

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Հայաստանի քիմիական հանդես
Химический журнал Армении 74, №3-4, 2021 Chemical Journal of Armenia

УДК 544.57

АКУСТИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Я. О. ШАБЛОВСКИЙ

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого
Белоруссия, 246746, г. Гомель, просп. Октября, 48
E-mail: ya.shablosky@yandex.ru

Проанализированы качественные и количественные закономерности влияния ультразвука на химические процессы в гомогенных и в гетерогенных системах. Показано, что звукохимический эффект может быть не только положительным (инициирование химической реакции), но и отрицательным (подавление реакции). Соответственно, в экстремальном случае возможен звукохимический резонанс (максимум эффективности акустического воздействия) либо звукохимический антирезонанс (минимум эффективности акустического воздействия). Ультразвуковая обработка конденсированных сред в режиме стоячей волны позволяет контролировать характерный размер частиц плотных фракций: укрупнять частицы кристаллического осадка (сонаиндуцированный эффект Тананаева) либо, наоборот, измельчать плотную фазу без использования мелющих тел.

Библ. ссылок 28.

Введение

Хорошо известно, что влияние физических факторов на химические реакции может быть решающим и даже бифуркативным: достаточно упомянуть реакции, у которых природа продукта зависит от геометрии реактора [1]. Известны целые классы химических реакций, протекающих только при определенном физическом воздействии на реакционную смесь [2]. Такие реакции представляют особый интерес для химической технологии, поскольку нетермическая активация весьма высокоселективна. Кроме того, активирующие физические воздействия, как правило, очень легко варьировать в широких пределах, что позволяет столь же легко контролировать химический процесс. Ранее [3] нами были обобщены результаты исследования возможностей управления протеканием реакций посредством воздействия статических полей. Предмет данного обзора – акустическая активация химических реакций.

Ультразвуковое воздействие на реакционную смесь способно обеспечить воспроизводимый альтернативный путь синтеза целевого продукта [4, 5]. Опыты [6, 7] наглядно продемонстрировали, что в ультразвуковом поле возможны химические реакции, неосуществимые в обычных условиях. Длительное время теоретическим фундаментом звукохимии (очень часто называемой также сонохимией) служила кавитационная теория [8], но за последние два десятилетия проблематика звукохимии распространилась на гетерогенные системы [9]. Далее мы проанализируем звукохимические процессы в гомогенных и в гетерогенных системах, опираясь на общие законы акустики [10].

Общая звукохимия

Распространяющаяся в веществе акустическая волна с интенсивностью I и частотой f вызывает упругие объемные деформации вещества с амплитудой

$$\tilde{\delta}_m = \frac{1}{\pi\sqrt{2\mathcal{R}}} \cdot \frac{\sqrt{I}}{f}, \quad (1)$$

где \mathcal{R} – акустическое сопротивление вещества. Такие деформации эквивалентны воздействию периодически изменяющегося давления с амплитудой

$$\tilde{p}_m = \sqrt{2I\mathcal{R}}. \quad (2)$$

При этом в произвольный момент времени t

$$W_k + W_n = W_y = \text{const},$$

где

$$W_k = \frac{M\omega^2\tilde{\delta}_m^2}{2} \cos^2\omega t, \quad W_n = \frac{M\omega^2\tilde{\delta}_m^2}{2} \sin^2\omega t \quad (3)$$

– соответственно кинетическая и потенциальная энергия упругих деформаций, M – молярная масса вещества, $\omega = 2\pi f$.

Энергия W_y циклично обратимо перераспределяется между регулярно чередующимися областями разрежения и сжатия, поэтому при анализе звукохимических процессов должна оцениваться не энергия, а эксергия реакционной смеси – часть ее энергии, доступная для преобразования в другие виды энергии. В отсутствие статических внешних полей эксергия Ξ имеет термическую и химическую составляющие [11]. При умеренных частотах поглощение акустических волн незначительно, и в ультразвуковом поле изменяется преимущественно химическая эксергия Ξ_{ch} – энергетическая обеспеченность протекания химической реакции в данной системе. Приняв во внимание, что коле-

бательная скорость деформаций и их колебательное ускорение имеют соответственно амплитуды

$$\tilde{v}_m = \sqrt{\frac{2I}{\mathcal{R}}}, \tilde{b}_m = 4\pi f \sqrt{\frac{I}{2\mathcal{R}}}, \quad (4)$$

из (1), (3), (4) находим: химическая эксергия n -компонентной реакционной смеси в ультразвуковом поле выражается равенством

$$\Xi_{ch} = (\Xi_{ch})_0 + \Delta\Xi_{ch} = (\Xi_{ch})_0 + \dot{\Xi}_{ch}t, 0 \leq t \leq \frac{1}{f}, \quad (5)$$

где

$$\dot{\Xi}_{ch} = 8\pi If \sum_{l=1}^n \frac{v_l M_l}{\mathcal{R}} \quad (6)$$

– средняя скорость акустоиндуцированного изменения химической эксергии, v – число молей вещества, $(\Xi_{ch})_0$ – химическая эксергия реакционной смеси в отсутствие ультразвукового воздействия. При акустических расчетах обычно полагают

$$\mathcal{R}(f) = \frac{\bar{\mathcal{R}}}{1 - g\sqrt{f}}, \quad (7)$$

где g – константа дисперсии, $\bar{\mathcal{R}} = \mathcal{R}|_{f \rightarrow 0}$. Подставляя (7) в (6), окончательно получаем:

$$\dot{\Xi}_{ch} = 8\pi If \sum_{l=1}^n \left[\frac{v_l M_l}{\bar{\mathcal{R}}} \left(1 - g_l \sqrt{f} \right) \right] \quad (8)$$

Перейдем к детальному обсуждению качественных и количественных закономерностей звукохимических реакций.

Звукохимия гетерогенных систем

Равенства (5), (8) позволяют сделать следующие выводы.

I. Акустическое воздействие может не только инициировать химические реакции (положительный звукохимический эффект), но и подавлять их (отрицательный звукохимический эффект).

II. Из-за необходимости накопления в реакционной смеси химической эксергии до ее порогового значения, отвечающего инициированию либо подавлению реакции, звукохимический эффект возможен только при надпороговых значениях произведения If .

III. Зависимость $\dot{\Xi}_{ch}(f)$ полиэкстремальна, вследствие чего существуют частоты звукохимических резонансов и антирезонансов – максимумов и минимумов эффективности акустического воздействия.

Существенно, что звукохимические резонансы и антирезонансы могут наблюдаться не только при изменении f . Из (8) видно, что экстрем-

мальные звукохимические частоты зависят от взаимного соотношения характеристик компонентов системы. При проведении звукохимической реакции в жидкой среде смена растворителя вызывает изменение характеристических частот реакционной системы, в результате чего частота ультразвука может оказаться близкой к резонансной либо к антирезонансной. Последнее, например, имело место при осуществлении в акустическом поле конденсации альдегидов и кетонов с эфирами α -галогенкарбоновых кислот в аprotонном растворителе (реакции Реформатского). А именно, эффект воздействия ультразвука на реакции Реформатского был обнаружен только при использовании в качестве растворителя диоксана [12]; при использовании эфира и бензола этот эффект не проявился, т.е. имел место звукохимический антирезонанс.

Звукохимический резонанс был обнаружен лишь недавно [13, 14], хотя еще М.А. Маргулис [15, с. 207], отметив резкое снижение скорости соноиндуцированного жидкофазного окисления алканов при повышении частоты ультразвука от 1 до 16 кГц , предположил существование оптимальной частоты звукохимического процесса. Впоследствии аналогичное предположение выдвинули авторы [16], анализируя результаты ультразвуковой обработки природных вод.

Прямые измерения (см., например, [17]) показывают, что соноиндуцированные изменения ΔpH водородного показателя водных систем весьма значительны, но неоднозначны: $-3 < \Delta\text{pH} < 3$. Авторы [18] обратили внимание, что результат звукохимического процесса зависит от выбора сочетания амплитуды (т.е. интенсивности) и частоты ультразвука. Это закономерно, поскольку при заданном термобарическом состоянии реакционной смеси заданного состава звукохимический эффект возможен только при надпороговых значениях произведения If . Проанализируем химическую природу ультразвуковой обработки воды более детально.

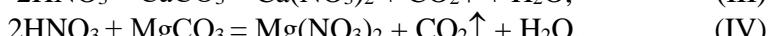
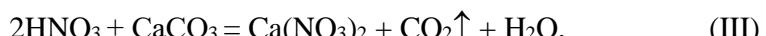
При $\Xi_{\text{ch}} \geq 232,8 \text{ кДж/моль}$ преодолевается термодинамический порог протекания реакции



Образование пероксида водорода приводит к связыванию растворенного в воде азота:



Известно, что если реакция (II) протекает при комнатной температуре, то азотистая кислота образуется в химически неактивной таутомерной форме $\text{N}(\text{H})\text{O}_2$. В свою очередь, азотная кислота взаимодействует с кальцитом CaCO_3 и магнезитом MgCO_3 :



При проведении ультразвуковой обработки водной системы в закрытом объеме вода насыщается углекислым газом, образующимся в результате реакций (III) и (IV). Наши исследования показали: в диапазоне концентраций $-9,75 \leq \log C_{CO_2} \leq -1$

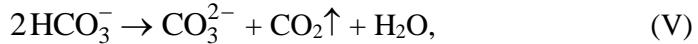
$$pH = 1 + 6,5136 (-2 - \log C_{CO_2})^{1/4},$$

$$pH = \frac{1}{0.1026 + 0.008481 p_{CO_2}^{0.2375}},$$

где $[p_{CO_2}]$ = Па. При этом по мере нагревания воды от точки плавления до точки кипения при атмосферном давлении растворимость углекислого газа в воде убывает с ростом температуры по закону

$$C_{CO_2} = \frac{1}{1 + 0,03238t + 0,00074t^2},$$

где $[t]$ = °C. В силу этих зависимостей насыщение воды углекислым газом тормозит протекание реакций (III) и (IV) и одновременно замедляет разложение гидрокарбонат-ионов



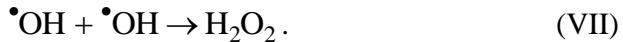
являющееся первой ступенью кристаллизации карбонатов кальция и магния. Если же ультразвуковая обработка проводится в открытом объеме, то удаление растворенного углекислого газа волнами акустического давления (2) интенсифицирует процесс (V) и тем самым ускоряет кристаллизацию $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в объеме раствора. Вместо поликристаллических отложений на поверхностях карбонаты кальция и магния образуют высокодисперсный шлам, легкорастворимый в азотной кислоте [реакции (III) и (IV)]. Благодаря тому, что равновесия (III) и (IV) в данном случае также смещены вправо, вслед за карбонатным шламом растворяются карбонатные отложения на поверхностях.

Ультразвуковая обработка реакционных смесей, как правило, проводится для активации целевого процесса, поэтому в подавляющем большинстве литературных источников описаны положительные звукохимические эффекты. О наблюдении отрицательного звукохимического эффекта до настоящего времени сообщали только авторы [19, 20]. Между тем, звукохимические реакции "предрасположены" к протеканию в колебательном режиме: положительный звукохимический эффект легко сменяется отрицательным и обратно. В особенности это относится к жидкофазным звукохимическим реакциям.

В водных растворах в ультразвуковом поле при отсутствии кавитации протекает реакция (I), а в кавитационном режиме происходит сонолиз воды [2]



сопровождающийся рекомбинационным образованием пероксида водорода



У пероксида водорода окислительные и восстановительные свойства проявляются в равной мере, благодаря чему при звукохимических реакциях в водных системах возможны концентрационные колебания типа Брея-Либавского либо Бриггса-Раушера.*)

Инверсия звукохимического эффекта в жидкофазной реакционной смеси может вызываться изменением условий газообмена. Так, например, одинаковая (по мнению авторов [22]) ультразвуковая обработка двух образцов хлебного кваса дала диаметрально противоположные результаты: у одного образца органолептические показатели ощутимо улучшились, а у другого – ухудшились до неприемлемых. Авторы [22] не комментировали эти различия, истинной причиной которых явилось различие условий протеканияsonoиндуцированной сахароаминной конденсации (реакции Майяра). Первый образец был обработан в закрытом объеме, что исключило свободный газообмен с воздухом и тем самым воспрепятствовало протеканию реакций (I) и (II), повышающих кислотность раствора. При этом ультразвуковая обработка обеспечила удаление из раствора части содержащегося в нем углекислого газа, что повысило щелочность раствора. Как известно [23, р. 150–151], повышенная щелочность благоприятствует реакции Майяра, в результате чего имела местоsonoиндуцированная карамелизация продукта. В то же время, второй образец обрабатывался в открытом объеме, т.е. в условиях неограниченного газообмена с воздухом. Это обусловило протекание реакций (I) и (II) и в конечном итоге привело к окислению липидов.

В общем случае зависимость мольной доли x растворенного газа от температуры T определяется уравнением

$$\frac{d \ln x}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (9)$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная, ΔH – изменение молярной энталпии газа при его переходе из свободного состояния в насыщенный этим газом раствор. Примем во внимание соотношение $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, где ΔS и ΔG – соответственно изменения молярной энтропии газа и его молярной энергии Гиббса при том же переходе. Воспользовавшись равенством

* Прямую регистрацию протекания звукохимической реакции в колебательном режиме осуществил С.Д. Арсентьев [21].

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p ,$$

где V – молярный объем, p – давление, нетрудно выразить изменение молярной энтропии газа при изменении его парциального давления:

$$S_2 - S_1 = - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp ,$$

где нижние индексы 1 и 2 соответствуют начальному и конечному состояниям. Для идеального газа это уравнение принимает вид

$$S_2 - S_1 = - R \ln \frac{p_2}{p_1} . \quad (10)$$

Применимельно к рассматриваемому случаю по закону Бойля-Мариотта вместо (10) будем иметь:

$$\Delta S = - R \ln \frac{V'_0}{V'} . \quad (11)$$

где V'_0 и V' – соответственно молярные объемы газа над раствором и в растворе. Возвращаясь с учетом (11) к уравнению (9), получаем:

$$\frac{d \ln x}{dT} = \frac{\Delta G}{RT^2} - T^{-1} \ln \frac{V'_0}{V'} . \quad (12)$$

Правая часть уравнения (12) – немонотонная функция температуры, вследствие чего в общем случае температурная зависимость растворимости газов имеет экстремум. Особое значение имеет то обстоятельство, что такой экстремум может быть достигнут при ультразвуковой обработке жидкости в замкнутом объеме в докавитационном режиме.

Изменение парциального давления газа над раствором изменяет молярный объем газа в растворе. Это влечет за собой изменение акустических свойств раствора и тем самым обусловливает изменение величиныsonoиндуцированного приращения его химической эксергии [формулы (5), (8)], что в конечном итоге приводит к динамическим изменениям величины ΔG , входящей в уравнение (12). Таким образом, при пороговом давлении нагнетаемого газа возможна инверсия температурного коэффициента его растворимости в ультразвуковом поле.

Результат воздействия ультразвукового поля на конденсированные среды существенно зависит от характерного размера l области, занимаемой данной конденсированной фазой.

При $l < \lambda/4$, где λ – длина акустической волны, действие ультразвука на конденсированные фракции является наиболее "щадящим", т.к. ультразвук огибает эти препятствия. Однако если указанные мелкие фракции склонны к агрегированию, то в ультразвуковом поле будет

иметь место их дезагрегация, обусловленная действием периодически изменяющегося давления с амплитудой (2).

Если находящееся при температуре T вещество обладает полиморфизмом, а давление $p = \tilde{p} \leq \tilde{p}_m$ смещает точку T_λ его полиморфного превращения до температуры $T_\lambda(\tilde{p}) \leq T$, то полупериод сжатия индуцирует полиморфное превращение этого вещества. Акустическое давление не только периодически изменяется со временем, но и периодично распределено в объеме вещества, поэтому в течение каждого полупериода сжатия полиморфное превращение испытывает некоторая доля вещества. В результате под действием ультразвука происходит постепенное замещение одной структурной модификации полиморфного вещества другой структурной модификацией. Такой процесс удалось осуществить при ультразвуковой обработке оксидов ZrO_2 и PbO [24]. При этомsonoиндуцированный переход $\alpha\text{-PbO} \rightarrow \beta\text{-PbO}$ представляет особый интерес как проявлениеsonoэффекта Хедвалла – усиления реакционной способности кристаллического вещества вблизи точки его полиморфного превращения в ультразвуковом поле. В обычных условиях $\alpha\text{-PbO}$ устойчив вплоть до температур $\sim 490^\circ\text{C}$, тогда как в ультразвуковом поле уже при 90°C красный $\alpha\text{-PbO}$ даже без дальнейшего нагрева превращается в желтый $\beta\text{-PbO}$ с последующим окислением до Pb_3O_4 .

При $l \geq \lambda/4$ акустическая волна отражается от поверхности любой конденсированной фазы протяженностью l . Если отражающая поверхность перпендикулярна направлению распространения волны, а между излучателем и отражателем укладывается целое число полуволн, то возникает стоячая волна, в пучностях которой давление достигает величины

$$\hat{p} = \sqrt{8I\mathcal{R}}. \quad (13)$$

Из (13) следует, что в режиме стоячей волны при

$$I > \frac{\bar{p}^2}{8\mathcal{R}} \quad (14)$$

ультразвуковая обработка твердого вещества с плотностью ρ и пределом прочности \bar{p} вызовет разрушение этого вещества на фрагменты с максимальным линейным размером L в промежутке значений

$$\frac{\mathcal{R}}{4\rho f} < L < \frac{\mathcal{R}}{2\rho f}. \quad (15)$$

Это позволяет измельчать конденсированные фракции любой твердости, не используя мелющие тела, т.е. не засоряя диспергируемую фазу.

Критерия (14), (15) также определяет режим обработки кристаллизационного раствора для улучшения фильтруемости осадка путемsonoиндуцированного преобразования коллоида в крупнозернистый осадок. Ультразвуковые колебания разрушают коагуляционную структуру первичного (коллоидного) осадка. Места нарушенных коагуляционных контактов частиц осадка становятся зонами гетерогенной кристаллизации осаждаемого вещества. Для гетерогенной кристаллизации достаточно минимального пересыщения, поэтому кратковременное ультразвуковое воздействие на первичный осадок перенаправляет дальнейшее осаждение вещества в русло достраивания уже имеющихся кристаллитов, т.е. обеспечивает наращивание частиц осадка. Качество получаемого осадка дополнительно повышается за счет того, что колебания акустического давления вызывают "трехмерное" перемешивание раствора. Это создает однородное распределение пересыщения в объеме, в обычных условиях возможное только при осаждении из гомогенного раствора. В результате при ультразвуковой обработке кристаллизационного раствора в режиме, определяемом условиями (14), (15), будет иметь местоsonoиндуцированный эффект Тананаева (см. [25]).

Кавитационная звукохимия

При $I > 1 \text{ Вт/см}^2$ воздействие ультразвука умеренных частот ($f = 20 \div 500 \text{ кГц}$) вызывает в низковязких жидкостях акустическую кавитацию [26]. Схлопывание кавитационной полости, обычно имеющей радиус $r_c \sim 10 \div 50 \text{ мкм}$, сопровождается аномально быстрым (10^9 К/с и выше) охлаждением соответствующей микрообласти жидкости. При таких скоростях охлаждения регуляризация расположения атомов, необходимая для кристаллизации, невозможна. По указанной причине твердое вещество, образующееся в результате химического процесса в условиях акустической кавитации, представляет собой аморфную фазу из твердых микрочастиц с характерным размером r_c .

Акустическая кавитация часто сопровождается сонолюминесценцией, проявления которой определяются особенностями возбужденного состояния молекул в кавитационной полости. Если рекомбинации молекулярных радикалов приводят к возникновению возбужденных молекул в синглетном состоянии, то в объеме жидкости наблюдаются отдельные точечные вспышки (sonoфлуоресценция). Если же возбужденные молекулы образуются в триплетном состоянии, то сонолюминесцентное излучение устойчиво и непрерывно (sonoфосфоресценция). При этом в последнем случае сонолюминесценцию легко подавить маг-

нитным полем, воздействие которого трансформирует триплетные ре-комбинирующие пары в синглетные.*)

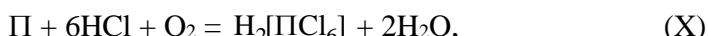
Температура в кавитационной полости намного превышает критическое значение для любого растворителя, поэтому акустическая кавитация вызывает сонолиз: молекулы растворителя и растворенных веществ разлагаются, образуя радикальные пары. Схлопывание одной кавитационной полости порождает от 10^4 до 10^6 радикальных пар [26], т.е. по своей удельной производительности сонолиз существенно пре-восходит фотолиз и радиолиз. Время существования радикалов $\tau_r \sim 10^{-5} \div 10^{-3}$ с, тогда как схлопывание кавитационной полости происходит за время, ограниченное полупериодом акустического колебания, а точнее, полупериодом сжатия. При $2\tau_r f < 1$ химически активные радикалы, возникшие в кавитационной полости, после ее схлопывания переходят в жидкую среду, резко повышая ее химическую активность. Благодаря этому расширяются возможности растворения кислотоупорного минерального сырья. Для полноты обсуждения этой проблемы начнем с наиболее простого примера – с получения герmania-нийсодержащих растворов.

При промышленном производстве германия Ge сырье обрабатывают соляной кислотой для последующей отгонки низкокипящего хлорида германия (IV), но осуществлению этого процесса препятствует гидролиз продукта выщелачивания:



При создании в растворе выщелачивания акустической кавитации повышается кислотность раствора [реакции (II) и (VII)], что подавляет нежелательную реакцию (VIII). Примечательно, что авторы [28], непосредственно наблюдавшие такое подавление, не придали ему значения, поскольку расценивали ультразвуковую обработку раствора выщелачивания лишь как альтернативу механическому перемешиванию.

В вышеописанном случае равновесие основной реакции растворения подвижно, и действие, оказываемое акустической кавитацией, является вспомогательным. Значение акустической кавитации существенно возрастает, если в ее отсутствие необходимая реакция окисления практически не идет. Классический пример – платиноидное сырье. Его переработка требует перевода платиноидов в раствор, но Ru, Rh, Ir и Os не растворяются даже в кипящей "царской водке". По совокупности технологических факторов предпочтительны реакции



*) Такое подавление наблюдал J. B. Young с соавт. [27].

{где $\Pi = \text{Pt, Pd, Ru, Ir либо Os}$ }, протекающие при выщелачивании платиноидов гидрохлорированием в автоклавных условиях. Между тем, при акустической кавитации легко реализуются недостижимые в автоклаве сверхкритические температуры и давления, а химическую эрозию дополняет физическая эрозия, ускоряющая растворение. Особое значение имеет то обстоятельство, что фокусирование ультразвука на находящемся в жидкости твердом веществе превращает кавитирующий приповерхностный слой жидкости в "избирательно агрессивный" растворитель, действующий преимущественно на растворяемое вещество, а не на стенки реактора.

Указанная избирательность обеспечивается тем, что энергия, подводимая к ультразвуковому излучателю, сосредоточивается в фокальном пятне. Это пятно удалено от излучателя на расстояние

$$F = \frac{D}{2 \operatorname{tg}(\varpi/2)} \quad (16)$$

и имеет площадь

$$s_F \approx 4,6734 \frac{c^2}{\varpi^2}, \quad (17)$$

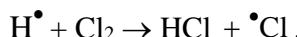
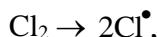
где D и ϖ – соответственно линейная и угловая апертура излучателя, c – скорость звука в жидкой среде. Во избежание потерь на отражение для образца растворяемой твердой фазы с характерным линейным размером L должно выполняться требование

$$Lf < \frac{c}{4}. \quad (18)$$

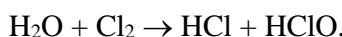
Тогда излучатель мощностью W создает в фокальном пятне интенсивность

$$I_F \approx \frac{5\pi W f^2}{6c^2} \sin^2(\varpi/2). \quad (19)$$

Наибольшая эффективность растворения достигается при кавитационном сонолизе соляной кислоты, барботируемой хлором. В этом случае протекают реакции



Нагнетание хлора сдвигает вправо равновесие реакции дисмутации хлора в воде



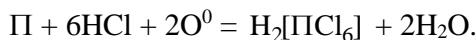
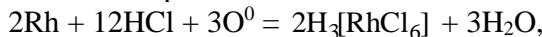
Хорошо известно, что в обычных условиях (в отсутствие кавитации) в сильнокислой среде хлорноватистая кислота распадается согласно уравнению



В кавитационных областях ее распад происходит согласно уравнению



В итоге при барботировании соляной кислоты хлором в условиях акустической кавитации вместо трудноосуществимых реакций (IX) и (X) протекают "технологически равноценные" им реакции образования гексахлороплатинатов водорода



При этом для создания акустической кавитации в соляной кислоте оптimalен диапазон концентраций $38,4 \div 38,9$ мас.% HCl.

Заключение

Акустическое воздействие может не только инициировать химические реакции (положительный звукохимический эффект), но и подавлять их (отрицательный звукохимический эффект). Химическая эксергия $\dot{\Xi}_{\text{ch}}$ n -компонентной реакционной смеси в ультразвуковом поле выражается равенствами (5), (8). Из-за необходимости накопления в реакционной смеси химической эксергии до ее порогового значения, отвечающего инициированию либо подавлению реакции, звукохимический эффект возможен только при надпороговых значениях произведения If .

Зависимость $\dot{\Xi}_{\text{ch}}(f)$ поликстремальна, вследствие чего существуют частоты звукохимических резонансов и антирезонансов – максимумов и минимумов эффективности акустического воздействия. Существенно, что звукохимические резонансы и антирезонансы могут наблюдаться не только при изменении f , но и при варьировании качественного и количественного состава реакционной смеси.

В жидкофазной реакционной смеси изменение условий газообмена может вызывать инверсию звукохимического эффекта. В общем случае температурная зависимость растворимости газов имеет экстремум [уравнение (12)], и при пороговом давлении нагнетаемого газа возможна инверсия температурного коэффициента его растворимости в ультразвуковом поле.

Ультразвуковая обработка конденсированных сред в режиме стоячей волны позволяет контролировать характерный размер частиц плотных фракций. Существенно, что, выбирая режим обработки в соответствии с условиями (14), (15), можно укрупнить частицы кристаллического осадка (соноиндуцированный эффект Тананаева) либо, наоборот, измельчать плотную фазу любой твердости без использования мелющих тел.

Ультразвуковая обработка жидкостей в режиме акустической кавитации позволяет получить "избирательно агрессивный" растворитель, действующий преимущественно на растворяющее вещество, а не на стенки реактора. Такая избирательность обеспечивается тем, что энергия, подводимая к ультразвуковому излучателю, сосредоточивается в фокальном пятне [формулы (16)-(19)].

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱԿՈՒՏԻԿԻԿ ԱԿՏԻՎԱՑՈՒՄԸ

Յ.Օ. ՇԱԲԼՈՎՍԿԻ

Տեսականորեն հետազոտված են կոնդենսացված միջավայրերում ուլտրաձայնային տառանումների փոխազդեցության տարրեր ասպեկտները քիմիական ակտիվ նյութերի հետ: Իրականացված է հետերոգեն և հոմոգեն համակարգերում ուլտրաձայնի ազդեցության վերլուծությունը քիմիական պրոցեսներում: Հոդվածում ցույց է տրված, որ գործընթացի իրականացման պայմաններից կախված ուլտրաձայնը կարող է ունենալ ինչպես դրական, այնպես էլ բացասական ազդեցություն: Հետազոտված են այնպիսի գործոնների ազդեցությունը, որոնք են՝ ջերմաստիճանը և մագնիսական դաշտի առկայությունը: Հետերոգեն համակարգերում, որտեղ գոյանում են կանգուն ալիքներ, ուլտրաձայնի ազդեցությունը ավելի վատ է արտահայտված: Դրա հետ մեկտեղ հնարավոր է պինդ փուլում գտնվող մասնիկների և մանրացումը, և՝ խոչորացումը:

ACOUSTIC ACTIVATION OF CHEMICAL REACTIONS

Ya. O. SHABLOVSKY

Gomel State Technical University
Byelorussia, 246746, Gomel, October av., 48
E-mail: ya.shablosky@yandex.ru

The review deals with qualitative and quantitative characteristic features of sonoinduced chemical processes in homogeneous and heterogeneous systems. A sonochemical effect can be either positive (promoting a reaction) or negative (suppressing a reaction). In an extreme case a sonochemical resonance or a sonochemical antiresonance can occur. Ultrasonic processing condensed media in a standing-wave regime enables to control the grain size of dense fractions. Namely, the sediment grain size can be enhanced (Tananayev sonoinduced effect) or, vice versa, a dense phase can be comminuted without grinding.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тоноян А.Օ., Դավտյան Դ.С., Կետյան Ա.Գ., Դավտյան Ս.Պ. // Խիմ. յ. Արմենիա, 2015, թ. 68, №2, ս. 285.
- [2] Арсентьев С.Д. // Журн. физ. химии, 2020, т. 94, №9, с. 1355.
- [3] Шабловский Я.О. // Хим. յ. Արմենիա, 2020, թ. 75, №2-3, ս. 156.
- [4] Маркарян Р.Э., Այրառելյան Գ.Կ., Մարքարյան Է.Ա., Նորավան Ա.Ս. // Խիմ. յ. Արմենիա, 1997, թ. 50, №3-4, ս. 98.
- [5] Гарibyan T.Ա., Մինասյան Վ.Տ., Գրիգորյան Р.Ռ., Մուրադյան Ա.Ա. // Խիմ. յ. Արմենիա, 2002, թ. 55, №4, ս. 8.

- [6] Арсентьев С.Д. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №4, с. 65.
- [7] Арсентьев С.Д. // Хим. ж. Армении, 2008, т. 61, №1, с. 3.
- [8] Margulies M.A. Sonochemistry and cavitation. London: Gordon & Breach, 1995, 546 p.
- [9] Минасян В.Т., Вартикан Л.А., Хачатрян А.А. // Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, №4, с. 443.
- [10] Мартынов Г.А. // Теоретич. и математич. физика, 2006, т. 146, №2, с. 340.
- [11] Шабловский Я.О. // Теоретич. основы химич. технологии, 2013, т. 47, №5, с. 558.
- [12] Han, B., Boudjouk P. // The Journal of Organic Chemistry, 1982, v. 47, №25, p. 5030.
- [13] Fadeev G.N., Kuznetsov N.N., Beloborodova E.F., Matakova S.A. // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2010, v. 84, №13, p. 2254.
- [14] Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Кузнецов Н.Н. // Инженерный журнал: наука и инновации, 2013, № 6 (18), с. 57.
- [15] Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. 288 с.
- [16] Балинченко О.И., Гресь А.Е. // Биотехнологии очистки воды / Редколлегия: В.Ф. Мущанов, В.И. Нездойминов, В.С. Рожков и др. – Макеевка: ДонНАСА, 2020, с. 31.
- [17] Mead E.L., Sutherland R.G., Verrall R.E. // Canadian Journal of Chemistry, 1976, v. 54, №7, p. 1114.
- [18] Балинченко О.И., Нездойминов В.И. // Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия: Проблемы экологии, 2010, №1-2, с. 73.
- [19] Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Богатов Н.А., Николаев А.Л. // Доклады РАН, 2019, т. 487, №3, с. 275.
- [20] Богатов Н.А., Савина А.С., Болдырев В.С. // Успехи в химии и химической технологии, 2020, т. 34, №7, с. 61.
- [21] Арсентьев С.Д. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №3, p. 18.
- [22] Демченко В.А., Образцова А.С., Иванова М.А. // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий, 2016, №4 (70), с. 18.
- [23] Nursten H.E. The Maillard Reaction: Chemistry, Biochemistry and Implications. London: The Royal Society of Chemistry, 2005, 228 p.
- [24] Баранчиков А.Е. Твердофазныеsonoхимические реакции в оксидных системах: дис. канд. хим. наук: 02.00.01. М.: ИОНХ РАН, 2005, 149 с.
- [25] Пигага А., Тимофеева О. // Журн. прикл. химии, 2004, т. 77, №7, с. 1213.
- [26] Маргулис М.А. // Химия высоких энергий, 2004, т. 38, №5, с. 323.
- [27] Young J.B., Schmiedel T. // Physical Review Letters, 1996, v. 77, №23, p. 4816.
- [28] Libo Z., Jinhui P. // Ultrasonics Sonochemistry, 2016, v. 31, №1, p. 143.