

- ресурс]: інформаційний бюлетень / Міністерство України з питань надзвичайних ситуацій та у справах захисту населення від наслідків Чорнобильської катастрофи. – Режим доступу: http://www.mns.gov.ua/UserFiles/File/2009/table_1.pdf.
22. Інтерактивні електронні статистичні карти: [Електрон. ресурс] / Державний комітет статистики України. – Режим доступу: http://www.ukrstat.gov.ua/SIMap/index_new.html.
23. П'яте національне повідомлення України з питань зміни клімату [Електрон. ресурс]: проект. – Режим доступу: http://www.menr.gov.ua/documents/PR_V_NacDop_ZminaKlimaty_301109.rar.
24. Екологічні паспорти регіонів: [Електрон. ресурс] / Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. – Режим доступу: <http://www.menr.gov.ua/cgi-bin/go?node=Ekol%20pass>.
25. Статистичний щорічник України за 2008 р. [Текст] / Держкомстат України; за ред. О.Г. Осауленка. – К., 2009. – 566 с.
26. Доповідь про стан ядерної та радіаційної безпеки в Україні у 2008 році [Текст] / Державний комітет ядерного регулювання України; редкол.: О.А. Миколайчук та ін. – К.: Держатомрегулювання, 2008. – 88 с.

УДК 502/504

Розроблено кінетичну та аналітичну моделі для опису реакцій з радикалами у воді, ініційованих кавітаційними ефектами. Отримано рівняння, що дозволяє кількісно оцінити зміну концентрації радикалів OH^\bullet і H^\bullet у рідкій фазі з часом

Ключові слова: міграція, молекулярна дифузія, математичні моделі

Разработана кинетическая и аналитическая модели, описывающие реакции с радикалами в воде, которые инициируются кавитационными эффектами. Получено уравнение, позволяющее количественно оценить изменение концентрации радикалов OH^\bullet и H^\bullet в жидкой фазе во времени

Ключевые слова: миграция, молекулярная дифузия, математические модели

Kinetic and analytical models to describe reactions with the radicals in water, initiated by the cavitation effects are developed. The equation to make quantitative assessment of the OH^\bullet and H^\bullet radicals' concentration change in time in the liquid phase is obtained

Key words: migration, molecular diffusion, mathematical models

МЕХАНІЗМ РЕАКЦІЙ ГІДРОКСИЛЬНИХ РАДИКАЛІВ ПРИ ОБРОБЦІ ВОДИ У КАВІТАЦІЙНОМУ ПРИСТРОЇ

Т.М. Вітенько

Кандидат технічних наук, доцент
Кафедра обладнання харчових технологій
Тернопільський державний технічний університет
імені Івана Пулюя
вул. Руська, 56, м. Тернопіль, 46000
Контактний тел.: (0352) 25-17-89
E-mail: vitenko@tstu.edu.ua

Я.М. Гумницький

Доктор технічних наук, професор
Кафедра "Екологія та охорона навколишнього
середовища"
Національний університет "Львівська політехніка"
вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, 79013
Контактний тел.: (032) 258-23-54, 097-471-63-74
E-mail: jgumnitsky@ukr.net

1. Вступ

Результати робіт, що присвячені динаміці й механізму фізичних процесів, які супроводжують гідродинамічну кавітацію дозволяють передбачити, що локальне концентрування енергії та суттєве зростання температури у об'ємі парогазової бульбашки призводить до активації та розщеплення молекул води, що дифундують у бульбашку впродовж періоду її

розширення. Такі умови сприяють утворенню радикалів (OH^\bullet , H^\bullet , HO_2^\bullet) та продуктів їх рекомбінації (H_2 , H_2O_2) [1-4]. Важливим є те, що внаслідок таких змін підвищується фізико-хімічна активність води. Встановлення ступеня її активації є питанням важливим і актуальним.

Тому, метою роботи було розроблення кінетичної та математичної моделей хімічних процесів у воді на основі механізму реакцій з участю радикалів.

2. Результати та їх обговорення

В основу кінетичної моделі була покладена схема хімічних реакцій у дистильованій воді, що ініціюються кавітаційними ефектами, де наведено основні реакції. Константи швидкостей цих реакцій відомі [5]. Схема у повній мірі описує всю сукупність експериментальних результатів щодо кавітаційної обробки води в діапазоні рН 1–7.

Таблиця 1

Схема реакцій для моделювання

№ реакції	Реакція	Константа швидкості k, моль/дм ³ ·с
1	$\text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H}^* + \text{OH}^*$	k_1
2	$\text{H}^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$3 \cdot 10^{10}$
3	$\text{H}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2$	$1 \cdot 10^{10}$
4	$\text{OH}^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$8 \cdot 10^9$
5	$\text{OH}^* + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^*$	$1 \cdot 10^7$
6	$\text{H}^* + \text{HO}_2^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$2 \cdot 10^{10}$
7	$\text{H}^* + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^*$	$1 \cdot 10^8$
8	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^* + \text{OH}^*$	$4 \cdot 10^{-3}$

Враховували, що всі реакції за виключенням (1) відбуваються у воді, куди з постійною швидкістю з парогазової фази надходять радикали OH^* і H^* . Реакція (1) ініціюється у парогазовій фазі в період стиснення бульбашки. Вводили також невелику поправку на руйнування пероксиду водню під впливом кавітації (8).

Для визначення концентрацій радикалів була складена система балансових рівнянь щодо H^* (9) і OH^* (10), які описують їх виникнення й витрачання. Концентрацію HO_2^* не враховували оскільки

$$k_5 [\text{OH}^*] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] = k_6 [\text{H}^*] \cdot [\text{HO}_2^*]$$

$$k_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}^*] = k_2 [\text{H}^*] \cdot [\text{OH}^*] + k_3 [\text{H}^*]^2 +$$

$$+ k_5 [\text{OH}^*] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] + k_7 [\text{H}^*] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$k_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}^*] + k_7 [\text{H}^*] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] + k_8 [\text{H}_2\text{O}_2^*] =$$

$$= k_2 [\text{H}^*] \cdot [\text{OH}^*] + k_4 [\text{OH}^*]^2 + k_5 [\text{OH}^*] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Система, що розглядається є нестационарною, оскільки пероксид водню накопичується у воді з часом. Тому для їх розв'язку експериментально визначали зміну концентрації пероксиду водню у воді з часом обробки, та швидкість поступлення радикалів гідроксила $k_1 [\text{H}_2\text{O}^*]$ (рис. 1.)

Кількість радикалів, що перейшли у воду визначали за витратою щавлевої кислоти. Щавлева кислота окиснюється радикалами OH^* і практично не взаємодіє з озоном, тому кількість витрачених іонів COO^- за концентрації щавлевої кислоти не менше 0,05 моль/дм³ приймають за вихід радикалів [6]. Саму щавлеву кислоту визначали титруванням перманганатом калію за температури 80°C у кислому середовищі. Оскільки

можливим продуктом розщеплення щавлевої кислоти є пероксид водню, який також титрується перманганатом, окремо визначали її вміст додаванням розчину КІ з наступним титруванням йоду тіосульфатом натрію).

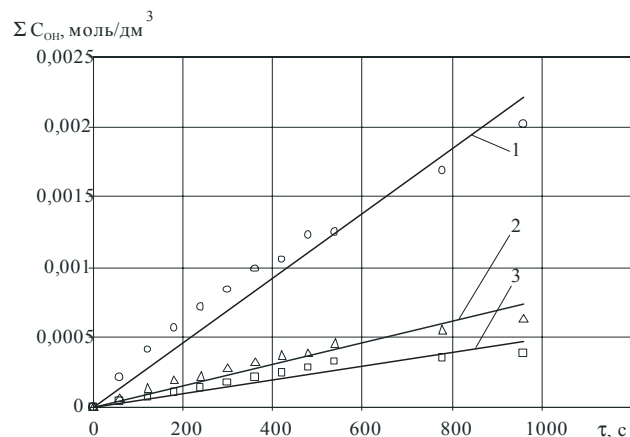


Рис. 1. Залежність сумарної кількості радикалів гідроксила у воді від часу за різних значень питомої ефективної кавітаційної енергії $\epsilon_{ак}$ [Вт/дм³]: 1–42,56; 2–36,4; 3–25,6

Систему рівнянь (9-10) розв'язували відносно H^* і OH^* , з врахуванням $k_1 [\text{H}_2\text{O}^*]$ і концентрацій пероксиду водню на різних проміжках часу. Далі розраховували швидкість зміни концентрації H_2O_2 за рівнянням (11) і порівнювали її з експериментом.

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 0.5k_4 [\text{OH}^*]^2 - k_7 [\text{H}^*] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Аналогічні розрахунки проводили для інших режимів оброблення, що характеризуються різними значеннями питомої енергії. Порівняння експериментальних концентрацій пероксиду водню і отриманих шляхом розрахунку за рівнянням (11) наведено на рис. 2.

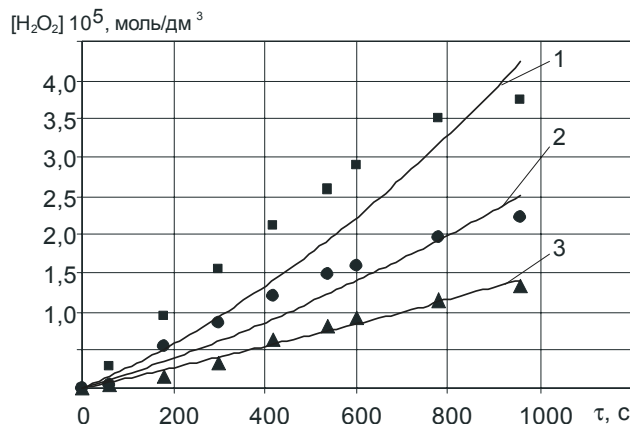


Рис. 2. Залежність концентрації пероксиду водню від часу за різних значень питомої ефективної кавітаційної енергії $\epsilon_{ак}$ [Вт/дм³]: 1–42,56; 2–36,4; 3–25,6. Криві побудовані за рівнянням (11), точки – експериментальні значення

Аналіз порівняння експериментальних і розрахованих даних засвідчив, що відхилення отриманих

значень концентрацій від експериментальних даних не перевищує 12%.

Для прогнозування стаціонарних концентрацій радикалів гідроксилу у воді, які були розраховані за допомогою кінетичної моделі, в роботі було розроблено математичну модель, в основу якої покладено припущення, що концентрація молекул активованої води $C_{H_2O^*}$ є пропорційною питомій ефективній кавітаційній енергії

$$C_{H_2O^*} = a \cdot \epsilon_{акт} \tag{12}$$

Оскільки кількість утворених радикалів, зокрема гідроксильних, пропорційна концентрації збуджених молекул води, то кінетичне рівняння, що описує процес надходження радикалів OH^* у воду, може бути записане у вигляді

$$\frac{dC_{OH^*}}{dt} = k_1 \cdot \epsilon_{акт} \tag{13}$$

де $\frac{dC_{OH^*}}{dt}$ – швидкість надходження гідроксильних радикалів у воду, моль/(дм³·с);

k_1 – константа швидкості реакції утворення радикалів гідроксилу у парогазовій фазі, моль/(Вт·с). Постійна величина входить у константу k_1 .

Згідно прийнятого механізму, у активованій воді відбуваються інші хімічні перетворення, кожне з яких описується своїм кінетичним рівнянням. До цих перетворень належать:

- реакції радикалів гідроксилу з іншими радикалами, молекулярними продуктами або з розчиненими речовинами. Необхідно зауважити, що регенерація молекулярних продуктів може відбуватись за різними механізмами, які достатньо повно наведені в табл. 1 роботи [8]. Тому було прийнято, що швидкість реакції за таких умов можна описати рівнянням першого порядку

$$-\frac{dC_{OH^*}}{dt} = k_2 \cdot C_{OH^*} \tag{14}$$

де k_2 – константа швидкості реакції радикалів гідроксилу з іншими радикалами, молекулярними продуктами, розчиненими речовинами, с⁻¹.

- рекомбінація радикалів гідроксилу з утворенням пероксиду водню

$$\frac{dC}{dt} = k_3 \cdot C_{OH^*}^2 \tag{15}$$

де $\frac{dC}{dt}$ – швидкість зміни концентрації пероксиду водню у воді, моль/(дм³·с);

k_3 – константа швидкості реакції рекомбінації радикалів гідроксилу, дм³/(моль·с).

З урахуванням наведених вище рівнянь швидкість зміни концентрації радикалів гідроксилу C^* буде описуватись кінетичним рівнянням такого вигляду

$$\frac{dC_{OH^*}}{dt} = k_1 \epsilon_{акт} - k_2 C_{OH^*} - \frac{1}{2} k_3 C_{OH^*}^2 \tag{16}$$

Рівняння (16) після певних математичних перетворень можна записати

$$-\frac{2}{k_3} \cdot \frac{dC^*}{dt} = C^{*2} + bC^* - \bar{c} \tag{17}$$

де $b = \frac{2k_2}{k_3}$, $\bar{c} = \frac{2k_1}{k_3} \cdot \epsilon$.

Це рівняння типу $\frac{dx}{dt} = ax^2 + bx + c$, можна розв'язати методом розділення змінних. Якщо $\Delta = (4ac - b^2) < 0$, то розв'язок може бути записаний таким чином

$$\frac{1}{\sqrt{-\Delta}} \ln \left| \frac{2ax + b - \sqrt{-\Delta}}{2ax + b + \sqrt{-\Delta}} \right| = \tau \tag{18}$$

де $\Delta = 4\bar{c} - b^2$.

Запишемо отримане диференціальне рівняння у вигляді

$$\int_0^{C^*} \frac{dC^*}{C^{*2} + bC^* - \bar{c}} = -\frac{k_3}{2} \int_0^t dt \tag{19}$$

Його загальний розв'язок можна представити рівнянням

$$\frac{k_3 C^* + k_2 + \sqrt{M}}{k_3 C^* + k_2 - \sqrt{M}} = \frac{k_2 + \sqrt{M}}{k_2 - \sqrt{M}} e^{\sqrt{M}\tau} \tag{20}$$

де $M = 2 \cdot k_1 \cdot k_3 \cdot \epsilon_{акт} + k_2^2$.

Рівняння (20) доцільно записати у вигляді

$$k_3 C^* + k_2 + \sqrt{M} - \frac{k_2 + \sqrt{M}}{k_2 - \sqrt{M}} \cdot e^{\sqrt{M}\tau} \cdot (k_3 C^* + k_2 - \sqrt{M}) = 0 \tag{21}$$

Розрахунок виконували відносно C^* за допомогою пакета прикладних програм Mathcad. Результати зображено пунктирними кривими на рис. 3.

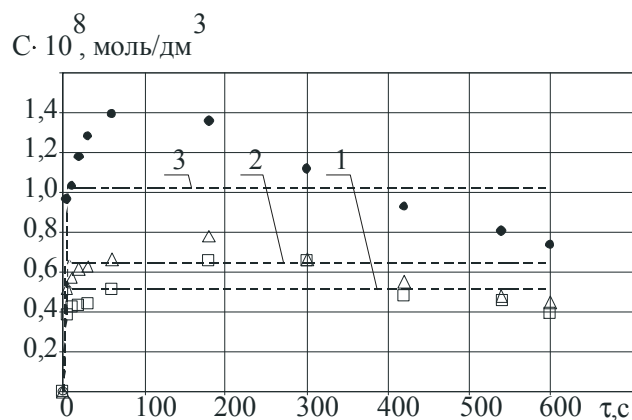


Рис. 3. Залежність концентрації радикалів гідроксилу від часу залежно від питомої ефективної енергії $\epsilon_{акт}$: 1 – 25,6Вт/дм³; 2 – 36,4Вт/дм³; 3 – 42,56Вт/дм³. Криві – розрахункові дані отримані за рівнянням (21), точки – дані за рівнянням (9)

Максимальні відхилення концентрацій OH^* радикалів за кінетичної моделлю відносно до розрахованих за аналітичною не перевищує 20%. Таким чином, розглянута аналітична модель хімічних процесів, зокрема, утворення і рекомбінації гідроксильних радикалів, що відбуваються у воді під впливом гідродинамічної кавітації, достатньо точно описує їх кількісну зміну з часом.

Література

1. Маргуліс М.А. Изучение энергетики и механизма звукохимических реакций. Соотношение выходов водорода и перекиси водорода в различных водных системах / М.А. Маргуліс, Ю.Т. Диденко // Журнал физической химии. -1984. - Т.LVIII, №6. - С. 1402-1405.
2. Маргуліс М.А. Основы звукохимии / М.А. Маргуліс. -М.: Химия, 1984. -272 с.
3. Маргуліс М.А. Сонолюминисценция и ультразвуковые химические реакции. Обзор / М.А. Маргуліс. // Акуст. журн. - 1969.- Т. 15, Вып.2. - С. 1454-1482.
4. Вітенько Т.М. Гідродинамічна кавітація як один із способів активації рідких середовищ./ Т.М. Вітенько, О.Р. Гащин // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2006. -том 2. - №28. -С. 22–24.
5. Пикаев А.К. Импульсный радиолиз воды и его применение. / А.К. Пикаев -М.: Атомиздат, 1980.- 277 с.
6. Пискарев А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. / А.К. Пискарев - М.: Наука, 1986. - 439 с.
7. Аристова Н.А. Разложение муравьиной кислоты в различных окислительных процессах / Н.А. Аристова, Н. Карпель Вель Лейтнер, И.М. Пискарев // Химия высоких энергий. - 2002. - Т. 36, №3. - С. 228-234.
8. Пискарев И.М. Модель реакций при коронном разряде в системе O₂(г)-H₂O. / И.М. Пискарев // Журнал физической химии. - 2000. - Т 74, № 3. - С.546-551.

У статті розглянуто проблему забруднення ґрунтового середовища та підземних вод шкідливими речовинами. Розроблені математичні моделі для прогнозування міграції забрудників вглиб ґрунту. Наведені результати експериментальних досліджень міграції азотних мінеральних добрив молекулярно-дифузійним шляхом

Ключові слова: міграція, мінеральні добрива, молекулярна дифузія, математичні моделі

В статье рассмотрена проблема загрязнения почвенной среды и подземных вод вредными веществами. Разработаны математические модели для прогнозирования миграции загрязнений вглубь почвы. Приведены результаты экспериментальных исследований миграции азотных минеральных удобрений молекулярно-диффузионным путем

Ключевые слова: миграция, минеральные удобрения, молекулярная диффузия, математические модели

In the article the problem of pollution of soil environment and underground waters by harmful substances was overviewed. Mathematical models to forecast the migration of pollutants through the soil were carried out. Results of experimental researches of migration of nitrogen mineral fertilizers in molecular-diffusion way are represented

Key words: migration, mineral fertilizers, molecular diffusion, mathematical models

Проникнення різного роду речовин крізь ґрунтовий шар відбувається постійно, посилюючись у період, коли відбувається швидке танення снігу та випадає

МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ ДИФУЗІЙНО- КОНТРОЛЬОВАНОЇ МІГРАЦІЇ ЗАБРУДНИКІВ У ҐРУНТОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ

УДК 66.021.3:615.015.14

Я.М. Гумницький

Доктор технічних наук, професор*

Контактний тел.:(032) 258-23-54, 097-471-63-74

E-mail: jgumnitsky@ukr.net

О.В. Люта

Кандидат технічних наук, асистент*

Контактний тел.: (032) 258-23-54, 067-801-93-08

E-mail: atamanyuk@ukr.net

*Кафедра "Екологія та охорона навколишнього середовища"

Національний університет "Львівська політехніка"
вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, 79013

велика кількість опадів. Таким чином забрудники з атмосфери, а також ті, які потрапили на поверхню ґрунтового середовища, швидко проникають у глибинні