпатнафтохім», витрати каталізаторів для розкладу натрію гіпохлориту становлять: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 4111,14 і $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 5142,39 кг/рік. Вартість технічних продуктів станом на 10.10.2014 р. дорівнювала: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 32 і $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 43 грн./кг.

Відповідно вартість каталізаторів термічного розкладу натрію гіпохлориту дорівнює:

$$- \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 4111,14 \times 32 = 131556 \text{ грн./рік;}$$

$$- \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 5142,39 \times 43 = 221122 \text{ грн./рік.}$$

Всього вартість каталізаторів дорівнює

$$131556 + 221122 = 352678 \text{ грн./рік.}$$

Сумарні витрати на теплову енергію та придбання каталізаторів

$$8690880 + 352678 = 9043558 \text{ грн./рік.}$$

Разом річна економічна ефективність лише від впровадження запропонованих технологічних рішень дорівнюватиме

$$9043558 - 2 \times 3311280 = 2420998 \text{ грн./рік.}$$

Порівняльна таблиця витрат за енергією та реагентами на розклад натрію гіпохлориту за каталітичним (базовим) і кавітаційним методами наведена у табл. 5.1.

Таблиця 5.1. Витрати енергії та реагентів на знешкодження гіпохлоритних рідких відходів за каталітичним (базовим) і кавітаційним розкладом

№ з/п	Стаття	Витрата на 1 м ³ СВ	Витрата на рік	Вартість за од.	Вартість, грн./рік
Каталітичний розклад					
1	Теплова енергія	5,23·10 ⁵ кДж	3,45·10 ¹³ Дж 8,23·10 ³ Гкал	1056 грн./Гкал	8690880
2	Каталізатори: CuSO ₄ ·5H ₂ O NiSO ₄ ·7H ₂ O	62,290 кг 77,915 кг	4111,14 кг 5142,39 кг	32 грн./кг 43 грн./кг	131556 221122
	Разом за п.п. 1 і 2				9043558
Кавітаційна технологія					
3	Електроенергія	1,66·10 ⁵ кДж	3,066·10 ⁶ кВт·год	1,08 грн./кВт·год	3311280*
	Різниця (1+2) - 3				2420998

* Без урахування втрат у доквілля, приймаємо коефіцієнт втрат у доквілля, що дорівнює 2.

Розрахований економічний ефект є прямим, тобто досягається лише у разі знешкодження гіпохлоритних рідких відходів. Але одночасно, як показано вище, разом з гіпохлоритними стоками можна знешкоджувати значні об'єми організовмісних стічних вод, що утворюються на суміжному виробництві. Відтак зменшиться навантаження на споруди біологічного очищення, оскільки організовмісні стічні води характеризуються дуже порівняно низьким значенням біологічного споживання кисню – всього приблизно 50 % від величини ХСК. Отже, попереднє кавітаційне очищення організовмісних стічних вод дасть змогу ефективніше переробляти органічні сполуки від час біологічних процесів, забезпечить вищий ступінь очищення стічних вод як промислових, так і

побутових, що надходять на очисні споруди. Своєю чергою, це спричинить зменшення природних водойм, зокрема, ріки Лімниця, куди скидають очищені в біологічних спорудах стічні води.

5.5. Висновки до розділу

1. Розроблені технологічні схеми, що ґрунтуються на методах безреагентного та реагентного очищення, здатні функціонувати у гнучкому режимі й забезпечують глибоке знешкодження гіпохлоритних рідких відходів.

2. Запропонована технологічна схема реагентного знешкодження гіпохлоритних рідких відходів дає змогу одночасно знешкоджувати й частину органічних стічних вод, що утворюються в суміжному технологічному процесі. Цим досягається зменшення витрат на очищення органічних стічних вод й хімічне навантаження на очисні споруди.

3. Запропоновані способи й розроблені відповідні технологічні схеми дають змогу істотно зменшити енергетичні й матеріальні витрати та досягнути значного економічного ефекту.

ВИСНОВКИ

Унаслідок виконання дисертаційної роботи вирішено важливе науково-технічне завдання, яке полягає у розробленні енерго- та ресурсоощадної технології знешкодження рідких відходів виробництва натрію гіпохлориту.

1. Недоліки існуючих способів знешкодження рідких відходів, що утворюються у технології натрію гіпохлориту, магнію та хлору тощо, можна усунути здійсненням процесів, які можуть бути реалізовані як безреагентні або реагентні із застосуванням стічних вод суміжних виробництв, у кавітаційних полях.

2. Розклад натрію гіпохлориту в кавітаційних полях відбувається з утворенням проміжних сполук, що володіють окисними властивостями, за радикальним механізмом.

3. Збільшення потужності ультразвукових випромінювань та температури приводять до збільшення значення константи швидкості реакції, яка в ізотермічних умовах здійснення процесу щонайменше вп'ятеро більша, ніж у разі термічного каталітичного розкладу NaClO ; при цьому тривалість і питомі енерговитрати на здійснення розклад натрію гіпохлориту в кавітаційних полях є істотно меншими, ніж каталітичного.

4. Здійснення процесу за умов, що наближаються до адіабатичних, дає змогу ефективніше використовувати енергію ультразвукових випромінювань за рахунок збільшення температури реакційного середовища, внаслідок чого витрата енергії на розклад NaClO зменшується не менше, ніж на 14 %.

5. Застосування гідродинамічного кавітатора дає змогу зменшити, порівняно із каталітичним процесом, енерговитрати на розклад натрію гіпохлориту вдвічі за ізотермічних умов і у 3,7 рази за адіабатичних.

6. Взаємодія натрію гіпохлориту з органічними сполуками органовмісних стічних вод у кавітаційних полях відбувається через стадії окисної та кавітаційної деструкції органічних сполук, а також через утворення проміжних органічних сполук з окисними властивостями.

7 Використання органовмісних стічних вод для знешкодження натрію гіпохлориту забезпечує збільшення константи швидкості перетворення NaClO на

порядок, порівняно із каталітичним розкладом; відповідно питомі енерговитрати на розклад NaClO є меншими щонайменше вдвічі (за 20°C) за ізотермічних умов і майже в 12 разів за адіабатичних.

8. Порядок реакції взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками, що наближається до 1, а також значення енергії активації – не більше 55 кДж/моль, свідчать про радикальний характер цього процесу.

9. Розроблені на підставі виконаних досліджень розкладу натрію гіпохлориту в кавітаційних полях три варіанти технологічного процесу знешкодження гіпохлоритних рідких відходів дають змогу забезпечити очищення вказаних середовищ до нормативних показників.

10. Виконані узагальнені техніко-економічні розрахунки процесу знешкодження гіпохлоритних рідких відходів свідчать про високу ефективність розробленої кавітаційної технології: річний економічний ефект є не меншим, ніж 2 млн. грн. (за витрати відходів 200 м^3 на добу за концентрації NaClO близько 40 г/дм^3).

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Знак, З.О. Інтенсифікація термічного розкладу натрію та кальцію гіпохлоритів [Текст] / З.О. Знак, Н.М. Гнатишин // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2010. – № 6/6 (48). – С. 40–43.
2. Знак, З.О. Дослідження процесу очищення стоків ВАТ «КАРПАТНАФТОХІМ» розчинами натрію гіпохлориту потенціометричним методом [Текст] / З.О. Знак, Н.М., Гнатишин // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – № 726. – С. 20-24.
3. Знак, З.О. Інтенсифікація очищення стоків ВАТ «Карпатнафтохім» розчинами натрію гіпохлориту в кавітаційних полях [Текст] / З.О. Знак, Н.М., Гнатишин // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 12-16.
4. Знак, З.О. Дослідження взаємодії натрію гіпохлориту з олефінами у кавітаційних полях [Текст] / З.О. Знак, Н.М., Гнатишин // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – Т.2, – № 6(74). – С. 49-54.
5. Гнатишин, Н.М. Інтенсифікація процесу знешкодження гіпохлоритних рідких відходів сполуками олефінового ряду в кавітаційних полях [Текст] / Н.М. Гнатишин, З.О. Знак // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2015. – Вип. 25.3. – С. 96-100.
6. Яворський, В.Т. Безреагентне очищення стічних вод від натрію гіпохлориту у кавітаційних полях [Текст] / В.Т. Яворський, Н.М. Гнатишин, З.О. Знак // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2015. – № 1. – С. 42– 48.
7. Гнатишин, Н.М. Знешкодження гіпохлоритних рідких відходів у кавітаційних полях за адіабатичних умов [Текст] / Н.М. Гнатишин // Science and Education a New Dimension. Natural and Technical Sciences, – 2015. III(6), – № 54. – С. 55-59.
8. Спосіб очищення стічних вод від гіпохлоритів [Текст] : пат. 98271 Україна. МПК C02F101/12, C02F103/00 / Яворський, В.Т., Знак, З.О., Гнатишин, Н.М., Зінь, О.І., Оленич, Р.Р.; заявник і патентотримач Національний університет «Львівська політехніка». – u201411526; заявл. 23.10.2014; опубл. 27.04.2015. Бюл. № 8. – 4 с.

9. Розроблення технологій очищення стічних вод від натрію гіпохлориту на ЗАТ «Лукор» [Текст]. З.О. Знак, Н.М. Гнатишин // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій: тези доповідей Міжнар. наук.-техн. конф. (27-28 травня 2010 р.) – Харків: НТУ «ХП», 2010. –2010. –С. 289-291.
10. Інтенсифікація процесів знешкодження натрію та кальцію гіпохлоритів [Текст]. З.О. Знак, Н.М. Гнатишин // КАЗАНТИП-ЭКО-2011. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения: сборник трудов XIX Междунар. научн.-практ. конф. 6-10 июня 2011 г., г. Щелкино, АР Крым: в 3 т. Т.3 / УкрГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: <НТМТ> – 2011. –С.296-298.
11. Комплексне очищення гіпохлоритних та органомісних токів ЗАТ «ЛУКОР» [Текст]. З.О. Знак, Н.М. Гнатишин // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: Тези доповідей XIX Міжнар. наук-практ. конф., Ч.ІІІ (01-03 червня 2011р., Харків) –Харків, НТУ «ХП». –С.218.
12. Комплексна технологія очищення стічних вод електрохімічних виробництв та органічного синтезу [Текст]. З.О. Знак, Н.М. Гнатишин // Міжнар. наук-практ. конф. «Вода і довкілля», Україна, Київ, 8-11 листопада. – Київ. ТОВ «Міжнародний виставковий центр», –2011. –С. 239.
13. Інтенсифікація знешкодження відхідних розчинів гіпохлориту в полі дії акустичних випромінювань [Текст]. З.О. Знак, Н.М. Гнатишин // X Міжнар. НТК «Фізичні процеси та поля технічних і біологічних об'єктів»: Матеріали конференції. –Кременчук: КрНУ ім. Михайла Остроградського. Кременчук, 4-6 листопада. –2011. –С.126-127.
14. Енергоресурсозберігаюча технологія очищення стічних вод на ВАТ «КАРПАТНАФТОХІМ» [Текст]. З.О. Знак, Н.М. Гнатишин // III науково-практична конференція з міжнародною участю «Вода в харчовій промисловості»: Збірник матер. III наук.-практ. конф. – Одеса: ОНАХТ, 2012. – С.138-139.

15. Розроблення технологічних засад комплексного очищення стічних вод на ВАТ «Карпатнафтохім» [Текст]. З.О. Знак, Н.М. Гнатишин// Ресурси природних вод Карпатського регіону /Проблеми охорони та раціонального використання: Матеріали XI Міжнар. наук.–практ. конф.: збірник наукових статей. – Львів, 23-24 травня, 2012 р. –Львів: ЛьДЦНП, – 2012. –С. 105-106.
16. Ресурсосберегающая технология комплексной очистки сточных вод на ЗАО «Карпатнафтохим» Ресурсосбережение в химической технологии [Текст]. Гнатишин Н.М.,Знак З.О. // Сборн. трудов междунар. Конф. –Санкт-Петербург, 30-31 мая 2012 г. – Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), – 2012. –С.26.
17. Використання гіпохлоритних стічних вод в технології знешкодження стоків олеолефінового заводу ВАТ «Карпатнафтохім» [Текст]. Гнатишин Н.М., Знак З.О., Зінь О.І. // Ресурси природних вод Карпатського регіону /Проблеми охорони та раціонального використання/ Матер. XII Міжнар. наук.-практ. конф.: збірн. наук. статей. – Львів, 30-31 травня, 2013 р. – Львів: ЛьДЦНП, – 2013. –С. 117-118.
18. Дослідження взаємодії стоків виробництва каустичної соди і хлору та стоків олефінового заводу ЗАТ «Карпатнафтохім» [Текст]. Знак З.О., Гнатишин Н.М. // Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем: збірн. наук. праць VI Міжнар. наук.-техн. конф. (9-13 вересня 2013 р., м. Одеса) у 2 т. – Одеса: Екологія, –2013. –Т. 1, –С. 91-92.
19. Дослідження процесу окиснення органічних сполук у стічних водах олефінового заводу ВАТ «Карпатнафтохім» розчинами натрію гіпохлориту [Текст]. Гнатишин Н.М., Знак З.О., Срібний В.М., Зінь О.І. // Ресурси природних вод Карпатського регіону /Проблеми охорони та раціонального використання/ Матер. XIII Міжнар. наук.-практ. конф.: Зб. наук. статей. – Львів, 29-30 травня, 2014 р. – Львів: ЛьДЦНП, –2014. – С. 58-60.
20. Енергоощадні процеси у технологіях кондиціювання природних і стічних вод. [Текст]. Яворський В.Т., Знак З.О., Мних Р.В., Гнатишин Н.М., Винявська Г.Ф., Сухацький Ю.В. //Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні: Матер. VII Міжнар.

- наук.-практ. конф. (Львів, 2-3 квітня 2015): Зб. наук. статей, Львів: ЛьДЦНП. – С.286-288.
21. Кавітаційна технологія знешкодження концентрованих розчинів гіпохлоритів стічними водами олефінового виробництва [Текст]. Знак З.О., Гнатишин Н.М., Оленич Р.Р., Зінь О.І. // Ресурси природних вод Карпатського регіону /Проблеми охорони та раціонального використання/ Матер. XIV Міжнар. наук.-практ. конф.: Зб. Наук. статей. – Львів, 28-29 травня, 2015 р. – Львів: ЛьДЦНП, –2015. – \С. 64-66.
 22. Застосування деструктивних фізико-хімічних методів для кондиціювання природних і стічних вод [Текст]. Знак З.О., Зінь О.І., Гнатишин Н.М., Сушинська С.М. // Збірник матеріалів VII Міжнар. наук.-техн. конф. «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (присвячено 85 річниці УДХТУ). Дніпропетровськ, 30 вересня–2 жовтня 2015 р. – Дніпропетровськ. Акцент ПП. – С. 144.
 23. Горбачов, А. К. Технічна електрохімія. Ч. І. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів [Текст] : підручник / А. К. Горбачов. – Харків: ВАТ «Видавництво «Прапор», 2002. – 254 с.
 24. Кунтий, О.І. Електроліз іонних розплавів. Виробництво магнію: Навч. посібник / О.І. Кунтий, Г.І. Зозуля. – Львів: Видавництво Національного ун-ту Львівська політехніка, 2006. – 208 с.
 25. Marsden, J. O. The Chemistry of Gold Extraction / J. O. Marsden, C. I. House, ,” – Littleton: S.M.E., 2006. pp. 147-177.
 26. Котляр, Ю. А. Металлургия благородных металлов [Текст] / Ю. А. Котляр, М. А. Меретуков. – М.: АСМИ, 2002. – 466 с.
 27. Способ извлечения золота из руд на месте их залегания [Текст] : пат. Рос. Федерации 2246002; МПК ** /Шустов А. Н., Седов Н. П. ; заявитель и патентообладатель ООО "Геоприд". – 2003126716/03 ; заявл. 02.09.2003 ; опубл. 10.02.2005.

28. Morteza Baghalha. Leaching of an oxide gold ore with chloride/hypochlorite solutions [Текст] / Morteza Baghalha // International J. Mineral Processng. – 2007. – № 82. – с. 178–186.
29. Способ извлечения металлов из металлсодержащего минерального сырья [Текст] : пат. Рос. Федерации № 2476610 ; МПК ** / Фомин А. М., Хадарцев О. М., Тюремнов А. В. ; заявитель и патентообладатель ООО "Научно-внедренческое предприятие "Флюидные Технологии и Экология". – номер заявки ; заявл. 28.12.2010 ; опубл. 27.02.2013. , Бюл. № **. – * с.
30. Комплексная химическая переработка древесины [Текст] : учебн. для вузов / И. Н. Ковернинский, В. И. Комаров, С. И. Третьяков и др.; под ред. И.Н. Ковернинского. – Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2002. – 347 с.
31. Інструкція із застосування гіпохлориду натрію для знезараження води в системах централізованого питного водопостачання та водовідведення [Електронний ресурс] : – Завт. Мінжитлокомунгоспом України 18.05.2007. – Режим доступу : /www/ <http://waste.ua/law/nakaz180507-18.html>.
32. Иткин, Г. Е. Проблемы химической безопасности обеззараживания питьевых вод и возможность их практического разрешения [Текст] / Г. Е. Иткин, Д. Э. Чиркст, Т. Е. Литвинова // Водоснабжение и канализация. – 2013. – № 7-8. – С. 40–52.
33. Ching-Shan, Hsu. Evaluation of disinfection efficiency between sodium hypochlorite and chlorine dioxide on spa water [Текст] / Ching-Shan Hsu, Wei-Ze Huang and Hsin-Yi Wang // Sustain. Environ. Res. – 2011. – № 21(6) – P. 347-351.
34. Frank, A. Miller. Disinfection with Liquid Sodium Hypochlorite: Principles, Methods, and Lessons Learned [Текст] / Frank A. Miller. // Florida Water Resources Journal. – 2012 , April. – P. 4–8.
35. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод [Текст] : підручн. / А. К. Запольський, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін та ін. ; – К.: Лібра, 2000. – 552 с.

36. Шаляпин, С. Н. Сравнение различных методов обеззараживания сточных вод [Текст] / С. Н. Шаляпин, Ю. И. Штонда, Т. С. Шаляпина // Водоснабжение и водоотведение. – 2013, – №3/13. – С. 20 – 25.
37. Blume, U. Improving chlorine disinfection of wastewater by ultrasound application [Текст] / U. Blume // Water Science & Technology. – 2005. – V.52. – P. 139-144
38. Onder, A. Effect of ultrasonic pretreatment on chlorine dioxide disinfection efficiency [Текст] / A. Onder, S. Serdar, I. Burcu // [Ultrasonics Sonochemistry](#). – 2011. – [V.18, – Issue 2](#). – P. 683–688.
39. Duckhouse, H. The effect of sonication on microbial disinfection using hypochlorite [Текст] / H. Duckhouse, T. J. Mason, S. S. Phull, J. P. Lorimer // Ultrasonics Sonochemistry. – 2004. – № 11. – P. 173–176.
40. Николаев, А. Я. Биологическая химия [Текст] / А. Я. Николаев – М.: Медицинское Информ. Агентство. – 2004. – 566 с.
41. Чувасова, Н. А. Окисні методи руйнування МТБЕ [Текст] / Н. А. Чувасова // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 3, – С. 205–208.
42. PISKIN & TÜRKÜN Stability of various sodium hypochlorite solutions. J. of Endod. v.21, n.5, p. 253-5, May 1995.
43. Sizeneva, I. P. Spontaneous Decomposition of Industrially Manufactured Sodium Hypochlorite Solutions [Текст] / Sizeneva I. P., Kondrashova N. B., Val'tsifev V. A. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2005, – V. 78, – № 4. – P. 541-545
44. White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants [Текст] / Black & Veatch Corporation. – 5-th edition. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2010. – P. 452–571.
45. Adam, L. Hypochlorous acid decomposition in the pH 5-8 region [Текст] / L. Adam, I. Fábíán, K. Suzuki, G. Gordon // Inorg. Chem., – 1992. – № 31. – P. 35343541.
46. Колесников, И. В. Автоколебания в реальных растворах гипохлорита натрия. Биологический маятник и проблема озонной дыры [Текст] / И. В. Колесников // Хим. пром. – 1991. – № 5. – С. 290–294.

47. Колесников, И. В. Устойчивость реальных растворов гипохлорита натрия [Текст] / И. В. Колесников // Хим. пром. –1991. –№ 6. – С. 361–365.
48. Maxime Richard, M. Stability of sodium hypochlorite in solution after adding sodium hydroxide [Электронный ресурс] М. Richard, P.-G. Duvernay. Режим доступа: [www/URL: http://www.antenna.ch/en/medias/Stability-of-sodium-hypochlo-rite-in-solution-after-adding-sodium-hydroxide_eng.pdf](http://www.antenna.ch/en/medias/Stability-of-sodium-hypochlo-rite-in-solution-after-adding-sodium-hydroxide_eng.pdf)/. – 29. 04. 2012 p.
49. Feng, Y. Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl⁻) with 254 nm ultraviolet light [Текст] / Y. Feng, D. W. Smith, J. R. Bolton // J. Environ. Eng. – 2007. – № 6. – P. 277–284.
50. Tilak, B.V. Electrolytic Sodium Chlorate Technology: Current Status. Chlor-alkali and Chlorate Technology [Текст] / B.V. Tilak, C.P. Chen // MacMullin Memorial Symposium : Proceedings of the Symposium (jan. 1999) H. S. Burney The Electrochemical Society/ – 1999. – 278 p.
51. Sandin, S. Homogeneous and heterogeneous decomposition of hypochlorite. A study of the oxygen evolving side reaction using mass spectrometry [Текст] / S. Sandin // KTH Chemical Science and Engineering. – 2013. – 34 p.
52. Lister M. W. Decomposition of sodium hypochlorite; the catalyzed reaction [Текст] / M.W. Lister // Canadian Journal of Chemistry. – 2011, – № 34(4). – P. 479-488.
53. Karmakar, S. R. Chemical Technology in the Pre-Treatment. Processes of Textiles Netharlends [Текст] / S.R. Karmakar. – Amsterdam:– 1999. – 498 p. – ISBN : 0-444-50060-X.
54. Church, J. A. Kinetics of the uncatalyzed and Cu(II)-catalyzed decomposition of sodium hypochlorite [Текст] / J. A. Church // Ind. Eng. Chem. Res. – 1994. – № 33. – p. 239–245.
55. Способ каталитического разложения гипохлорита [Текст] : пат. 2091296 Рос. Федерация: МПК C01B11/06, C02F1/70 / Маолиоса Карлин ; заявитель и патентообладатель Империял Кемикал Индастриз ПЛС (GB). – №93058192/25 ; заявл. 01.04.1992 ; опубл. 27.09.1997, Бюл.
56. Способ каталитического разложения гипохлорита [Текст] : пат. 2203850 Рос. Федерация: МПК C01B11/06, C02F1/72 / Голубев А.Н., Новикова М.Д.,

- Шабалин Д.А. и др. ; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Кирово-Чепецкий химический комбинат им. Б.П. Константинова". – №2001107756/12 ; заявл. 22.03.2001 ; опубл. 10.05.2003, Бюл.
57. Catalyzed hypochlorite decomposition process [Текст] : pat. 5665246 A US: МПК C01B11/06, C02F1/72 / Maoliosa Carlin; заявник і патентотримач «Imperial Chemical Industries Plc». – US 08/427,824; заявлено 26.04. 1995; опубл. 9.09. 1997.
58. King, F. Catalysis and pollution abatement: the removal of hypochlorite from waste chlorine/caustic effluent [Текст] / F. King; F.E. Hancock // Catalysis Today. – 1996. – V. 27. – № 1. – P. 203–207.
59. Shi Xiaopeng. Preparation and performance of Ni_2O_3 catalyst for the active oxygen resulted from NaClO decomposition [Текст] / Shi Xiaopeng, Mei Hua, Shen Jian // Chemical Industry and Engineering Progress. – 2009. – V. 6, – № 28. – P. 962–967.
60. Kim Kwang-Wook. Manufacture characteristics of metal oxide–hydroxides for the catalytic decomposition of a sodium hypochlorite solution [Текст] / Kim Kwang-Wook; Lee Eil-Hee; Chung Dong-Yong; Moon Jei-Kwon; Shin Hyun-Soo; Kim Jung-Sik; Shin Dong-Woo // Chemical Engineering Journal. – 2012. – V. 200–202. – P. 52–58.
61. Технологический передел для обезвреживания гипохлоритных пульп [Текст] : полезная модель. 61273 Рос. Федерация: МПК C01B11 / Погудин О.В., Шенфельд Б.Е., Кутырева О.А., Кудрявский Ю.П.; заявитель и патентообладатель ООО Научно-производственная экологическая фирма "ЭКО-технология" . – №2001107756/12 ; заявл. 22.03.2001 ; опубл. 10.05.2003.
62. Compere Process for degrading hypochlorite and sodium hypochlorite [Текст] : pat. US 4963341 A : МПК C01B11/06, C02F1/72 / Huxtable W. P., Griffith W. L., Alicia L.: заявник і патентотримач The United States of America as Represented by the Department of Energy. – №2001107756/12 ; заявл. 12.05.1989 ; опубл. 16.10.1990.

63. Способ обезвреживания и утилизации гипохлоритных растворов [Текст] : пат. 2091327 Рос. Федерация: МПК C02F1/72, C01F11/24 / Мельников Л.В., Жуланов Н.К., Кудрявский Ю.П., Агапов В.М.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Соликамский магниевый завод". – №2001107756/12 ; заявл. 31.01.1996 ; опубл. 27.09.1997, Бюл.
64. Понеделькина, И. Ю. Разложение гипохлорита натрия в водном растворе в присутствии нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидиний-1-оксила (TEMPO) как катализатора [Текст] / И. Ю. Понеделькина, Э. А. Хайбрахманова, Д. Ш. Сабиров, В. Н. Одинок // Изв. академии наук. Серия химическая. – 2012, – № 6. – С. 1164-1169.
65. Ponedel'kina, I. Yu. Decomposition of sodium hypochlorite in an aqueous solution in the presence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) nitroxyl radical as a catalyst [Текст] / I. Yu. Ponedel'kina, E. A. Khaibrakhmanova, D. Sh. Sabirov, V. N. Odinokov // Russian Chemical Bulletin. – 2012. – V. 61. – № 6. – P. 1176-1181.
66. Destruction of hypochlorite [Текст] : pat. 4404179 A US : МПК C02F1/72, C01F11/24 / S. J. Eastwood, K. S. Timms ; Imperial Chemical Industries Plc. –№ US 06/284,949 ; заявл. 20.07.1981 ; опубл. 13.09.1983.
67. Способ обезвреживания гипохлоритного раствора [Текст] : пат. 2172716 Рос. Федерация: МПК C01B11/06, C02F1/72/ Пенский А.В., Курносенко В.В., Шундилов Н.А., Ельцов Б.И.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "АВИСМА титано-магниевый комбинат". – №2000111687/12 ; заявл. 10.05.2000 ; опубл. 27.08.2001, Бюл.
68. Luke, C. A. Hypochlorite Ion Decomposition: Effects of Temperature, Ionic Strength, and Chloride Ion [Текст] / C. A. Luke, G. Gordon // Inorganic Chemistry – 1999. – V. 6. – № 38. – P. 1299-1304.
69. Wall, D. Chemical Behavior of Hypochlorite in High Ionic Strength Solutions [Электронный ресурс] / Sandia National Laboratories. – Режим доступа : /www/http://nwmp.sandia.gov/onlinedocuments/wipp/tp/tp0201.pdf
70. Modern Chlor-Alkali Technology / J. Moorhouse // «Proceedings of the 2000». International Chlorine Symposium Organised by SCI's Electrochemical Technology

- Group (London, 31 May - 2 June, 2000). – London: Chichester. MPG Books ltd. – 2001. – V. 8. – P. 26.
71. Hypochlorite destruction using urea [Текст] : pat. 4508697 A US : МПК A62D3/00; C01D3/14; C02F1/76; A62D101/47; C01D3/04 / Burrus H. O. ; E. I. Du Pont de Nemours and Company –№ US 06/518020 ; заявл. 07.28.1983; опубл. 04.02.1985.
 72. Гладикова, Л. А. Применение карбамида для очистки хлорсодержащих газов / Л. А. Гладикова, В. В. Тетерин, С. В. Кирьянов , И. Н. Бездоля . // Тексты докладов 5-й международной конференции "Сотрудничество для решения проблемі отходов" (Харьков, 2-3 апреля 2008). – Харьков. Электронный вариант материалов конференции. 2008.
 73. Способ обезвреживания гипохлоритных растворов [Текст] : пат. 2080304 Рос. Федерация: МПК C02F1/50, C02F1/58 / Логинова Е.Н.; Психа С.Б.; Логинов С.В.; Никольская В.П. ; заявитель и патентообладатель Институт новых химических проблем . – №93055534/25 ; заявл. 10.12.1993 ; опубл. 05.27.1997.
 74. Способ обезвреживания пульпы гипохлорита кальция [Текст] : пат. 2073637 Рос. Федерация: МПК C01B11/06 / Белкин А.В., Пастухова Т.Я., Овчинникова Н.Б., Язев В.Д; заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Российский научно-исследовательский и проектный институт титана и магния". – №94034403/26; заявл. 16.09.1994; опубл. 20.02.1997.
 75. Способ разрушения гипохлорита натрия в водных растворах [Текст] : пат. 2296101 Рос. Федерация: МПК C01B11/06, C02F1/70 / Рубан И. С., Ляхин Д. В., Лони́на Н. Г., Якунин Н. И.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Минерально-химическая компания "ЕвроХим". – №2005123495/15,; заявл. 25.07.2005; опубл. 27.03.2007, Бюл.
 76. Бикбулатов, И.Х. Безотходное производство хлоргидринов [Текст] / И. Х. Бикбулатов. – М.: Химия, 2000. – 167 с.
 77. Shi Xiaopeng. Jian Preparation and performance of Ni_2O_3 catalyst for the active oxygen resulted from NaClO decomposition [Текст] / Shi Xiaopeng, Mei Hua, Shen Jian // Chemical Industry and Engineering Progress. – 2009, – V.6. – № 28. – P. 962–967.

78. Pejčiča, M. Catalytic decomposition of hypochlorite ion in petrochemical plant waste water [Текст] / М. Pejčiča, N. Eichhorna, B. Sremica // *Toxicological & Environmental Chemistry*. – 1989. – V. 20-21, – № 1. – P. 459-464.
79. Кардашев, Т.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии [Текст] / Т. А. Кардашев, . – М.: Химия. – 1991. – 208 с.
80. Бугаенко Л.Т. Химия высоких энергий / Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Поллак Л.С.; М.: Химия. 1988. – 388 с.
81. Бугаенко Л.Т. Химия высоких энергий. Опыт системного анализа // *Вестник МГУ. Сер. 2. Химия*. – 2001. – Т. 42. – №3. – С. 220–230.
82. Экспериментальные методы химии высоких энергий / М.Я. Мельников, Е.Г. Багрянская, Ю.А. Вайнштейн [и др.] ; под ред. М.Я.Мельникова. – М. : Изд-во МГУ, 2009. – 824 с.
83. Федоткин И.М. Новые технологические эффекты тепломассопереноса при использовании кавитации / Федоткин И.М., А.Ф. Немчин // *Промышленная теплотехника*. – 1997. – Т. 19, №6. – С. 39-37.
84. Вітенько Т.М. Енергетичні аспекти застосування гідродинамічних кавітаційних пристроїв у технологічних процесах / Т.М. Вітенько, Н.М. Зварич, Т.В. Зарецька // *Науковий журнал Промислової гідравліки і пневматики*. – Вінниця, 2011. – №3(33). – С. 47–49.
85. Долинский А.А. Тепломассообмен и гидродинамика в парожидкостных дисперсных средах. Теплофизические основы дискретно-импульсного ввода энергии / А.А. Долинский, Г.К. Иваницкий. – К. : Наукова думка, 2008. – 381 с.
86. Blume, T. Improved wastewater disinfection by ultrasonic pre-treatment [Текст] / Т. Blume, U. Neis // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2004. – V.11. – P.333–336.
87. Основы физики и техники ультразвука: учеб. пособие для вузов / [Б.А. Агринат, М.Н. Дубровин, Н.Н. Хавский и др.]. – М.: Высшая школа, 1987. – 352 с.
88. Хмелев В.Н. Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в

- промышленности, сельском и домашнем хозяйстве / Хмелев В. Н., Леонов Г. В., Барсуков Р. В. – Бийск : Изд-во Алт. гос. техн. ун-та. – 2007. – 400 с.
89. Дрозденко О.І. Про технічні рішення по захисту п'єзокерамічного перетворювача від негативної дії акустичної кавітації // Акустичний симпозіум „Консонанс 2009”, Київ, 29 вересня – 1 жовтня 2009 / НАН України, Інститут гідромеханіки. - К. : [б.в.], 2009. – С. 158–163.
 90. Дрозденко О.І. Захист електронних трактів гідроакустичних апаратів від навантажень спричинених кавітацією // „Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития – 2009”: Междунар. научн.-практ. конф., 5-17 октября 2009 г. – Одеса, 2009. Т.2. – С. 59–60.
 91. Оборудование и технологические процессы с использованием электрогидравлического эффекта / Под ред. Гулого Г.А. – М. : Машиностроение, 1977. – 320 с.
 92. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности / Л.А. Юткин. – Л. : Машиностроение, 1986. – 253 с.
 93. Кудимов Ю.Н. Электроразрядные процессы в жидкости и кинетика экстрагирования биологически активных компонентов. Часть 1. Ударные волны и кавитация / Ю.Н. Кудимов, В.Т. Казуб, Е.В. Голов // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2002. – Т. 8, №2. – С. 253-264.
 94. Мних Р.В. Кавітаційне активування водної суспензії кальцію гідроксиду в процесах реагентного очищення стічних вод / Мних Р.В., Знак З.О., Гусяк А.М. // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – Львів : РВВ НЛТУ. – Вип. 23.4. – С. 98–105.
 95. Мних, Р.В. Кавітаційна активація малорозчинних неорганічних реагентів у технологіях очищення стічних вод (на прикладі кальцію оксиду) [Текст] : автореф. дис. ... канд.. техічн. Наук : 05.17.21 / Р.В. Мних; [Національний університет «КПІ»]. – К., 2014. – 24 с.
 96. Кнэпп Р. Кавитация. / Кнэпп Р., Дейли Дж., Хэммит Ф. - М. : Мир, 1974.– 688 с.

97. Активация твердения цементов разрядно-импульсным воздействием / Кузнецов А., Гаркави М., Мельчаева О., Нуриева Е. // Строительные материалы. – 2011, № II. – С. 30–31.
98. Рышков А.В. Разработка технологии производства быстротвердеющих бетонов / Рышков А.В., Каленое М.В. // Материалы 57 научно-технической конференции студентов и молодых ученых. Томск. 2010. – С. 75–79.
99. Анісімов, В.В. Гідродинамічні кавітатори для інтенсифікації процесів гомогенізації в рідинних середовищах [Текст]: автореф. дис ... канд. техн. наук, спец. 05.17.08 / В. В. Анісімов. – Дніпропетровськ: ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний ун-т», 2014 . – 20 с.
100. Есиков С.А. Гидродинамические характеристики суперкавитирующих реакторов для кавитационной обработки питательной воды диффузионных аппаратов свеклосахарного проихводства : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.01 „Технологія неорганічних речовин” / С.А. Есиков. – Одесса, 1977. – 16 с.
1010. Есиков С.А. Кавитационное воздействие на микроорганизмы / Есиков С.А., Картушинский А.В., Марченкова Т.В. // Вестник КГТУ. Вып. 3. Гидродинамика больших скоростей. – Красноярск : КГТУ, 1996.– С. 22-25.
102. Ивченко В.М. Кавитационная технология / В.М. Ивченко, В.А. Кулагин, А.Ф. Немчин ; под ред. Г.В. Логвиновича. – Красноярск : Изд-во КГУ, 1990. – . 200 с.
103. Промтов М.А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика / М.А. Промтов. – М. : Машиностроение-1, 2001. – 260 с.
104. Балабышко А.М. Роторные аппараты с модуляцией потока и их применение в промышленности / А.М. Балабышко, В.Ф. Юдаев. – М. : Недра, 1992. – 176 с.
105. Балабышко А.М. Гидромеханическое диспергирование / А.М. Балабышко, А.И. Зимин, В.П. Ружицкий. – М. : Наука, 1998.– 330 с.
106. Ефремов И.И. Линеаризовання теория кавитационного обтекания / Ефремов И.И. – К. : Наук. думка, 1974. – 156 с.

107. Ивченко В.М. Гидродинамика многофазных жидкостей - кавитация: учебное пособие / В. М. Ивченко. – Красноярск. : Изд-во Краснояр. политехн. ин-та, 1980. – 81 с.
108. Ивченко В.М. Гидродинамика многофазных жидкостей - кавитация: учебное пособие / В. М. Ивченко. – Красноярск. : Изд-во Краснояр. политехн. ин-та, 1980. – 81 с.
109. Яворський В.Т., Знак З.О., Мних Р.В., Сухацький Ю.В. Інтенсифікація процесів реагентного очищення стічних вод від солей жирних кислот у кавітаційних полях // Ресурси природних вод Карпатського регіону /Проблеми охорони та раціонального використання/ Матеріали Дванадцятій Міжнародної науково-практичної конференції: збірник наукових статей. – Львів, 30-31 травня, 2013 р. – Львів: ЛВДЦНП, 2013. – С. 144-145.
110. Яворський В.Т., Знак З.О., Мних Р.В., Сухацький Ю.В. Гідродинамічна активація неорганічних малорозчинних реагентів у технологіях очищення стічних вод / Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем: збірник наукових праць VI Міжнародної науково-технічної конференції (9-13 вересня 2013 р., м. Одеса) у 2 т. – Одеса: Екологія, 2013. – Т. 1, - С. 246-247.
111. Знак З.О., Сухацький Ю.В., Мних Р.В. Розроблення процесу кавітаційно-флотаційного очищення стічних вод // V Всеукраїнська науково-практична конференція «Вода в харчовій промисловості»: Збірник матеріалів V Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю. Одеса: ОНАХТ, 2014.- С. 130.
112. Знак З. О., Сухацький Ю. В., Мних Р. В. Розроблення кавітаційно-флотаційного процесу очищення стічних вод в аспекті реалізації сучасних концепцій синтезу хіміко-технологічних систем // Вісник НУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. - № 787. – С. 71-75.
113. В.Т. Яворський, З.О. Знак, Р.В. Мних, Ю.В. Сухацький**. Дослідження системи фізико-хімічних процесів у гідродинамічному кавітаторі / Ресурси

- природних вод Карпатського регіону /Проблеми охорони та раціонального використання/ Матеріали Тринадцятої Міжнародної науково-практичної конференції: збірник наукових статей. – Львів, 29-30 травня, 2014 р. – Львів: ЛВДЦНП, 2014. – С. 88-89.
114. Знак З. О., Сухацький Ю. В., Мних Р. В. Розроблення кавітаційно-флотаційного процесу очищення стічних вод в аспекті реалізації сучасних концепцій синтезу хіміко-технологічних систем // Вісник НУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – № 787. – С. 71-75.
 115. Знак З.О., Сухацький Ю.В., Мних Р.В. Дослідження залежності ефективності роботи гідродинамічного струменевого кавітатора від конструктивних параметрів кавітувального елемента // Вібрації в техніці та технологіях. – 2015. -№ 2 (78), – С. 18-26.
 116. Сухацький Ю.В., Знак З.О., Савчук Л.В., Мних Р.В.Енергетичні аспекти роботи гідродинамічного струменевого кавітатора // Тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р. – Дніпропетровськ: Видавн.-поліграф. комплекс ДВНЗ УДХТУ. – 2015. – С. 43-44.
 117. Моисеев И.И. Окислительные методы в технологии очистки воды и воздуха // Изв. АН. Сер. хим. – 1995. – №3. – С. 578–588.
 118. Munter R. Advanced Oxidation Processes – current status and prospects // Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. – 2001. – P. 50, 2, 59-80.
 119. Neppiras E.A. Acoustic Cavitation. Phys. Rep. – 1980 – P. 159–251.
 120. J. Lifka. The use of ultrasound for the degradation of pollutants in water: Agwasonolisis / J. Lifka, B. Odruschka, J. Hofman // Reviev. Eng. Life Sci. – 2003. – P. 253–262.
 121. Suslick K.S. Ultrasound: Its Chemical, Physical, and Biological Effects // VCH. New-York. – 1988. – P. 74.
 122. Маргулис М.А. Звукхимические реакции и сонолюминесценция. М.:

Химия, 1986. – 288 с.

123. Ивченко В.М. Кавитационная технология / В.М. Ивченко, В.А. Кулагин, А.Ф. Немчин ; под ред. Г.В. Логвиновича. – Красноярск : Изд-во КГУ, 1990. – . 200 с.
124. Есиков С.А. Кавитационное воздействие на микроорганизмы / Есиков С.А., Картушинский А.В., Марченкова Т.В. // Вестник КГТУ. Вып. 3. Гидродинамика больших скоростей. – Красноярск : КГТУ, 1996.– С. 22-25.
125. Martynyuk A. Dynamic of development of cavitation bubble in restricted space // Fifth International Symposium on Cavitation (CAV2003). – Osaka, Japan, November 1–4, 2003. – P.48.
126. Casadonte D. J. The sound of science: the chemical effects of high- intensity ultrasound I I Lubbock Magazine., 2000. – Jan. – P. 40–43.
127. McNaniara W.B. Sonoluminescence temperatures during multi-bubble cavitation / McNaniara W.B., Didenko Y.T., Suslick K.S. // Macmillan Magazines, 1999. – Vol. 401. – P. 772–775.
128. Mufiikian R. Method for the Rapid Dechlorination of Low Molecular Weight Chlorinated Hydrocarbons in Water / Mufiikian R., Fernando Q., Korte N.. A // Water. Res. – 1995. – Vol. 29. – P. 2434–2438.
129. Сухацький Ю.В., Знак З.О., Мних Р.В. Оксигенвмісні радикали у кавітаційно-флотаційній технології очищення стічних вод // Збірник матеріалів VII Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (присвячено 85 річниці УДХТУ). Дніпропетровськ, 30 вересня – 2 жовтня 2015 р. – Дніпропетровськ. Акцент ПП. – С. 155.
130. Chemistry Induced by Hydrodynamic Cavitation / Kenneth S. Suslick, Millan M. Mdleleni, and Jeffrey T. Ries // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – P. 9303–9304.
131. Enhanced degradation of 2,4-dichlorophenol by ultrasound in a new Fenton like system (Fe/EDTA) at ambient circumstance. Zhou Tao, Li Yaozhong, Wong Fook-Sin, Lu Xiaohua. Ultrason. Sonochem, 2008. – №5. – P. 782–790.

132. A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters. Torres R. A., Abdelmalek F., Conbet E., Petrier C, Pulgarin C J. *Hazardous Mater*, 2007. – № 3. – P. 546-551.
133. Phenol degradation using 20 300 and 520 kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide, ozone and zero valent metals. Chand Rashmi, Ince Nilsun H., Gogate Parag R., Bremner David H. (University of Abertay Dundee). *Separ. and Purif. Technol*, 2009. – N1. – P. 103–109.
134. Jia Ruiping. Chen Yepu. *Gongyeshui fchuli=Ind. Water Treat*, 2007. – № 5. – P. 4–9.
135. Removal of bisphenol A and diethyl phthalate from aqueous phases by ultrasonic atomization. Maruyama Hideo, Seki Hideshi, Matsukawa Yasuhiro, Suzuki Akira, Inoue Norio. *Ind. and Eng. Chem. Res*, 2006. – № 18. – P. 6383–6386.
136. Ультразвуковой гальванокоагуляционный комплекс очистки загрязненных вод / В. О. Абрамов, Г.Б. Вепслер, М.С. Муллакаев, В.М. Баязитов [и др.] // *Экол. и пром–сть России*. – 2009. – С. 46–49, 65–66.
137. Очистка сточных вод текстильных предприятий гальванохимическим методом с использованием ультразвукового поля / О.В. Абрамов, П.П. Кереметин, М.С. Муллакаев [и др.] // *Известия вузов. Технология текстильной промышленности*. – 2009. – № 3. – С.107–110.
138. Использование ультразвука для очистки сточных вод текстильных предприятий / М. К. Кошелева, Л. П. Кереметин, А. В. Пичугин, Н. А. Солдатова // *Успехи в химии и хим. технол.* – 2008. 22. – № 2. – С. 119–121.
139. Витенько, Т.М. Кинетика реакций с участием йодида и йода в условиях гидродинамической кавитации / Т.М. Витенько, И.Е. Калиниченко, Т.В. Зарецкая // *Химия и технология воды*. – К., 2011. – №5. – С. 509–517.
140. Вітенько Т.М. Інтенсифікація процесів кондиціонування води з використанням гідродинамічного кавітаційного апарату: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.08 „Процеси й обладнання хімічної технології” / Т.М. Вітенько. – Л., 1996. – 17 с.

141. Федоткин , И.М. Кавитация кавитационная техника и технология, их использование в промышленности (Теоритические основы производства избыточной энергии, расчет и конструирование кавитационных теплогенераторов) / И.М. Федоткин, И.С. Гулый. – К. : АО «ГЛАЗ», 2000.– Часть II. – 898 с.
142. Пат 2332358 Российска Федерация, МПК С 02F 1/36 (2006.01). Устройство для безреагентного обеззараживания жидкости / Лебедев Н.М. Васильев А. П., Казуков О. В., Коняхин А.Я.; заявители патентообладатель ООО Александра-Плюс № 20071Ц002/15, Заявл. 13.04.2007; Оpubл. 27.08 2008
143. Jyoti K.K. Effekt of cavitation on chemical disinfection effi ciency. / Jyoti K.K., Pandit A.B. // Wat. Res., 38, – 2004. – P 2249–2258.
144. Шевчук Л. Вплив природи газу на процес знезараження води від дріжджів роду *Saccharomycetes* в умовах кавітації. / Шевчук Л., Коваль І. З. // Вопр. химии и хим. технол. 2007, – № 3, С. 212-215, 220, 225, 230.
145. Ultrasound-induced inactivation of gram-negative and gram-positive bacteria in secondary treated municipal wastewater / Drakopoulou S., Terzakis S., Fountoulakis M. S., Mantzavinos D. // Ultras on. Sonochem. – 2009. – №5. – P. 629–634.
146. Флегентов И. В. Использование кавитации для повышения эффективности промышленных методов обеззараживания воды / Флегентов И. В., Беляев А. Н., Костючеп Е. А. // Всероссийская научно-техническая конференция : Наука - производство - технологии - экология, Кирову. – Киров: Вят. гос. ун–т. 2007, С. 264–269.
147. Wastewater disinfection by combination of ultrasound and ultraviolet irradiation / [Naddeo V., Landi M., Btdqiorno V., Napoli R. M. A. J.] // Hazardous Mater. 2009. – N 2–3, P. 925–929.
148. Верболоз Е. И. Возможные механизмы кавитационного разрушения при измельчении пищевых продуктов / Верболоз Е. И., Кондратов А. В. // Изв СПбГУНиПТ. – 2007, – № 2. – С. 22–24.

149. Руденький С.О. Дослідження впливу ультразвукової обробки на процес диспергування оксиду алюмінію і його аластивості, одержимого кріохімічним методом / Руденький С.О. // Наук. вісті Нац. техн ун-ту України "Київ. політехн. ін-т". 2008. – № 5. – С. 78–82.
150. Яворський В.Т. Вплив кавітаційного оброблення на фізико-хімічні властивості кальцію гідроксиду / Яворський В.Т., Знак З.О., Мних Р.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2013. – Том 49, №3. – С. 80–85.
151. Рышков А.В. Разработка технологии производства быстротвердеющих бетонов / Рышков А.В., Каленое М.В. // Материалы 57 научно-технической конференции студентов и молодых ученых. Томск. 2010. – С. 75–79.
152. Фолимагина О.В. Разработка строительных материалов на основе магнитомеханически активированной водогипсовой суспензии: Автореф. дис. ... канд. техн. наук / Пенз. гос. ун-т архит. стр-ва. – Пенза, 2011. – 20 с.
153. Пат. 2440959 Россия, МПК C04B 40/00 (2006.01), B28C 5/00 (2006.01). Способ приготовления бетонной смеси Пат. 2440959 Россия, МПК C04B 40/00 (2006.01), B28C 5/00 (2006.01). ТУСУР, Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г. – № 2010132762/03; Заявл. 04.08.2010; Опубл. 27.01.2012.
154. Гороновский, И.Т. Краткий справочник по химии [Текст] / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – 5-е изд., испр. и доп. _ К.: Наук. думка, 1987. – 833 с.
155. Загальна хімічна технологія: Підручник. 2-е вид. / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук. – Львів: Видавництво Національного університету „Львівська політехніка”, 2009. – 552 с.
156. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. Том 1. Пер. с англ. докт. хим. наук Ю. Г. Бунделя, под ред. акад. А. Н. Несмеянова — Изд. 2-е, доп. — М.: Мир, 1978. — 844 с.
157. Шабаров, Ю.С. Органическая химия. Том 1. / Ю.С. Шабаров. – М.: Химия, 1994. – 494 с.
158. Казицина, Л.А. Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицина, Н.Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.

159. Пентин, Ю. А. Физические методы исследования в химии. Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков. – М: Мир, АСТ, 2003. – 683 с.
160. 1. Инструментальные методы анализа органических соединений [Электронный ресурс] : учебное пособие: самост. учеб. электрон. изд. / Э. И. Фёдорова; Сыкт. лесн. ин-т. – Электрон. дан. – Сыктывкар: СЛИ, 2013. – Режим доступа: <http://lib.sfi.komi.com>. – Загл. с экрана.
161. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону [Текст] / Л.В. Гурвич, Г.В. Караченцев, В.Н. Кондратьев и др. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
162. Исидоров, В.А. Органическая химия атмосферы / В.А. Исидоров. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2001. – 352 с.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Проректор
 Національного університету
 «Львівська політехніка»
 Давидчук О.Г.
 «10» _____ 2015 р.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 в.о. заступника
 генерального директора
 ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ»
 І.М. Мацьків
 «10» _____ 2015 р.



ПРОТОКОЛ

результатів досліджень кавітаційного знешкодження
 гіпохлоритних рідких відходів

На підприємстві ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ» в цеху нейтралізації та очищення промислових стічних вод впродовж протягом 6-7 квітня 2015 р. на кавітаційній установці потужністю 1,1 кВт професором НУ «Львівська політехніка» Знаком З.О., ст. лаборантом каф. ХТНР НУ «Львівська політехніка» Мнихом Р.В. і викладачем ДВНЗ «Калуський політехнічний коледж» Гнатишин Н.М. проведено дослідження кавітаційного знешкодження рідких відходів, що містять натрію гіпохлорит.

Рідкі відходи, які подавали на очищення, характеризувались такими показниками: концентрація натрію рідких відходів проводили із застосуванням гідродинамічного кавітатора струменевого типу з потужністю приведу насоса 1,1 кВт за тривалості оброблення рідких відходів від 15 до 45 хв. Процес здійснювали за умов, наближених до адіабатичних.

Ступінь розкладу натрію гіпохлориту (X, %) визначали за формулою

$$X = \frac{C_0 - C_k}{C_0} 100,$$

де C_0 та C_k – початкова та кінцева концентрація натрію гіпохлориту у рідких відходах, г/дм³.

Концентрацію натрію гіпохлориту у рідких відходах визначали йодометричним методом за стандартною методикою.

Результати досліджень наведено у таблиці.

Результати досліджень знешкодження гіпохлоритних рідких відходів
кавітаційним методом

№ з/п	Дата	Температура, °C		Тривалість оброблення, хв.	Концентрація NaClO, г/дм ³		Ступінь розкладу NaClO, %
		початкова	кінцева		початкова	кінцева	
1	6.04	4,5	18,4	15	34,2	6,73	80,3
2		4,5	26,6	30	34,2	2,61	92,4
3		4,5	45,2	45	34,2	0,92 (0,44)*	97,3 (98,7)*
4	7.04	6,2	20,9	15	38,4	6,02	84,3
5		6,2	28,5	30	38,4	1,87	95,1
6		6,2	48,3	45	38,4	0,64 (0,17)*	98,3 (99,6)*

* після 45 хв. кавітаційного оброблення рідкі відходи витримували ще впродовж 60 хв.

У результаті випробувань встановлено, що використання гідродинамічного кавітатора дає змогу різко зменшити тривалість знешкодження гіпохлоритних рідких відходів, порівняно із традиційним каталітично-термічним методом, без застосування каталізаторів і попереднього нагрівання.

Висновок: запропонований кавітаційний метод знешкодження гіпохлоритних рідких відходів можна рекомендувати до впровадження в цеху НіОПСВ.

Від НУ «Львівська політехніка»

 Знач З.О.
 Мних Р.В.

Від ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ»
начальник цеху НіОПСВ

 С.Б. Гандзюк

Від ДВНЗ «Калуський
політехнічний коледж»

 Гнатишин Н.М.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор Національного університету
«Львівська політехніка»

п. Давидчак О.Р.

04 2015 р.

АКТ

про впровадження результатів наукових досліджень у навчальний процес

Комісія в складі: голови науково-методичної ради Інституту хімії та хімічних технологій д.т.н., проф. Атаманюк В.М., к.т.н., доц. Ларук М.М., к.х.н., доц. Оленич Р.Р. склала акт в тому, що результати наукових досліджень з дисертаційної роботи Гнатишин Н.М. «Технологічний процес очищення стічних вод від натрію гіпохлориту», а саме:

– застосування гідродинамічної кавітації для інтенсифікації гомогенних і гетерогенних хіміко-технологічних процесів;

– інтенсифікація процесів окиснення органічних сполук неорганічними окисниками у кавітаційних полях;

використовуються й впроваджені у навчальний процес кафедри хімії і технології неорганічних речовин у теоретичних і лабораторних заняттях з дисципліни «Сучасні неорганічні технології у промисловості та охороні довкілля» (тема 2 «Акустичні методи інтенсифікації ХТП») для студентів спеціальності 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин», «Хіміко-технологічні процеси кондиціювання стічних вод (тема 7 «Очищення стічних вод коагулянтами та флокулянтами») для студентів спеціальностей 7.05130101 і 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин», «Гідрометалургія» (тема 7 «Сучасні методи інтенсифікації гідрометалургійних процесів») для студентів спеціальності 8.05130103 «Технічна електрохімія», а також під час підготовки методичних вказівок «Інтенсифікація хіміко-технологічних процесів акустичними методами» для виконання лабораторних робіт з курсів «Сучасні неорганічні технології у промисловості та охороні довкілля» для студентів спеціальності 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин» і «Гідрометалургія» для студентів спеціальності 8.05130103 «Технічна електрохімія».

Голова Науково-методичної
ради ІХХТ, проф.

Секретар, доцент

Доцент каф. ХТНР

Атаманюк В.М.

Ларук М.М.

Оленич Р.Р.