

УДК 66.084

Здобувач Н.М. Гнатишин; проф. З.О. Знак, д-р техн. наук –
НУ "Львівська політехніка"

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ГІПОХЛОРИТНИХ РІДКИХ ВІДХОДІВ СПОЛУКАМИ ОЛЕФІНОВОГО РЯДУ В КАВІТАЦІЙНИХ ПОЛЯХ

Методом зворотного окисно-відновного титрування досліджено взаємодію натрію гіпохлориту з органічними сполуками – компонентами стічних вод олефінового виробництва, у кавітаційних полях. Встановлено, що швидкість процесу окиснення органічних сполук натрію гіпохлоритом у разі збудження явища кавітації є значно вищою, ніж за механічного перемішування. Це зумовлено перебігом процесу за радикальним механізмом завдяки утворенню чисельних радикалів органічної та неорганічної природи внаслідок деструкції органічних сполук, розкладу гіпохлорит-іонів та сонолізу води.

Ключові слова: натрію гіпохлорит, олефіни, кавітація, деструкція, радикали, окиснення.

Вступ і постановка проблеми. В Україні спостерігається стійка тенденція до погіршення якості природних вод, що зумовлено скиданням у довкілля недостатньо або взагалі неочищених стічних вод, зокрема промислових. Головною причиною цього є висока вартість очищення стічних вод і рідких відходів традиційними технологіями, що, безумовно, впливає на собівартість продукції. До зазначених відходів належать гіпохлоритні та органомісні стічні води олефінового виробництва, що утворюються на ЗАТ "Карпатнафтохім". За наявної технологією їх знешкодження здійснюють в окремих технологічних процесах, які є вельми енерговитратними. Тому перспективним є застосування в технологіях знешкодження відходів та очищення стічних вод методів, що ґрунтуються на високоенергетичних впливах на середовище, зокрема кавітаційних. Передусім, ці методи доцільно застосовувати на тих підприємствах, де утворюються антагоністичні за своїми властивостями відходи чи стічні води, такі як гіпохлоритні з окисними властивостями та органомісні – з відновними.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Зараз гіпохлоритні рідкі відходи та стічні води знешкоджують термічно-каталітичним методом [1, 2]. Як каталізатори зазвичай використовують солі Купруму та Ніколу, а процес здійснюють за температури понад 50 °С. Однак процес є тривалим (до 32 год), а каталізатор втрачається безповоротно внаслідок утворення малорозчинних гідроксидів, які разом із знешкодженими середовищами скидають у шламонакопичувач. Застосування каталізаторів у вигляді насадки дає змогу зменшити їх втрати [3], але швидкість процесу зменшується через недостатню площу контакту з рідким середовищем. Перспективним є використання реагентів-відновників, але їх варто використовувати тільки за низьких (до 2 г/дм³) концентрацій NaOCl [4, 5]. Однак за наявності значних обсягів стічних вод з високим вмістом органічних сполук із відновними властивостями знешкодження гіпохлоритних відходів доцільно здійснювати саме за їх допомогою. Головною перепоною для реалізації цього методу є низька швидкість взаємодії між натрію гіпохлоритом та органічними сполуками.

Мета роботи – дослідження взаємодії натрію гіпохлориту як компонента рідких відходів з органічними сполуками, що містяться у стічних водах оле-

фінового виробництва, під дією кавітації та встановлення їх раціонального співвідношення для досягнення повного перетворення натрію гіпохлориту.

Методика виконання роботи. Дослідження виконували зі застосуванням ультразвукового випромінювача магнітострикційного типу "Ultrasonic Disintegrator UD-20" (частота випромінювання 22 кГц, потужність 8 Вт) для збудження явища кавітації у реакційному середовищі. Процес проводили за ізотермічних умов (20 °С); його перебіг контролювали за зміною величини окисно-відновного потенціалу (ОВП) реакційного середовища, яку вимірювали іонімометром И-150 з відповідною електродною системою; концентрації NaOCl та органічних сполук визначали за стандартними методиками аналізу: відповідно, йодометрично та за величиною хімічного споживання кисню (ХСК).

Вміст NaOCl в усереднених відходах ГПХ становив 37 г/дм³ (0,503 моль/дм³), його виражали через концентрацію кисню – С(O₂). Сумарний вміст органічних сполук в усереднених виробничих ОСВ С(C_nH_{2n}) виражали величиною ХСК, яка дорівнювала 6500 мг O₂/дм³. Дослідження проводили за методом "зворотного" окисно-відновного титрування, тобто до органомісних стічних вод (ОСВ), об'єм яких дорівнював 50 см³, за інтенсивного перемішування дозвано додавали розчин натрію гіпохлориту (ГПХ). Це дало змогу точніше визначити особливості взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками, що містяться в ОСВ, а також встановити точку еквівалентності титрування. Кожну наступну порцію ГПХ до ОСВ додавали тільки після встановлення сталого значення ОВП реакційного середовища, що свідчило про закінчення хімічних реакцій у системі.

Результати дослідження та їх обговорення. Залежність зміни ОВП реакційної системи від співвідношення С(O₂): С(C_nH_{2n}) наведено на рис. 1.

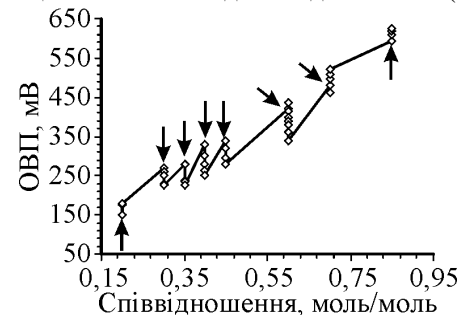


Рис. 1. Залежність ОВП середовища від співвідношення С(O₂): С(C_nH_{2n}) (стрілками позначено початкове значення ОВП після додавання порції ГПХ)

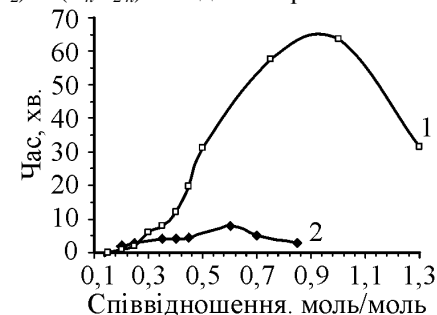
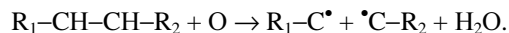


Рис. 2. Залежність часу взаємодії від співвідношення С(O₂): С(C_nH_{2n}): 1) за механічного перемішування; 2) у кавітаційному полі

Як видно, за кожного певного співвідношення С(O₂): С(C_nH_{2n}) значення ОВП не зразу стає сталим (значення ОВП зразу ж після додавання ГПХ позначено стрілками); воно змінюється впродовж деякого часу. За співвідношення С(O₂): С(C_nH_{2n}) 0,2:1 відбувається незначне (на ~30 мВ) зростання ОВП, що можна пояснити деяким збільшенням співвідношення концентрацій окисних форм до відновних (a_{Ox}/a_{Red}) у рівнянні Нернста. Найімовірніше, це зумовлено

розкладом NaOCl у кавітаційному полі з виділенням атомарного Оксигену, який у лужному середовищі є доволі стійким і характеризується високою окисною здатністю.

У діапазоні співвідношень $C(O_2): C(C_nH_{2n}) = 0,35...0,6:1$ початкова величина ОВП, яка виникає після додавання порції ГПХ, в часі монотонно зменшується. Це означає, що внаслідок розкладу NaOCl, концентрація якого у середовищі зростає, збільшується миттєва концентрація атомарного Оксигену, що, водночас, спричиняє пришвидшення його витрачання під час взаємодії з органічними сполуками. Як наслідок, тривалість процесу в кавітаційному полі після додавання кожної наступної порції розчину NaOCl, тобто за певного співвідношення $C(O_2): C(C_nH_{2n})$, є значно меншою, ніж за механічного перемішування (рис. 2). Зменшення величини ОВП у зазначеному вище діапазоні співвідношень $C(O_2): C(C_nH_{2n})$ зумовлене не тільки витрачанням атомарного Оксигену як окисника, але й збільшенням концентрації органічних сполук, а точніше, їх фрагментів у системі. Останнє спричинене руйнуванням органічних сполук C_6-C_8 внаслідок їх взаємодії з окисником, тобто так званою окисною деструкцією



Це підтверджується практично сталою величиною ХСК. Отже, Карбон та Гідроген, що входили до складу органічних сполук, практично не окиснювались під час взаємодії з NaOCl до стабільних продуктів (CO_2 і H_2O), а відбулось руйнування зв'язків C-C або C=C.

Однак за вищих співвідношень між компонентами реакційного середовища монотонність зміни ОВП в часі була порушена. Так, за співвідношення $C(O_2): C(C_nH_{2n}) = 0,7:1$ впродовж перших хвилин перебігу процесу величина ОВП системи зростала від 440 до 520 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 мала б зменшитись, а величина ОВП спадати. Постійне збільшення кінцевого значення ОВП системи із збільшенням співвідношення $C(O_2): C(C_nH_{2n})$ (рис. 1), а також наявність максимуму значення ОВП системи можуть свідчити про утворення проміжних сполук з яскраво вираженими окисними властивостями, наприклад озонідів, пероксидів тощо. До окисників також може належати гідрогену пероксид, який, як відомо [6], є одним із продуктів сонолізу води у кавітаційних полях.

За співвідношення $C(O_2): C(C_nH_{2n}) = 0,85:1$ величина ОВП практично зразу зростає до 625 мВ, тобто у середовищі формуються яскраво виражені окисні умови. З точки зору необхідності повного знешкодження натрію гіпохлориту, вказане співвідношення досягати не доцільно. Оптимальне співвідношення $C(O_2): C(C_nH_{2n})$, за якого у реакційній суміші натрію гіпохлорит практично відсутній, визначили за залежністю кінцевого значення ОВП від цього співвідношення (рис. 3). Як видно, наведені на рис. 3 залежності мають вигляд типових кривих окисно-відновного титрування.

Кінцеве значення ОВП зі збільшенням співвідношення $C(O_2): C(C_nH_{2n})$, на відміну від процесу за механічного перемішування, постійно зростає. Це свідчить про певну відмінність процесу взаємодії NaOCl з органічними сполу-

ками під дією УЗ-випромінювань та за механічного перемішування. Так, збільшення ОВП означає, що відношення концентрацій окисних форм до відновних у реакційному середовищі постійно зростає. Отже, відбувається не тільки інтенсивне окиснення низькомолекулярних фрагментів органічних сполук, але й накопичення у середовищі сполук з окисними властивостями. Причому натрію гіпохлорит у реакційному середовищі, що встановлено спектрофотометрично, практично відсутній.

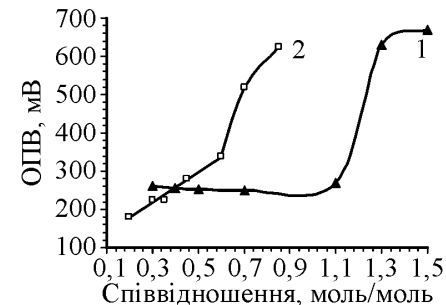


Рис. 3. Залежність кінцевого значення ОВП від співвідношення $C(O_2): C(C_nH_{2n})$, моль/моль: 1) за механічного перемішування; 2) у кавітаційному полі

Точка еквівалентності у разі перебігу процесу під дією УЗ-випромінювань досягається за значно меншого співвідношення $C(O_2): C(C_nH_{2n})$ (див. рис. 3), що свідчить про інтенсивніше перетворення NaOCl у кавітаційному полі. Загальна тривалість процесу в кавітаційному полі до досягнення точки еквівалентності становить 32...33 хв, тоді як за механічного перемішування вона дорівнює 210...215 хв. Отже, за умови збудження в реакційному середовищі явища кавітації загальна швидкість процесу збільшується у 6,5 раза. Найімовірніше, це пояснюється радикальним характером перебігу процесу в кавітаційних полях. Це підтверджується значеннями порядку реакції, що дорівнює одиниці, і енергії активації (близько 42 кДж/моль), які характерні для радикальних процесів.

Висновки. Виконані дослідження підтверджують високу ефективність знешкодження гіпохлоритних рідких відходів у кавітаційних полях, зокрема зі застосуванням відходів суміжного технологічного процесу – стічних вод олефінового виробництва. Отримані результати можна використати для розроблення технологічного процесу комплексного знешкодження рідких відходів та стічних вод, що утворюються на суміжних виробництвах і володіють антагоністичними окисно-відновними властивостями.

Література

1. Lister, M.W. Decomposition of sodium hypochlorite; the catalyzed reaction / M.W. Lister // Canadian Journal of Chemistry. – 2011. – Vol. 34, issue 4. – Pp. 479-488.
2. Church, J.A. Kinetics of the uncatalyzed and Cu(II)-catalyzed decomposition of sodium hypochlorite / J.A. Church // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1994. – Vol. 33. – Issue 2. – Pp. 239-245.
3. King F. Catalysis and pollution abatement: the removal of hypochlorite from waste chlorine/caustic effluent / F. King, F.E. Hancock // Catalysis Today. – 1996. – Vol. 27, № 1. – Pp. 203-207.
4. Moorhouse, J. Modern Chlor-Alkali Technology / J. Moorhouse // Chichester : MPG Books ltd., 2001. – 48 p.

5. Bolton, J.R. Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl⁻) with 254 nm ultraviolet light / J.R. Bolton, D.W. Smith // Journal of Environmental Engineering and Science. – 2007. – Vol. 6 (3). – Pp. 277-284.

6. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция / М.А. Маргулис. – М.: Изд-во "Химия", 1986. – 288 с.

Гнатюшин Н.М., Знак З.О. Интенсификация процесса обезвреживания гипохлоритных жидких отходов соединениями олефинового ряда в кавитационных полях

Методом обратного окислительно-восстановительного титрования исследовано взаимодействие гипохлорита натрия с органическими соединениями, являющимися компонентами сточных вод олефинового производства, в кавитационных полях. Установлено, что скорость процесса окисления органических соединений гипохлоритом в случае возбуждения кавитации значительно выше, чем при механическом перемешивании. Это обусловлено протеканием процесса по радикальному механизму за счет образования многочисленных радикалов органической и неорганической природы вследствие деструкции органических соединений, разложения гипохлорита натрия и сонолиза воды.

Ключевые слова: натрия гипохлорит, олефины, кавитация, деструкция, радикалы, окисление.

Hnatyshyn N.M., Znak Z.O. The Intensification of Neutralization Process of Hypochlorite Liquid Waste by Olefinic Compounds in Cavitation Fields

Using reverse redox titration the interaction of sodium hypochlorite with organic compounds, which are components of wastewater olefin production, in cavitation fields is investigated. The rate of oxidation of organic compounds by hypochlorite in the case of initiation of cavitation is found to be significantly higher than with mechanical stirring. This is due to the flow of a process according to the radical mechanism due to the formation of numerous organic and inorganic radicals caused by degradation of organic compounds, decomposition of sodium hypochlorite and water sonolysis.

Keywords: sodium hypochlorite, olefins, cavitation, destruction, radicals, oxidation.

УДК 332.[122+135]:911.375(477.83) Доц. Г.О. Комарницька, канд. екон. наук – Львівська державна фінансова академія

УРБАНІЗАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ РОЗВИТКУ МЕТРОПОЛІЙНИХ ФУНКЦІЙ МІСТА ЛЬВОВА

Проаналізовано особливості урбанізаційних процесів та їх можливий розвиток від агломерування через кластеризацію до метрополізації. Розкрито суть поняття урбокласстера як інноваційної структури регулювання урбанізаційних процесів у регіоні. Виходячи з особливостей сучасного трактування процесів кластеризації у територіальних суспільних системах та з урахуванням актуальних тенденцій розвитку урбанізації в Україні, запропоновано концепцію створення урбокласстерів у Львівській області як організаційно-адміністративної просторової урбанізаційної форми, що в перспективі трансформується в метрополію. Окреслено перспективи подальших досліджень перебігу урбанізаційних процесів.

Ключові слова: урбанізаційні процеси, агломерація, урбокласстер, метрополія, метрополійні функції, метрополійний простір, розвиток, регулювання.

Постановка проблеми. На сьогодні в Україні трансформувалися урбанізаційні процеси: змінилася роль великих міст у територіальній організації суспільства, загальмувався ріст в їх наявних межах, деформувалося поширення міського способу життя на як на прилеглі, так і на віддалені території у напрямку

зміцнення девіантних тенденцій його впливу на периферійне населення. Все це актуалізує дослідження таких процесів з метою зміцнення міст – полюсів росту в системі розселення та активізації економічної діяльності в регіонах України.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Хоча теоретичні та методологічні особливості урбанізації перманентно перебували в центр уваги дослідників ХХ ст. і розкриті в працях таких вчених, як Ф.Д. Заставний, С.С. Мохначук, І.М. Комарницький, Л.М. Корецький, П.С. Коваленко, В.М. Кубійович, Ю.І. Пітюренко, А.В. Степаненко, Г.Г. Старостенко, Д.М. Стеченко, М.Ф. Тимчук, М.І. Фашевський, С.С. Фомін, О.І. Шаблій, Л.Т. Шевчук та ін., але сьогодні, внаслідок посилення впливу урбанізації на соціально-економічний розвиток країни та її регіонів, ці питання набули особливої гостроти, що зумовлює необхідність подальших всебічних досліджень проблем урбанізації.

Викладення основного матеріалу. Сьогодні епоха старого, індустріального агломерування відходить у минуле, змінюючись новим, постіндустріальним агломеруванням, коли злиття поселень відбувається не внаслідок екстенсивного розвитку промисловості завдяки будівництву промислових підприємств і розширенню промислових зон, а у зв'язку з розвитком нових функцій – житлової, туристичної, освітньої тощо. Найяскравішими прикладами таких агломерацій є Київська, Харківська, до певної міри Одеська, Львівська обл. Субурбанізаційний відтік заможного населення у приміську зону, будівництво котеджних містечок та реорганізація прилеглих до міста сіл сприяють виникненню агломеративних форм навіть біля набагато менших міст у традиційно сільських регіонах (Вінниця, Тернопіль, Житомир), хоча повноцінними міськими агломераціями в класичному розумінні цього поняття вони не є. В індустріальних регіонах сходу зачатки нового постіндустріального агломерування поєднуються із традиційним промисловим агломеруванням [6].

Викладене вище засвідчує, що агломерування є об'єктивним процесом, якого не уникнути. Але це не означає, що його не потрібно вивчати. Адже тільки результати наукових досліджень дадуть змогу поліпшити управління перебігом агломераційних процесів та подальшою їх трансформацією, яка має завершитися більш досконалими просторовими формами урбанізаційних утворень. Важливими інноваційними факторами виникнення більш досконалих просторових формами урбанізаційних утворень стали явища соціогетеротопії (утворення нових соціальних об'єктів, виникнення новітніх процесів у незвичних для них місцях) і економікогетеротопії (утворення нових економічних об'єктів та процесів у незвичних для них місцях), які зароджувалися в регіоні внаслідок соціально-економічних наслідків маргіналізаційних, конкуренційних та інноваційних територіально-структурних процесів; до таких факторів варто віднести і гіперплазійну (гіперплазія – збільшення числа структурних елементів) локалізацію новітніх форм концентрації виробничої діяльності як наслідку активізації керованості логістичними потоками у регіоні та підвищення їх конкурентоздатності [9]. Як наслідок, великі міста, судячи із закордонного досвіду, можуть трансформуватися у більш прогресивну просторову урбанізаційну форму, порівняно з агломерацією, – у метрополію. При цьому варто мати на увазі, що якщо агломерація – це урбанізована просторова форма, яка утворилася внаслідок зник-