УДК 66.684

Н.Л. Максимів, В.Л. Старчевський, І.З. Коваль, Т.С. Фалик
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра загальної хімії

ОСОБЛИВОСТІ ОКИСНЮВАЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ ПІД ЧАС КАВІТАЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ХІМІЧНИХ І БІОЛОГІЧНИХ ЗАБРУДНЕНЬ

© Максимів Н.Л., Старчевський В.Л., Коваль І.З., Фалик Т.С., 2007

Досліджено процес очищення води від домішок органічних сполук та мікроорганізмів їх окисненням в умовах ультразвукової кавітації. Встановлено, що використання ультразвуку забезпечує зростання швидкості окиснення органічних забруднень у 1,2–1,7 раза і дезинфекції води в 3,2 раза.

The process of water purification from impurities of organic substances and microorganisms by its oxidation in ultrasound cavitation conditions has been investigated in presented work. The use of ultrasound improves an increase in the organic impurities oxidation rate in 1,2–1, 7 and disinfecting of water in 3,2 has been determined.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Нагромадження техногенних та антропогенних забруднень у навколишньому середовищі значно погіршує якість води і вимагає розробки нових технологій, здатних покращити властивості води. Альтернативою існуючим методам дезинфекції води є застосування ультразвукової (УЗ) кавітації, яке дозволяє забезпечити високі показники якості води. Тому для забезпечення ефективного очищення води доцільно розглянути вплив кавітації на процеси окиснення органічних домішок та аеробних мікроорганізмів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Є публікації про ефективний вплив УЗ на процес окиснення як органічних домішок, так і на деструкцію бактеріального забруднення води [1–5]. УЗ обробка знижує хімічне споживання кисню (ХСК) і прискорює окиснення сульфонолу; під час озвучування протягом 2 хв (за потужності 143 Вт) спостерігається зниження ХСК за рахунок руйнування легкоокиснювальних сполук (глюкози, оксалату натрію, саліцилової кислоти) [2]. У роботі [3] досліджено вплив УЗ на руйнування Bacillus subtilis. Озвучування має два основні ефекти на суспензії бактерій. Перший – бактеріальне дегрупування, яке руйнує бактеріальні агломерати у велику кількість окремих бактерій, другий – знищення (деактивація) бактерій, що закінчується меншою індивідуальною здатністю відтворюватись. Метою дослідження у роботі [4] було вивчення впливу озвучування як методу дезинфекції на інактивацію E.coli. УЗ частотою 42 кГц використовувався для озвучування суспензії E.coli. Озвучування виявило сильний вплив на швидкість руйнування мікроорганізмів у воді.

Метою роботи було дослідити особливості впливу ультразвукової кавітації на процес окиснення хімічних та бактеріальних забруднень води.

Експериментальна частина Для одержання коректних даних і визначення оптимальних умов процесу очищення води від хімічних чи біологічних забруднень досліди проводили з використанням модельних сумішей №1 (хлороформ та диметилсульфоксид), №2 (сивушна олія з розбавленням 1:10), №3 (амілацетат та етиловий спирт), які за якісним складом відповідають стічним водам спиртового виробництва та АТ “Галичфарм” і №4 (бактерії роду Sarcina з родини Coccaceae), оскільки встановлено, що у відкритих водоймах наявні бактерії такого роду. Вміст домішок вимірювали за хімічним споживанням кисню (ХСК) методом зворотного титрування проб, які відбирали через кожні 30 хв. Джерелом УЗ був магнітострикційний випромінювач, хвилевід якого занурювали у досліджувану суміш і був з’єднаний із УЗ генератором УЗДН-2Т. Частота УЗ –

22кГц, температура 30–50°С, як окисник використовувався чистий кисень. Санітарно-епідеміологічний контроль води в умовах кавітації проводили за показниками мікробного числа (МЧ). Озвучену суспензію висівали на м'ясопептонний агар у чашки Петрі. Через 24 год інкубації при 37°С підраховували кількість макроколоній. Контролем слугували проби, взяті до озвучування. На чашки Петрі висівалась суспензія до і після озвучення. За кількістю колоній, які виросли на чашках Петрі, можна характеризувати вплив УЗ кавітації на клітини мікроорганізмів.

На вільнорадикальний ланцюговий характер процесу окиснення органічних сполук впливає багато чинників: температура, тиск (парціальний тиск кисню), наявність ініціаторів чи інгібіторів тощо. Дія акустичної кавітації, ефективність якої в реакціях окиснення також залежить від температури, тиску, природи газу, потужності, частоти ультразвуку, призводить до несподіваних, на перший погляд, результатів, які не завжди можна пояснити з погляду класичної кінетики. Акустична кавітація – ефективний механізм концентрації енергії. Під час кавітації порівняно низька середня густина енергії звукового поля трансформується у високу густину енергії всередині і поблизу бульбашки, що заплескується. Завдяки концентрації енергії в дуже малих об'ємах акустична кавітація може спричинити сильнодіючі ефекти. Результати багатьох досліджень свідчать про ефективність застосування УЗ для знезараження питтєвої і стічної води.

Ефективність бактерицидного впливу ультразвукових коливань залежить від форми мікроорганізмів, міцності і хімічного складу стінки клітини [1]. Висота шару води (в певних межах) незначно впливає на бактерицидний ефект і відсоток знищення клітинок для товщини шару до 10см практично однаковий. Дія УЗ не залежить від помутніння і забарвлення води, яка піддається озвученню[1].

Залежність швидкості звукохімічної реакції від температури має максимум, положення якого визначається ефективністю заплескування кавітаційних бульбашок, що залежить від фізичних параметрів рідини (в'язкості, пружності парів рідини тощо) та тиску [6]. Аналіз наших результатів показав, що застосування УЗ дозволяє збільшити швидкість реакції в 1,2 – 1,7 раза, але ця залежність для різних об'єктів досліджень має різний характер в інтервалі досліджуваних температур (рис.1). Математична обробка експериментальних кривих дозволяє обчислити константу швидкості реакції. Так, для суміші №1 із зростанням температури швидкість звукохімічного окиснення зростає повільніше, ніж термічного, а для суміші №2 – навпаки. Очевидно, що ефективність окиснення домішок органічних речовин у водних розчинах в умовах кавітації залежить не тільки від ефективності заплескування кавітаційних порожнин і виходу продуктів сонолізу води (радикалів •OH, HO_2• і H_2O_2) в об'єм рідини, але й від характеру вторинних актів звукохімічної реакції, тобто природи реагуючих речовин.

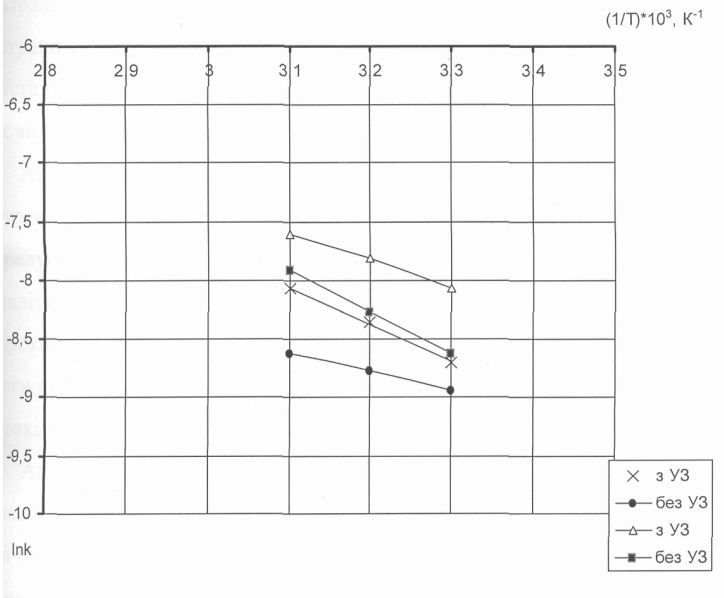

Рис. 1. Напівлогарифмічна анаморфозна залежність константи швидкості окиснення від температури для: 1,2 – суміші №1 і 3,4 – суміші №2 за різних умов експерименту

Для визначення оптимальних умов реакції досліди проводили з використанням модельної суміші №3. Результати показують, що із зростанням температури швидкість звукохімічного процесу спадає і за подальшого її підвищення може знівелюватись повністю, тобто відбуватиметься тільки термічне окиснення (рис. 2, 4; таблиця). Тому подальше підвищення температури в дослідженнях є недоцільним.

Залежність константи швидкості окиснення суміші №3 від температури за різних умов експерименту

№	T, K	$1/T \cdot 10^3$, K^{-1}	$k \cdot 10^4$, c^{-1}		$k_{з УЗ} / k_{без УЗ}$
			з УЗ	без УЗ	
1	303	3,3	5,41	4,22	1,28
2	313	3,2	6,82	5,63	1,20

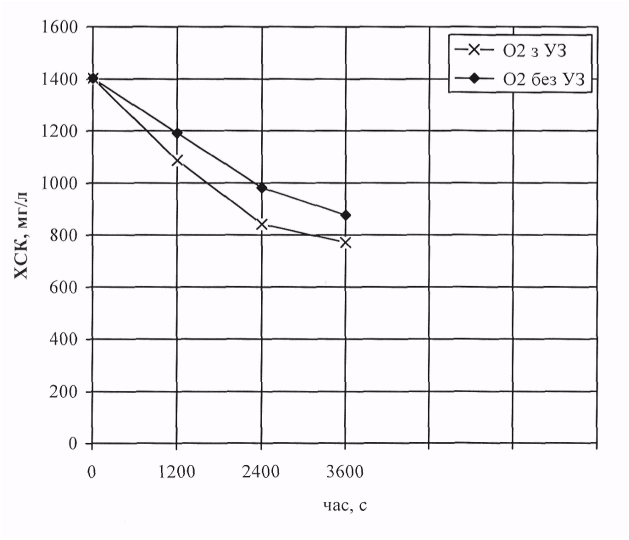

Рис. 2. Залежність ХСК сум. №3 від часу при T = 303 K і p = $1 \cdot 10^5$ Па за різних умов експерименту

Обробка даних показала, що залежно ХСК від часу, зображених на рис. 3–4, криві спрямляються в координатах (ln Ca/Ca_0;t), що доводить перебіг реакції першого порядку по субстрату.

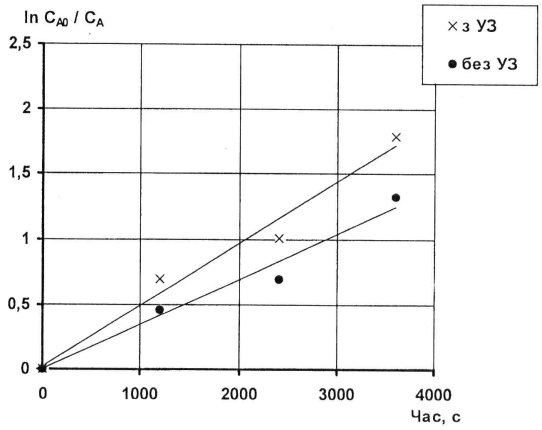

Рис. 3. Напівлогарифмічна анаморфозна залежність ХСК сум. №1 від часу при T=323K і різних умовах експерименту

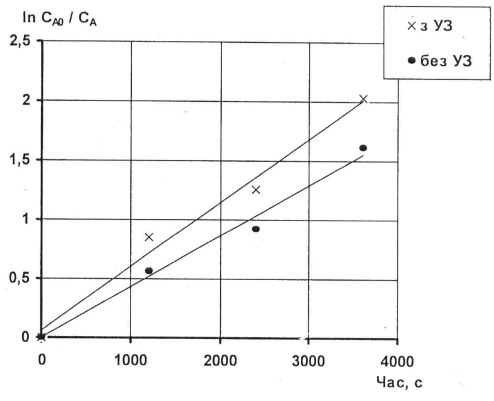

Рис. 4. Напівлогарифмічна анаморфозна залежність ХСК сум. №3 від часу при T=313K і різних умовах експерименту

Це пояснюється тим, що хімічна дія УЗ пов'язана з явищем кавітації. Із зростанням температури підвищується швидкість випаровування рідини і її парціальний тиск всередині кавітаційної порожнини, що полегшує стадію її зростання і підвищує ефективність кавітаційного процесу. Подальше підвищення температури, хоча і полегшує стадію утворення та зростання кавітаційних бульбашок, але внаслідок різкого зростання парціального тиску рідини всередині кавітаційної порожнини утруднює стадію їх сплескування, що знижує ефективність кавітації [5]. Ось чому залежність швидкості звукохімічної реакції окиснення домішок в УЗ полі від температури не описується рівнянням Арреніуса, а визначається фізичними властивостями рідини (в'язкістю, температурою кипіння) та умовами процесу (природа газу та його тиск).

Під час експериментів досліджували вплив самого кисню на загальне мікробне число суспензії. Оскільки ці бактерії належать до аеробних, тому у разі дії газу протягом двох годин їх кількість активно зростає (рис. 4). Загальна біомаса мікроорганізмів (МО) зростає до певного значення, поки клітини мають поживні речовини у воді, а коли всі необхідні складові для забезпечення існування мікроорганізмів розклалися до вуглекислого газу і води під час окиснення, тоді зменшується кількість клітин у водно-бактеріальній суспензії. При інтенсивній аерації розмноження аеробних МО припиняється. Інгібування може виникати внаслідок збільшення окисно-відновного потенціалу Eh до такого значення, за якого бактерії не можуть рости, а також при недостатніх концентраціях вуглекислого газу. Отже, сам кисень за короткий проміжок часу не може зруйнувати велику кількість бактеріальних клітин. Тому природне біоочищення стічних вод атмосферним киснем відбувалося б дуже довго, а у воді нагромаджуватимуться мікроорганізми у великих кількостях і такі води будуть джерелами різноманітних бактерій, вірусів із значними біообростаннями.

При дії УЗ і кисню одночасно вже через 30 хв спостерігається їх зменшення з 2900 до 900 кл/мл, тобто в 3,2 раза. Подальше озвучування води призводить до зменшення кількості мікроорганізмів до 500 кл/мл. Достатньо було дві години дії УЗ хвиль , щоб спричинити зменшення МЧ.

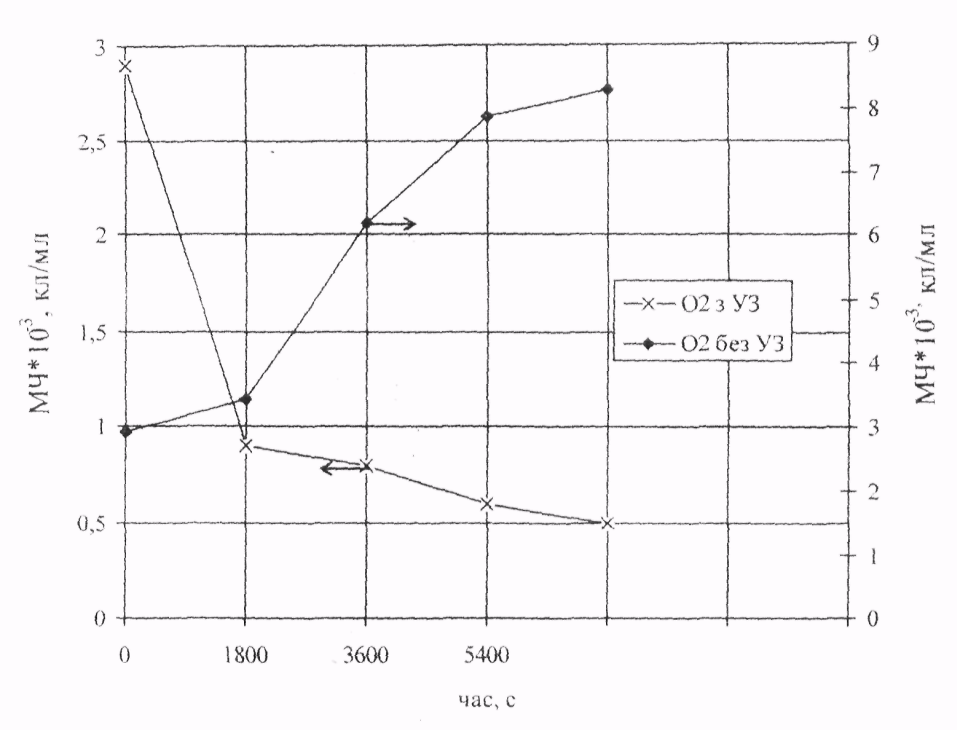

*Рис. 5. Залежність МЧ модельної суміші №4 від часу при Т=298К. Р=1*10^5 Па, УЗ-22 кГц в атмосфері кисню*

Висновки. З наведених результатів досліджень випливає, що в полі дії УЗ хвиль істотно зменшується значення ХСК, тобто вода очищується від різноманітних органічних речовин, а також покращується санітарно-епідеміологічний стан води. Застосування акустичної кавітації дозволяє прискорити процес окиснення в 1,2–1,7 раза, причому ефективність процесу залежить не тільки від ефективності заплескування кавітаційних бульбашок і виходу продуктів сонолізу води, але й від природи реагуючих речовин. Залежність швидкості звукохімічної реакції окиснення домішок в УЗ полі від температурі визначається фізичними властивостями рідини.

З одержаних результатів досліджень було встановлено, що кількість мікроорганізмів значно зменшується у воді в умовах УЗ кавітації, тобто відбувається знезараження води. У цей час без УЗ, під дією кисню, збільшується зростання загального мікробного числа до певного значення. Сам кисень за короткий проміжок часу не може зруйнувати велику кількість бактеріальних клітин. Під час дії УЗ і кисню одночасно вже через 30 хв спостерігається їх зменшення в 3,2 раза.Достатньо двох годин, дії УЗ хвиль, щоб спричинити зменшення МЧ.

1. Кульский Л. А. Основы химии и технологии воды. – М., 1991. – С. 298–303. 2. Маляренко В. В., Яременко В. А., Жукова Е. Н., Гончарук В. В. // Химия и технология воды. – 2004. – Т. 26. – № 5. 3. Jess C. Brown and Andrew Salveson Emerging Disinfection Technologies JULY 2006 // FLORIDA WATER RESOURCES JOURNAL. 4. Mohammad Hadi Dehghani Effectiveness of Ultrasound on the Destruction of E. coli // American Journal of Environmental Sciences 1 (3). – 2005. – С. 187–189. 5. Шевчук Л. И., Старчевский В. Л. //Химия и технология воды. – 2001. – Т. 23. – №4. – С. 371–377. 6 Мокрый Е.Н., Старчевский В. Л. Ультразвук в процессах окисления органических соединений. – Л.: 1987. – 119 с.

УДК 628.54:628.16:628.3

А. Регуш
Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

ІНТЕНСИВНОСТІ ПРОМИВКИ КЛИНОПТИЛОЛІТОВОГО ЗАВАНТАЖЕННЯ АДСОРБЕРІВ ТИПУ ШВИДКОГО ФІЛЬТРА

© Регуш А., 2007

Наведені результати дослідження промивки клиноптилолітового завантаження моделі адсорбера типу швидкого фільтра. На основі експериментальних даних визначено значення сталої А у формулі Д. Мінца та С. Шуберта для розрахунку інтенсивності промивки клиноптилолітового завантаження залежно від його характеристики. Запропоновано інтенсивності промивки клиноптилолітового завантаження одношарових адсорберів із щільним шаром завантаження.

Results of experimental researches of the flushing process of clinoptilolies loading on the model of adsorber of speedy filter type are presented in this work. On the basis of experimental work data it is proposed value of constant A in equals of D. Minc and S. Shubert for finding the flushing intensity clinoptilolies loading upon the your characteristic. The explanation of flushing intensity clinoptilolies loading of mono-layers adsorbers which compact layer loading.

Вступ. Природні мінерали є ефективними матеріалами, за допомогою яких вирішують багато екологічних проблем. Однією із таких проблем, чи не найважливішою, є проблема кондиціонування природних та стічних вод. При їх сорбційному очищенні широко використовують природні цеоліти, зокрема клиноптилоліт [1]. Переваги клиноптилоліту перед традиційними завантаженнями сорбційних апаратів полягають у такому:

– незначна вартість, яка зумовлена наявністю потужного Сокирницького родовища в Закарпатській області;