

Л. І. Шевчук¹, І. З. Коваль², І. С. Афтаназів³
Національний університет "Львівська політехніка",
¹ кафедра технології органічних продуктів,
² кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії,
³ кафедра нарисної геометрії та інженерної графіки
shev.lili2206@gmail.com

ВПЛИВ КАВІТАЦІЙНИХ ЯВИЩ НА ПРОЦЕСИ РУЙНУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ ТА БІОЛОГІЧНИХ ЗАБРУДНЕНЬ У ВОДІ

<https://doi.org/10.23939/ctas2022.01.042>

Досліджено закономірності кавітаційного очищення стічних вод харчових та хімічних виробництв від органічних та біологічних забруднень у присутності газів різної природи. Встановлено оптимальний діапазон температур 313–318 К для кавітаційної обробки стічних вод. Показано, що процес кавітаційного руйнування органічних сполук можна описати кінетичним рівнянням першого порядку. Підтверджено ефективність барботування газів у кавітаційну зону з метою інтенсифікації одночасного руйнування мікробіологічних та органічних забруднень у стічних водах промислових виробництв.

Ключові слова: кавітація; ультразвук; органічні домішки; мікробіологічні забруднення; хімічне споживання кисню; мікробне число.

Вступ

Питання очищення промислових стічних вод хімічних та харчових виробництв є одним із основних завдань щодо збереження довкілля та зменшення негативного впливу на якість природних ресурсів. Сьогодні з'ясовано неспроможність та неефективність одночасного якісного очищення води від органічних та біологічних забруднень із використанням на міських очисних спорудах біологічних методів очищення стічних вод, що спричиняє потрапляння шкідливих речовин у природні водойми, сприяє процесам цвітіння та заростання, пригніченню розвитку водних організмів. Потрапляння у водойми поверхнево-активних речовин, органічних розчинників, альдегідів, кетонів, іонів важких металів, барвників є першочерговою причиною катастрофічних наслідків для живих організмів у водоймах. Неспроможність та небажання підприємств будувати локальні очисні системи для попереднього очищення виробничих стічних вод або розбавлення висококонцентрованих стічних вод (СВ) створює наукові засади для розроблення нових методів очищення води. Саме із цих міркувань сьогодні для очищення СВ найбезпечнішими вважають безреагентні способи оброблення води, до яких належать фізичні методи очищення та знезараження води. Враховуючи це, правомірно припус-

тити, що найефективнішими рішеннями в галузі методів і технологій очищення висококонцентрованих СВ різного походження може бути поєднання класичних методів очищення (механічних, фізико-хімічних, біологічних тощо) із сучасними фізичними методами (зворотний осмос, ультрафільтрація, мікрофільтрація, електродіаліз, ультразвук (УЗ), ультрафіолет, вдосконалені біологічні методи тощо) [1, 2]. До таких ефективних методів оброблення водних розчинів належать кавітаційні методи очищення води, які повинні забезпечувати не тільки повне знищення патогенної мікрофлори, а й одночасну деструкцію органічних забруднень. Одним із методів інтенсифікації є використання енергії ультразвукових (УЗ) коливань [3, 4]. Застосування енергії акустичної кавітації, що виникає, коли через рідину проходять коливання різної частоти (22–44 кГц), сприяє істотному прискоренню окиснювально-відновлювальних реакцій та покращенню якості очищеної води.

Метою дослідження було встановлення особливостей процесів кавітаційного очищення стічних вод та оптимального діапазону температур руйнування органічних та біологічних забруднень у стічних водах хімічних та харчових виробництв у атмосферах різних газів.

Матеріали та методи досліджень

Ми вивчали вплив УЗ кавітації на хімічне окиснення органічних домішок (ХСК – хімічне споживання кисню) та визначення мікробного числа (МЧ) для стічних вод ВП “Львівський жиркомбінат” відділення виробництва кетчупу (модель 1, де початкове значення XCK_0 у діапазоні (993–2490) мг $O_2/дм^3$; початкове значення $MЧ_0$ у діапазоні $(55 \cdot 10^6 - 244 \cdot 10^6)$ КУО/см³), “Пивоварня “Кумпель” (модель 2, де $XCK_0 = (533-4150)$ мг $O_2/дм^3$; $MЧ_0 = (17 \cdot 10^6 - 23 \cdot 10^6)$ КУО/см³), ТЗОВ “Молокозавод “Самбірський” (модель 3, де $XCK_0 = (9000-14000)$ мг $O_2/дм^3$, $MЧ_0 = (25 \cdot 10^6 - 122 \cdot 10^6)$ КУО/см³) та штучно створені модельні суміші із підвищеним вмістом *n*-бутанолу (модель 4, де $XCK_0 = (1860-3125)$ мг $O_2/дм^3$), біциліну (модель 5, де $XCK_0 = (125-365)$ мг $O_2/дм^3$). УЗ коливання частотою 22 кГц від низькочастотного генератора УЗДН-2Т (потужність 90 Вт) передавали за допомогою магнітострикційного випромінювача, зануреного в об’єм рідини (100 мл). У нижню частину апарата барботували кисень повітря та азот зі швидкістю подавання 0,2 см³/с. Дослідження виконували за атмосферного тиску та в діапазоні температур $T = 303-323$ К. Для порівняння аналогічні експерименти здійснювали без ультразвуку. Хімічне споживання кисню визначали дихроматним методом згідно із методикою [5]. Санітарно-епідеміологічний контроль води в умовах кавітації виконували за показниками мікробного числа [6]. Загальна кількість бактерій виражається їх кількістю в 1 см³ води.

Для підрахунку клітин під час озвучування періодично брали проби із досліджуваного середовища, з яких готували розведення. Озвучену суспензію висівали на м’ясопептонний агар у чашки Петрі. Тривалість інкубації – 48 год за 37 °С. Контролем слугували проби, взяті до озвучення. На чашки Петрі висівали суспензію до і після дії УЗ. За кількістю колоній, які виростили на чашках Петрі, можна робити висновки про вплив на клітини мікроорганізмів ультразвукової кавітації.

Ступінь окиснення (D) органічних речовин у воді визначали за формулою:

$$D = 100 - \frac{XCK \cdot 100}{XCK_0}, \quad (1)$$

де XCK_0 – початкове значення хімічного споживання кисню у вихідній воді, мг $O_2/дм^3$; XCK – поточне значення хімічного споживання кисню у воді, мг $O_2/дм^3$.

Ступінь руйнування (D_d) мікробіологічних забруднень у воді визначали за формулою:

$$D_d = 100 - \frac{MЧ \cdot 100}{MЧ_0}, \quad (2)$$

де $MЧ_0$ – початкове значення мікробного числа у вихідній воді, КУО/см³; $MЧ$ – поточне значення мікробного числа у воді, КУО/см³.

Ефективну константу швидкості окиснення органічних речовин визначали за кінетичними рівняннями інтегруванням:

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-kt}, \quad \text{за } n = 1 \quad (3)$$

або

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -kt, \quad (4)$$

$$\frac{C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n}}{1-n} = -kt, \quad \text{за } n \neq 1. \quad (5)$$

У рівняннях (1)–(5) C_{A0} – початкова концентрація забруднень ($t = 0$), n – цілі або дробові числа.

За середньостатистичним відхиленням трьох експериментів (кожен із них охоплював шість точок) відносна їх похибка коливалась у межах $5 \pm 0,5$ % від середнього.

Результати досліджень та їх обговорення

Під час дослідження кавітаційних впливів на водні розчини різного хімічного та мікробіологічного складу, у попередніх дослідженнях, ми встановили ефективність подавання газів різної природи, як джерела додаткових зародків кавітації [7–10]. Тому дослідження на згаданих вище моделях відбувались в атмосферах газів, найефективніших щодо впливу на ступінь руйнування органічних сполук та ступінь знезараження води.

Процеси кавітаційного оброблення водних розчинів, до яких належать і стічні води жиркомбінату та пивоваріння, доцільно здійснювати, неперервно дозовано подаючи на ділянку оброблення певний газ.

Під час барботування кисню без УЗ у реакційне середовище із використанням моделей 1 та 2 було досягнуто ступеня знезараження води 51 % та 40 %, відповідно. Підсиливши дію кисню підведенням акустичної енергії в кавітаційну зону, досягли істотно вищих значень ступенів знезараження води – 86 % проти 81 % для пивоварних стоків, що підтверджує ефективність дії УЗ хвиль в атмосфері кисню.

В атмосфері азоту під час знезараження стічних вод ВП “Львівський жиркомбінат” (модель 1) досягнуто ступеня знезараження води

78 % (за рахунок диспергування газу та дезагрегації домішок і винесення їх на поверхню реакційного середовища) проти 97 % за сумісної дії УЗ та азоту. Щодо руйнування *Saccharomyces cerevisiae*, *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Sarcina*, які були виявлені у моделі 2, дія азоту забезпечує досягнення ступеня знезараження 26 %, проти 87 % за сумісної дії азоту та УЗ хвиль. Як бачимо, доцільний одночасний вплив газу та кавітаційних явищ, що дає змогу збільшити в 1,2–3,3 разу ступінь знезараження води від біологічних забруднень.

Наступним етапом досліджень було встановлення оптимальної температури процесу очищення води. Дослідження виконано для моделі 4 із підвищеним вмістом *n*-бутанолу. На рис. 1 відображено вплив температури на руйнування *n*-бутанолу за атмосферного тиску в атмосфері кисню.

Як видно на рис. 1, найнижчого значення ХСК = 20–25 мг О₂/дм³ досягаємо за підвищених температур 323–333 К. Якщо процес відбувається за $T = 293$ К, то спостерігаємо зменшення ХСК лише в 1,7 разу, порівняно із 4,6 разу за $T = 313$ К.

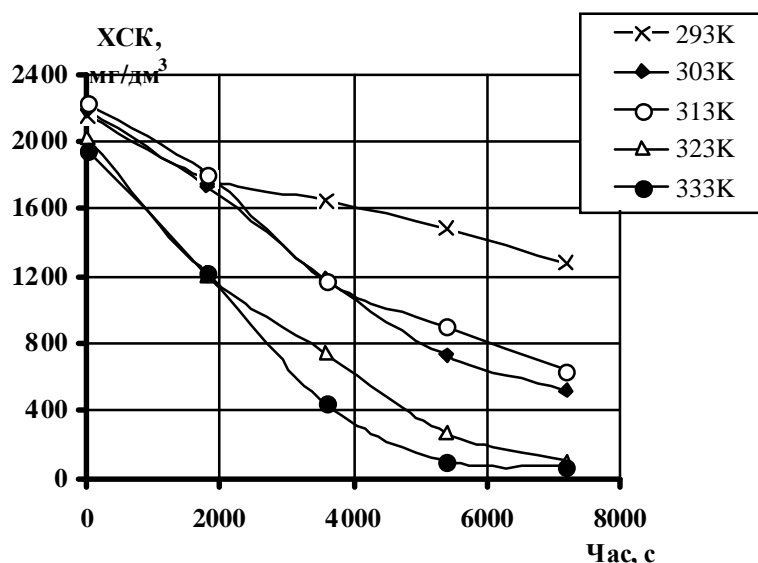


Рис. 1. Залежність ХСК (моделі 4) від часу з ультразвуком в атмосфері кисню за різних температур і $p=10^5$ Па

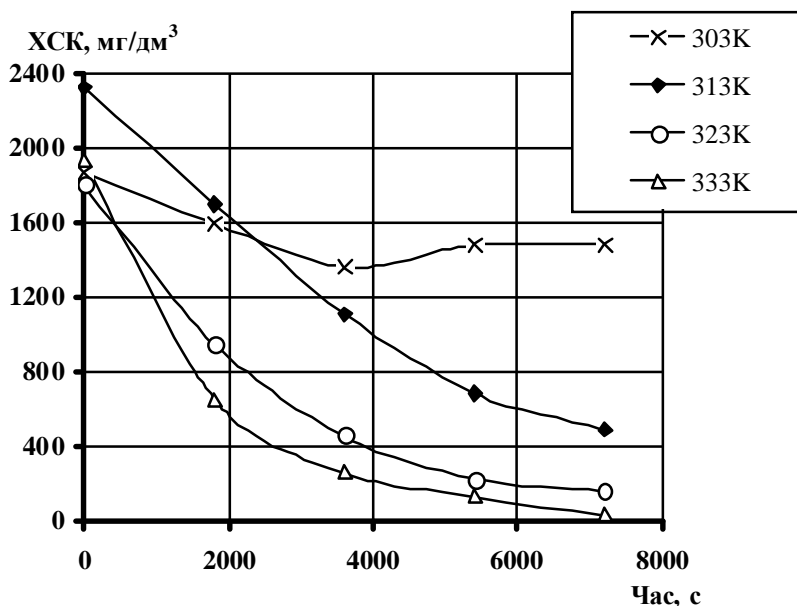


Рис. 2. Залежність ХСК (модель 3) від часу в ультразвуковому полі в атмосфері кисню за різних температур і $p=10^5$ Па

Під час дослідження стічних вод ТзОВ “Молокозавод “Самбірський” (модель 3) в присутності кисню та УЗ хвиль встановлено аналогічну залежність впливу температури на окиснення органічних сполук в УЗ полі.

Кінетичні криві зміни ХСК спрямляються у координатах $[\ln C_A/C_{A0}; t]$, що свідчить про реакцію першого порядку. Оброблення прямих дає змогу обчислити ефективну константу швидкості реакції окиснення домішок (табл. 1). Як свідчать наші експерименти, ефективні константи швидкості окиснення домішок без ультразвуку практично не залежать від тиску кисню у досліджуваному інтервалі, що добре узгоджується з теоретичними та експериментальними результатами дослідників, які працюють в цій сфері [11, 12]. За розрахунками М. А. Маргуліса, константа швидкості звукохімічного розкладу (сонолізу) води становить 10^{-4} – 10^{-5} c^{-1} , що є величиною, співрозмірною із константою швидкості окиснення домішок [13].

Залежність ефективної константи швидкості окиснення *n*-бутанолу в водному розчині від умов експерименту ($t = 120 \text{ хв}$)

№ з/п	T, К	$k \cdot 10^4, \text{ c}^{-1}$		$k_{\text{УЗ}}/k$
		з УЗ	без УЗ	
1	293	0,6	0,35	1,71
2	305	1,3	1,0	1,3
3	313	2,5	2,1	1,19
4	323	2,8	3,0	0,94

Опрацювання даних згідно із рівняннями (1.3)–(1.5) для оптимальних режимів роботи установки показало, що криві залежності ХСК від часу спрямляються у координатах $(\ln C_A/C_{A0}; t)$, а це ще раз підтверджує висновок про реакцію першого порядку за субстратом.

Залежність ефективної константи швидкості реакції руйнування біциліну від температури наведено на рис. 3.

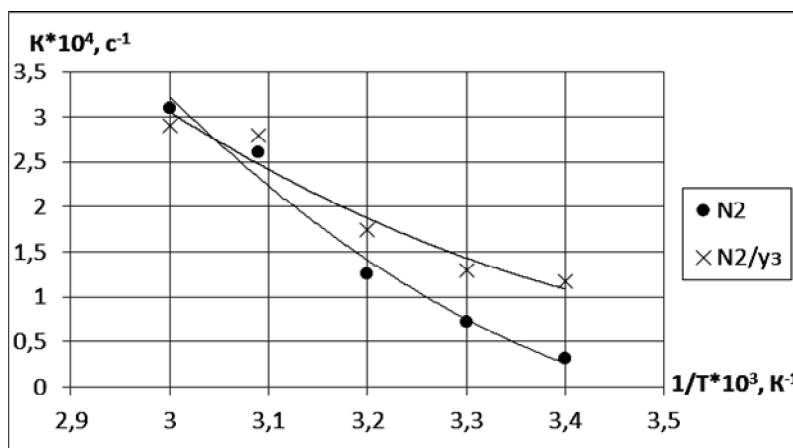


Рис. 3. Залежність ефективної константи швидкості руйнування органічних сполук (модель 5) в атмосфері азоту від температури за різних умов експерименту: $p = 10^5 \text{ Па}$, УЗ – 22 кГц

В експериментальних зразках моделі 5 були лише органічні забруднення. За будовою це складніші органічні сполуки із двома бензольними кільцями та аміногрупами, які важко зруйнувати, порівняно із органічними речовинами, що наявні у моделях 1 та моделях 4. За рис. 4 встановлено, що оптимальною температурою для руйнування біциліну є 327 К.

Згідно з експериментальними даними визначення оптимальної температури під час оброблення стічних вод харчової промисловості вста-

новлено, що за температур понад 319 К відбувається термічне руйнування органічних речовин, наявних у досліджуваних стічних водах (модель 1).

Аналіз одержаних експериментальних даних підтверджує недоцільність підвищення температури під час звукохімічного окиснення. Екстраполяція кривих 1–2 до їх перетину показує, що в діапазоні температур 319–327 К за атмосферного тиску повністю пригнічується кавітація, а отже, звукохімічна реакція, і відбувається лише термічне окиснення домішок.

Наведені вище експериментальні дані стосуються руйнування органічних сполук у стічних водах як хімічних, так і харчових виробництв. У цій роботі не подано графічні залежності знезараження води від температури, оскільки за 309–311 К відбувається руйнування клітинних стінок досліджуваних МО. Тому стверджувати про кавітаційний чи термічний вплив на руйнування МО за температури, вищої від температури загибелі мікробіологічних об'єктів, недоцільно.

Потужний енергетичний вплив, що супроводжує кавітаційні процеси в оброблюваному рідинному середовищі, зумовлює створення у рідині напружень розтягу високого градієнта, що спричиняють руйнування міжмолекулярних зв'язків у рідині та формування із наявних у рідині зародків кавітації кавітаційних мікробульбашок [11]. Сплескування кавітаційних мікробульбашок супроводжується виділенням значної енергії у міжфазовому шарі рідини, що оточує бульбашку [14]. Кавітаційні процеси в рідині визначаються швидкостями термічного та звукохімічного ініціювання реакції. Ефективність кавітаційного руйнування органічних та біологічних домішок у воді зумовлена підвищенням парціального тиску всередині кавітаційної порожнини [15]. Підвищення парціального тиску спричинено зростанням температури реакції та підвищенням швидкості випаровування рідини. Подальше зростання температури, а отже, і підвищення парціального тиску в середині кавітаційної порожнини сприяють утрудненню перебігу стадії сплескування кавітаційних бульбашок, що знижує ефективність кавітації. Тому встановлені оптимальні значення температури дають підстави стверджувати про недоцільність підвищення температури понад оптимальні значення, оскільки кавітаційний процес переходить у термічне руйнування органічних та мікробіологічних забруднень. Зростання температури кавітаційного процесу очищення стічних вод від органічних та мікробіологічних забруднень спричиняє одночасне руйнування цих домішок до певного оптимального значення температури, подальше зростання якої призводить до подавлення кавітаційних явищ. Залежно від природи барботованого газу, в діапазоні температур 319–327 К спостерігається повне подавлення про-

цесу кавітації незалежно від органічних складових досліджуваних моделей 1–5.

Швидкість звукохімічного руйнування органічних забруднень у воді залежно від температури не підпорядкована рівнянню Арреніуса, а залежить від умов ведення процесу (природи газу та його тиску) та фізичних властивостей рідини (температури кипіння, в'язкості). Тобто швидкість термічної реакції деструкції речовин зі зростанням температури підвищується швидше, ніж звукохімічної, тому подальше підвищення температури у разі руйнування домішок в УЗ полі недоцільне.

Отже, дослідження на моделях 1–5 показали, що оптимальними умовами УЗ оброблення стічних вод є температура 313–318 К та тиск 10^5 Па. Як відомо з літературних джерел [16], для ефективності процесу кавітаційного очищення стічних вод, окрім встановленого діапазону оптимальних температур, неабияке значення має і вплив тиску. Встановлення оптимального тиску для руйнування домішок стічних вод буде предметом подальших наших досліджень.

Як згадано вище, швидкість звукохімічної реакції руйнування органічних сполук визначається фізичними властивостями рідини та умовами проведення процесу. В табл. 2 наведено дані щодо окиснення чистих органічних сполук (оцтового альдегіду, кротонового альдегіду та циклогексану). Спостерігається явно виражена залежність швидкості окиснення від тиску та температури: кожній температурі відповідає певний тиск, для якого швидкість окиснення максимальна [13].

Таблиця 2

**Залежність в'язкості ($\eta \cdot 10^4$, Па·с)
від температури (Т, К)
для різних органічних сполук**

Субстрат	283	303	313	323
Оцтовий альдегід*	2,2	–	–	–
Кротоновий альдегід	7,9	7,2	6,8	6,3
Циклогексан**	8,6	7,9	7,0	6,2
Вода	8,937(298)	8,007	6,560	5,494

* $T_{\text{кип}} = 291,9$ К; ** $T_{\text{кип}} = 351$ К.

Це положення визначається фізико-хімічними параметрами рідини: в'язкістю, температурою кипіння, пружністю парів, наявністю водневих зв'язків тощо. Найчіткіше така залежність спостерігається для оцтового альдегіду, в'язкість якого зі зростанням температури змінюється найбільше (табл. 2). Для водно-органічних сумішей така залежність не виражена яскраво, оскільки зміна в'язкості залежно від температури не є такою помітною, що, очевидно, пов'язано із сильними міжмолекулярними водневими зв'язками молекул води.

Отже, зростання статичного тиску збільшує ефективність сплескування кавітаційних бульбашок, але утруднює стадію їх утворення. З іншого боку, зростання температури полегшує виникнення кавітації, але зменшує її ефективність. Отже, сумарна залежність швидкості окиснення органічних сполук в УЗ полі від тиску має оптимум, місце розташування якого залежить від температури реакції та фізичних властивостей субстрату.

Висновки

На основі експериментальних досліджень показано, що залежність швидкості звукохімічної реакції руйнування домішок в УЗ полі від температури не підпорядкована рівнянню Арреніуса, а зумовлена властивостями рідини та умовами процесу. Під час дослідження зразків харчових та хімічних виробництв (моделі 1–5) встановлено діапазон оптимальних умов кавітаційного очищення стічних вод: температура 313–318 К та тиск 10^5 Па. Доведено доцільність підведення акустичної енергії в реакційну зону з метою одночасного руйнування органічних та мікробіологічних забруднень у стічних водах різного походження в атмосфері досліджуваних газів. Експериментально підтверджено, що, незалежно від складу стічних вод, у діапазоні температур (319–327 К) за атмосферного тиску повністю пригнічується кавітація і переходить у різновид термічного руйнування домішок.

References

1. Patil, P. N., Bote, S. D., Gogate, P. R. (2014). Degradation of imidacloprid using combined advanced

oxidation processes based on hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(5), 1770–1777. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2014.02.02.

2. Saprykina, M., Samsoni-Todorov, A., Goncharuk, V. (2009). The decontamination effect of UV radiation with respect to micromycetes. *Chimiya i tehnologiya vody*, 31(5), 575.

3. Chunli, Zheng., Ling, Zhao, Xiaobai, Zhou, Zhimin, Fu. Treatment technologies for organic wastewater. <https://www.intechopen.com/>. URL: <https://www.intechopen.com/books/water-treatment/treatment-technologies-for-organic-wastewater>. <http://dx.doi.org/10.5772/52665>.

4. Mahvi, A., Dehghani, M. (2005). Evaluation of ultrasonic technology in removal of algae from surface waters. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 8(10), 1457–1459. DOI: 10.3923/pjbs.2005.1457.1459.

5. Kulkiy, L., Goronovskiy, I., Koganovskiy, A., Shevchenko, M. (1980). *Spravochnik po svoystvam, metodam analiza i ochistke vody*. Kyiv: Naukova dumka, 528.

6. Nykolskyi, B. P. (red.) (2012). *Spravochnyk khymyky*, 87–167.

7. Vashkurak, U., Shevchuk, L., Nykulyshyn, I., Aftanaziv, I. (2018). Research into effectiveness of cavitation cleaning of wastewater of a fat-and-oil plant from organic and biological contamination in the presence of various gases. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3/10(93), 51–58. DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.131953>

8. Shevchuk, L., Strogan, O., Koval, I. (2012). Equipment for magnetic-cavity water disinfection. *Chemistry and Chemical Technology*, 6(2), 219–223.

9. Shevchuk, L., Aftanaziv, I., Strohan, O., Predzymirska, L. (2014). Doslidzhennia vplyvu azotu na fektyvnyist protsesu vibrokavitatsiinoi obrobky stokiv molokozavodu. *Vostochno-evropeyskyi zhurnal peredovykh tekhnolohiyi*, 3/6(69), 42–47.

10. Shevchuk, L., Starchevskii, V. (2014). *Cavitaziya. Fizychni, himichni, biologichni ta tehnologichni aspekty*. Lviv: Lvivska politechnica, 376.

11. Mason, T., Lorimer, P. (2002). *Applied sonochemistry: uses of power ultrasound in chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Coventry university, 293.

12. Wu, X., Joyce, E. M. J., Mason, T. J. M. (2012). Evaluation of the mechanisms of the effect of ultrasound on *Microcystis aeruginosa* at different ultrasonic frequencies. *Water Res.*, 46(9), 2851–2858.

13. Marhulys, M. A. (1986). *Zvukokhymycheskye reaktsyy y sonoliumynestsentsiya: monohrafiya*. Moscow: Khymyia, 288.

14. Syrotiuk, M. H. (2008). *Akustycheskaia kavytatsyia: monohrafiya*. Moskow: Nauka, 271.

15. Mason, T. (2003). Potential uses of ultrasound in the biological decontamination of water. *Ultrason Sonochem.*, 10(6), 319–323. DOI: 10.1016/S1350-4177(03)00102-0.

16. Laughrey, Z., Bear, E., Jones, R., Tarr, M. A. (2001). Aqueous sonolytic decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of additional dissolved species. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8(4), 353–357. DOI: 10.1016/s1350-4177(00)00080-8.

L. I. Shevchuk¹, I. Z. Koval², I. S. Aftanaziv³

Lviv Politechnic National University

¹Department of Organic Products Technology

²Department of Physical, Analytical and General Chemistry

³Department of Descriptive Geometry and Engineering Graphics

**AN INFLUENCE OF CAVITATION PHENOMENA
ON THE DESTRUCTION PROCESSES OF ORGANIC
AND BIOLOGICAL POLLUTIONS IN THE WATER**

The regularities of cavitation treatment of food and chemical industries wastewater from organic and biological contaminants in the presence of gases of different nature were studied. The optimal temperature range 313–318 K for cavitation wastewater treatment was established. It is shown that the process of cavitation destruction of organic compounds can be described by a first – order kinetic equation. The efficiency of gas bubbling in the cavitation zone in order to intensify the simultaneous destruction of microbiological and organic contaminants in industrial wastewater was confirmed.

Key words: cavitation; ultrasound; organic impurities; microbiological contamination; chemical oxygen demand; microbial number.