

СОНОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ АКУСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Я.О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет
им. П.О. Сухого, г.Гомель, Республика Беларусь

Проанализированы технологически значимые факторы, обеспечивающие возможности управления сонохимическими процессами. Выявлены качественные и количественные закономерности влияния акустических воздействий на химические процессы в гомогенных и в гетерогенных реакционных системах. Показано, что сонохимический эффект может быть не только положительным (инициирование химической реакции), но и отрицательным (подавление реакции). Соответственно, в экстремальном случае возможен сонохимический резонанс (максимум эффективности акустического воздействия) либо сонохимический антирезонанс (минимум эффективности акустического воздействия). Акустическая обработка конденсированных сред в режиме стоячей волны позволяет контролировать характерный размер частиц плотных фракций: укрупнять частицы кристаллического осадка (соноиндуцированный эффект Тананаева) либо, наоборот, измельчать плотную фазу без использования мелющих тел.

Ключевые слова: сонохимическая реакция, сонохимический процесс, сонохимический резонанс, сонохимический антирезонанс, сонохимическая эксергия, акустическая обработка.

Нетермический подвод энергии к химической системе обеспечивает возможность протекания в ней реакций с повышенной селективностью [1]. В акустическом поле возможны специфические (сонохимические) реакции, которые и являются предметом нашего исследования.

Во многих химико-технологических процессах задействованы жидкие среды. При высоких интенсивностях акустического воздействия в них может возникать кавитация, что, как известно [2], радикально меняет свойства жидкости. Именно кавитацией обычно объясняют специфику наблюдаемых на опыте сонохимических эффектов [3], однако пригодная для химико-технологических расчётов теория акустической кавитации до настоящего времени отсутствует. В связи с этим сочетание технологических параметров акустической обработки химических систем приходится подбирать по наитию.

Несмотря на эти трудности, в подавляющем большинстве случаев апробации сонохимических технологий вполне успешны [4, 5]. Имеются достаточные основания утверждать, что, задействуя в технологическом процессе акустические поля (особенно в безкавитационном режиме), можно перевести соответствующую химическую технологию на принципиально иной уровень. В первую очередь в этом контексте следует назвать переработку пищевого и лекарственного сырья [6], управление структурообразованием в высокомолекулярных системах [7], водоподготовку [8] и т.п.

Внедрение сонохимических технологий требует знания качественных и количественных закономерностей соноиндуцированного изменения химического и/или компонентного состава гетерогенных систем. Для выявления этих закономерностей в нашей работе мы будем использовать общие законы акустики [9].

Общая сонохимия

Распространяющаяся в веществе акустическая волна с интенсивностью I и частотой f вызывает упругие объёмные 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

$$W_k + W_{\Pi} = W_y = \text{const},$$

где

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

– 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 сонохимических процессов должна оцениваться не энергия, а эксергия реакционной смеси – часть её энергии, доступная для преобразования в другие виды энергии. В отсутствие статических внешних полей эксергия Ξ имеет термическую и химическую составляющие [10]. При умеренных частотах поглощение акустических волн незначительно, и в акустическом поле изменяется

преимущественно химическая эксергия Ξ_{ch} – энергетическая обеспеченность протекания химической реакции в данной системе. Приняв во внимание, что колебательная скорость деформаций и их колебательное ускорение имеют соответственно амплитуды

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

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

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

где

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

– средняя скорость акустоиндуцированного изменения химической эксергии, ν – число молей вещества, $(\Xi_{\text{ch}})_0$ – химическая эксергия реакционной смеси в отсутствие акустического воздействия. При акустических расчётах обычно полагают [11]

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

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

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

Перейдём к детальному обсуждению качественных и количественных закономерностей сонохимических реакций.

Сонохимия гетерогенных систем

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

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

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

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

Существенно, что сонохимические резонансы и антирезонансы могут наблюдаться не только при изменении f . Из (8) видно, что экстремальные сонохимические частоты зависят от взаимного соотношения характеристик компонентов системы. При проведении сонохимической реакции в жидкой среде смена растворителя вызывает изменение характеристических частот реакционной системы, в результате чего частота акустического поля 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 апротонном 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 сонохимический антирезонанс.

Сонохимический резонанс был обнаружен лишь недавно [13, 14], хотя ещё М.А. Маргулис [15], отметив резкое снижение скорости соноиндуцированного жидкофазного окисления алканов при повышении частоты акустического поля от 1 кГц до 16 кГц, предположил существование оптимальной частоты сонохимического процесса. Впоследствии аналогичное предположение выдвинули авторы [16], анализируя результаты акустической обработки природных вод. Проанализируем химическую природу акустической обработки воды более детально.

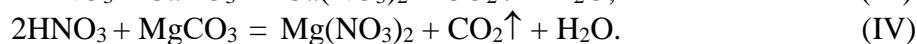
При $\Xi_{ch} \geq 232,8 \text{ кДж/моль}$ преодолевается термодинамический порог протекания реакции



Образование пероксида водорода приводит к связыванию растворённого 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 акустической обработки водной системы в закрытом объёме вода насыщается углекислым газом, образующимся в результате реакций (III) и (IV). Наши исследования показали: в диапазоне концентраций $-9,75 \leq \log c_{\text{CO}_2} \leq -1$

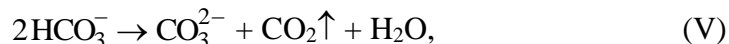
$$\text{pH} = 1 + 6,5136 (-2 - \log c_{\text{CO}_2})^{1/4},$$

$$\text{pH} = \frac{1}{0.1026 + 0.008481 p_{\text{CO}_2}^{0.2375}},$$

где $[p_{\text{CO}_2}] = \text{Па}$. 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

$$c_{\text{CO}_2} = \frac{1}{1 + 0,03238 t + 0,00074 t^2},$$

где $[t] = ^\circ\text{C}$. 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 акустическая обработка проводится в открытом объёме, то удаление растворённого углекислого газа волнами акустического давления (2) интенсифицирует процесс (V) и тем самым ускоряет кристаллизацию CaCO_3 и MgCO_3 в объёме раствора. Вместо поликристаллических отложений на поверхностях карбонаты кальция и магния образуют высокодисперсный шлам, легко растворимый 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.

Акустическая обработка реакционных смесей, как правило, проводится для активации целевого процесса, поэтому в подавляющем большинстве литературных источников описаны положительные сонохимические эффекты (см., например, [17, 18]). О наблюдении отрицательного сонохимического эффекта до настоящего времени сообщали только авторы [19, 20]. Между тем, сонохимические реакции "предрасположены" к протеканию в колебательном режиме: положительный сонохимический эффект легко сменяется отрицательным и обратно. В особенности это относится к жидкофазным сонохимическим реакциям.

В водных растворах в акустическом поле при отсутствии кавитации протекает реакция (I), а в кавитационном режиме происходит сонолиз воды [3]



сопровождающийся рекомбинационным образованием пероксида водорода



У пероксида водорода окислительные и восстановительные свойства проявляются в равной мере, благодаря чему при сонохимических

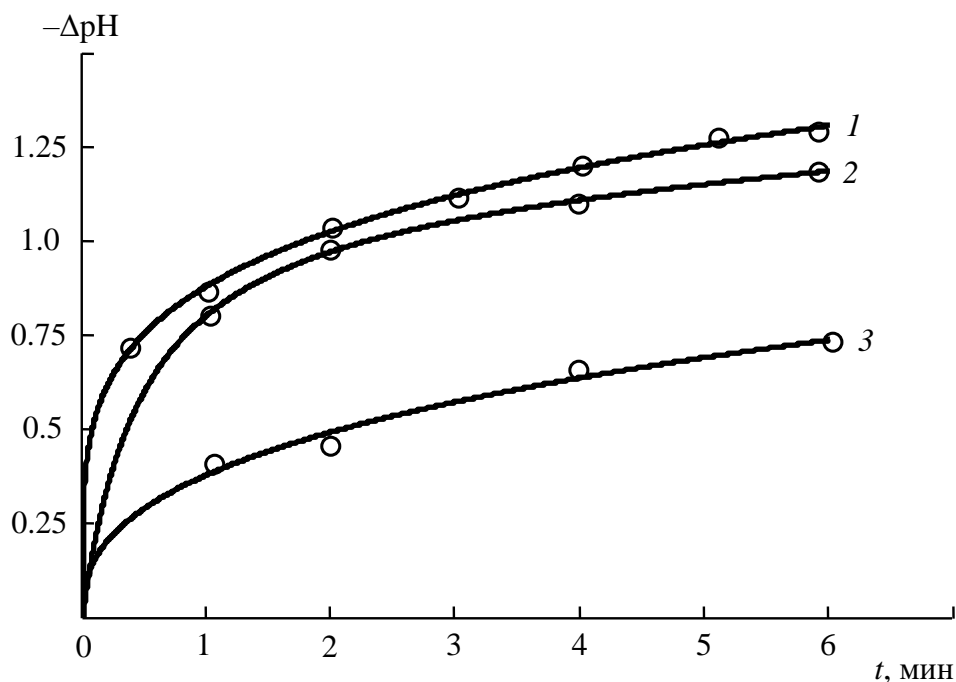
реакциях в водных системах возможны концентрационные колебания типа Брея-Либавского либо Бриггса-Раушера.*)

Инверсия сонохимического эффекта в жидкофазной реакционной смеси может вызываться изменением условий газообмена. Так, например, одинаковая (по мнению авторов [22]) акустическая 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 протекания соноиндуцированной сахароаминной конденсации (реакции Майяра). Первый образец был обработан в закрытом объёме, что исключило свободный газообмен с воздухом и тем самым воспрепятствовало протеканию реакций (I) и (II), повышающих кислотность раствора. При этом акустическая обработка обеспечила удаление из раствора части содержащегося в нём углекислого газа, что повысило щёлочность раствора. Как известно [23, р. 150–151], повышенная щёлочность благоприятствует реакции Майяра, в результате чего имела место соноиндуцированная карамелизация продукта. В то же время, второй образец обрабатывался в открытом объёме, т.е. в условиях неограниченного газообмена с воздухом. Это обусловило протекание реакций (I) и (II) и в конечном итоге привело к окислению липидов.

Рассмотренный пример наглядно показывает, что даже "пассивный" газообмен жидкофазной реакционной системы с атмосферой существенно влияет на сонохимический процесс. Нижеприведённый рисунок иллюстрирует сонохимические эффекты "активного" газообмена воды.

Были измерены приращения кислотности дистиллированной воды при её насыщении атмосферными газами в акустическом поле ($f = 22$ кГц). Насыщение воды кислородом интенсифицирует первичную реакцию (I). Насыщение воды азотом благоприятствует протеканию вторичной реакции (II) и тем самым усиливает смещение равновесия первичной реакции (I) вправо. По этой причине наибольший эффект был достигнут при насыщении воды воздухом, т.е. газовой смесью, состоящей приблизительно на 1/5 из кислорода и на 4/5 из азота.

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



Зависимость приращения кислотности от времени акустической обработки дистиллированной воды при её насыщении воздухом (1), кислородом (2) и азотом (3) при $f = 22$ кГц.

Как известно, в общем случае зависимость молярной доли x растворённого 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 энтальпии 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

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

где V – молярный объём, 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

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

Применительно 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 объёмы газа над раствором и в растворе. Возвращаясь с учётом (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 акустической обработке жидкости в замкнутом объёме в докавитационном режиме.

Изменение парциального давления газа над раствором изменяет молярный объём газа в растворе. Это влечёт за собой изменение акустических свойств раствора и тем самым обуславливает изменение величины соноиндуцированного 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 акустическом поле.

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

При $l < \lambda/4$, где λ – длина звуковой волны, действие акустического поля на конденсированные фракции является наиболее "щадящим": оно огибает эти препятствия. Однако если указанные мелкие фракции склонны к агрегированию, то в акустическом 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 периодически распределено в объёме вещества, поэтому в течение каждого полупериода сжатия полиморфное превращение испытает некоторая доля вещества. В результате под действием акустического поля происходит постепенное замещение одной

структурной модификации полиморфного вещества другой структурной модификацией. Такой процесс удалось осуществить при акустической обработке оксидов ZrO_2 и PbO [24]. При этом соноиндуцированный переход α - $PbO \rightarrow \beta$ - PbO представляет особый интерес как проявление соноэффекта Хедвалла – усиления реакционной способности кристаллического вещества вблизи точки его полиморфного превращения в акустическом поле. В обычных условиях α - PbO устойчив вплоть до температур $\sim 490^\circ C$, тогда как в акустическом поле уже при $90^\circ C$ красный α - PbO даже без дальнейшего нагрева превращается в жёлтый β - PbO с последующим окислением до Pb_3O_4 .

При $l \geq \lambda/4$ акустическая волна отражается от поверхности любой конденсированной фазы протяжённостью 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

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

акустическая обработка твёрдого 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 твёрдости, не используя мелющие тела, т.е. не засоряя диспергируемую фазу.

Условия (14), (15) также определяют режим обработки кристаллизационного раствора для улучшения фильтруемости осадка путём соноиндуцированного преобразования коллоида в крупнозернистый осадок. Упругие 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 акустическое 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 счёт того, что колебания акустического давления вызывают "трёхмерное" перемешивание раствора. Это создаёт

однородное распределение пересыщения в объёме, в обычных условиях возможное только при осаждении из гомогенного раствора. В результате при акустической обработке кристаллизационного раствора в режиме, определяемом условиями (14), (15), будет иметь место соноиндуцированный эффект Тананаева (см. [25]).

Кавитационная сонохимия

При $I > 1 \text{ Вт/см}^2$ воздействие ультразвука умеренных частот ($f = 20 \div 500 \text{ кГц}$) вызывает в низковязких жидкостях акустическую кавитацию [2, 15]. 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 твёрдое вещество, образующееся в результате химического процесса в условиях акустической кавитации, представляет собой аморфную фазу из твёрдых микрочастиц с характерным размером r_c .

Акустическая кавитация часто сопровождается сонолюминесценцией, проявления которой определяются особенностями возбуждённого состояния молекул в кавитационной полости. Если рекомбинации молекулярных радикалов приводят к возникновению возбуждённых молекул в синглетном состоянии, то в объёме жидкости наблюдаются отдельные точечные вспышки (сонофлуоресценция). Если же возбуждённые молекулы образуются в триплетном состоянии, то сонолюминесцентное излучение устойчиво и непрерывно (сонофосфоресценция). При этом в последнем случае сонолюминесценцию легко подавить магнитным полем, воздействие которого трансформирует триплетные рекомбинирующие пары в синглетные. Такое подавление наблюдал J. В. Young с соавт. [26].

Температура в кавитационной полости намного превышает критическое значение для любого растворителя, поэтому акустическая кавитация вызывает сонолиз: молекулы растворителя и растворённых веществ разлагаются, образуя радикальные пары. Схлопывание одной кавитационной полости порождает от 10^4 до 10^6 радикальных пар [3], т.е. по своей удельной производительности сонолиз существенно превосходит фотолиз и радиолиз. Время существования радикалов $\tau_r \sim 10^{-5} \div 10^{-3} \text{ с}$, 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 её схлопывания переходят в жидкую среду, что резко повышает химическую активность этой среды и тем самым расширяет

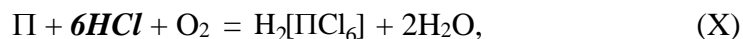
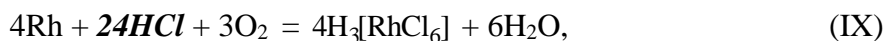
возможности растворения кислотоупорного минерального сырья. Для полноты обсуждения затронутой проблемы начнём с наиболее простого примера – с получения германийсодержащих растворов.

При промышленном производстве германия Ge сырьё 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), (VI), (VII)], что подавляет нежелательную реакцию (VIII). Примечательно, что авторы [27], непосредственно наблюдавшие такое подавление, не придали ему значения, поскольку расценивали акустическую 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 её отсутствие необходимая реакция окисления практически не идёт. Классический пример – платиноидное сырьё. Его переработка требует перевода платиноидов в раствор, но Ru, Rh, Ir и Os не растворяются даже в кипящей "царской водке". Универсальный приём – предварительное окисление упорных компонентов в щелочном расплаве – сопряжён с образованием в плаве большого количества солей и крайне неудобен. По совокупности технологических факторов [28] предпочтительно получение гексахлороплатинатов водорода:



где П = Pt, Pd, Ru, Ir либо Os. Для этого было предложено [29] выщелачивать платиноиды 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 твёрдом 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, сосредотачивается 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 твёрдой фазы с характерным линейным размером L должно выполняться требование

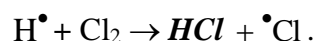
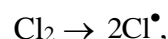
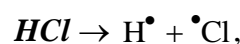
$$Lf < \frac{c}{4}. \quad (18)$$

Тогда излучатель мощностью W создаёт в фокальном пятне интенсивность

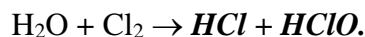
$$I_F \approx \frac{5\pi W f^2}{6c^2} \sin^2(\varpi/2). \quad (19)$$

Наибольшая эффективность растворения достигается при кавитационном сонолизе соляной кислоты, барботируемой хлором. Температуры распада молекул HCl и Cl_2 на атомы близки (~ 1700 К) и притом существенно ниже температуры в кавитационных полостях. По сравнению с другими жидкими окислителями соляная кислота в значительно большей степени подвержена сонолизу, в чём убеждает экспериментальное изучение её сонолюминесценции. Обнаружено [30], что по интенсивности сонолюминесценции ($3,2 \cdot 10^9$ фотон/с) соляная кислота сравнима с водой и азотной кислотой ($2,2 \cdot 10^9$ фотон/с и $3,8 \cdot 10^9$ фотон/с соответственно), обладающими по сравнению с HCl более богатыми спектрами возбуждённых состояний молекул.

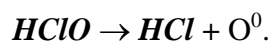
При барботировании соляной кислоты хлором в условиях акустической кавитации протекают реакции



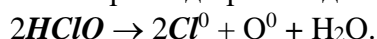
Нагнетание хлора сдвигает вправо равновесие реакции дисмутации хлора в воде



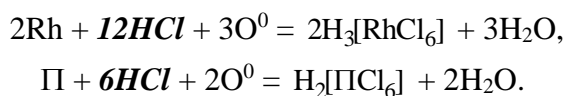
Хорошо известно, что в обычных условиях (в отсутствие кавитации) в сильноокислой среде хлорноватистая кислота распадается согласно уравнению



В кавитационных областях её 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



Для создания акустической кавитации в соляной кислоте оптимален диапазон концентраций 38,4 ÷ 38,9 мас.% HCl. Испытания показали, что при такой концентрации и интенсивности $I = 50 \text{ Вт/см}^2$ даже кристаллический SiO_2 растворяется со средней скоростью $\sim 20 \text{ мг/ч}$, не уступающей скорости плазмохимического травления.

Заключение

Акустическое воздействие может не только инициировать химические реакции (положительный сонохимический эффект), но и подавлять их (отрицательный сонохимический эффект). Химическая эксергия Ξ_{ch} n -компонентной реакционной смеси в акустическом поле выражается равенствами (5), (8). Из-за необходимости накопления в реакционной смеси химической эксергии до её порогового значения, отвечающего инициированию либо подавлению реакции, сонохимический эффект возможен только при надпороговых значениях произведения $I f$.

Зависимость $\dot{\Xi}_{\text{ch}}(f)$ полиэкстремальна, вследствие чего существуют частоты сонохимических резонансов и антирезонансов – максимумов и минимумов эффективности акустического воздействия. Существенно, что сонохимические 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 сонохимического 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 акустическом поле.

Акустическая 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 укрупнять частицы кристаллического осадка (соноиндуцированный эффект Тананаева) либо, наоборот, измельчать плотную фазу любой твёрдости без использования мелющих тел.

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

Список литературы

1. Смирнова Т.И., Хижняк С.Д., Никольский В.М., Халяпина Я.М., Пахомов П.М. // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 4. С. 406–411.
2. Дудкин Д.В., Федяева И.М., Журавлева Л.А. // Вестник ТвГУ. Серия "Химия". 2020. № 3 (41). С. 88–102.
3. Bhangu, S.K., Ashokkumar M. Theory of Sonochemistry // Topics in Current Chemistry. 2016. Vol. 374, № 4. P. 56-1–56-28.
4. Журавлев О.Е., Кротова Н.И., Травников Ю.Н., Ворончихина Л.И. // В кн.: Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии. Сборник материалов I Научно-технической конференции. Москва, 07 июня 2018 г. ФГУП «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», 2018. С. 55.
5. Kuznetsov V., Spiridonov V., Sybachin A., Afanasov M., Makarova L., Alyokhina Yu., Shtykova E., Zezin S., Yaroslavov A. // В кн.: Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019. Сборник тезисов Международной конференции. Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 2019. С. 329.
6. Шестаков С.Д. Пищевая сонохимия. Саарбрюккен: LAMBERT Academic Publishing, 2012. 152 с.
7. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. 272 с.
8. Волчкова Е.С., Никольский В.М. // В сб.: Байкальская школа-конференция по химии–2017. Сборник научных трудов Всероссийской школы-конференции с международным участием БШКХ-2017. 2017. С. 278.
9. Martynov G. A. General theory of acoustic wave propagation // Theoret. and Math. Phys. 2006. Vol. 146, № 2. P. 285–294.
10. Шабловский Я.О. // Теоретич. основы химич. технологии. 2013. Т. 47. № 5. С. 558–565.
11. Руководство по измерению и расчёту акустических характеристик звукопоглощающих материалов / НИИСФ Госстроя СССР. М.: Стройиздат, 1979. 23 с.
12. Han B., Boudjouk P. // The Journal of Organic Chemistry. 1982. Vol. 47, № 25. P. 5030–5032.

13. Fadeev G.N., Kuznetsov N.N., Beloborodova E.F., Matakova S.A. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2010. Vol. 84, № 13. P. 2254–2258.
14. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Кузнецов Н.Н. // Инженерный журнал: наука и инновации. 2013. № 6 (18). С. 57–65.
15. Margulis M. A. Sonochemistry and cavitation. London: Gordon & Breach, 1995. 545 p.
16. Балинченко О.И., Гресь А.Е. // Биотехнологии очистки воды / Редколлегия: В.Ф. Муцанов, В.И. Нездойминов, В.С. Рожков и др. Макеевка : ДонНАСА, 2020. С. 31–33.
17. Pokhrel, N., Vabbina P.K., Pala N. // Ultrasonics Sonochemistry. 2016. Vol. 29, № 1. P. 104–128.
18. Sancheti, S.V., Gogate P.R. // Ultrasonics Sonochemistry. 2017. Vol. 36, № 1. P. 527–543.
19. Fadeev G.N., Boldyrev V.S., Bogatov N.A., Nikolaev A.L. // Doklady Physical Chemistry. 2019. Vol. 487. № 1. P. 91–93.
20. Богатов Н.А., Савина А.С., Болдырев В.С. // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. № 7. С. 61–62.
21. Арсентьев С.Д. // Химический журнал Армении. 2006. Т. 59. № 3. С. 18–22.
22. Демченко В.А., Образцова А.С., Иванова М.А. // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2016. № 4 (70). С. 18–21.
23. Nursten H.E. The Maillard Reaction: Chemistry, Biochemistry and Implications. London: The Royal Society of Chemistry, 2005. 228 p.
24. Баранчиков, А. Е. Твёрдофазные сонохимические реакции в оксидных системах: дис. канд. хим. наук: 02.00.01 / А. Е. Баранчиков. – М.: ИОНХ РАН, 2005. – 149 с.
25. Пигага А., Тимофеева О. // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77, № 7. С. 1213–1214.
26. Young, J. V., Schmiedel T. // Physical Review Letters. 1996. Vol. 77, № 23. P. 4816–4819.
27. Libo Z., Jinhui P. // Ultrasonics Sonochemistry. 2016. Vol. 31, № 1. P. 143–149.
28. Белоусов О.В., Белоусова Н.В., Борисов Р.В., Рюмин А.И. // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92, № 2. – С. 154–158.
29. Белоусова Н.В., Белоусов О.В., Борисов Р.В., Гризан Н.В. // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92, № 8. – С. 1010–1014.
30. Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Гайнетдинов Р.Х. // Материалы Всероссийской научной конференции ОНЦ СО РАН. Омск, 2003. С. 30.

Об авторе:

ШАБЛОВСКИЙ Ярослав Олегович – кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского сектора Гомельского государственного технического университета имени П.О. Сухого, Республика Беларусь, г. Гомель, проспект Октября, д. 48, e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

SONOCHEMICAL PROCESSING INDUSTRIAL AND BIOLOGICAL MATERIALS

Ya.O. Shablovsky

Sukhoi State Technical University of Gomel, Gomel, Republic of Belarus

The paper deals with technologically essential factors governing sonochemical processes. Qualitative and quantitative characteristic features of sonoinduced chemical processes in homogeneous and heterogeneous reaction systems are revealed and discussed. 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.

Keywords: *sonochemical reaction, sonochemical process, sonochemical resonance, sonochemical antiresonance, sonochemical exergy, ultrasound treatment.*