

гические проблемы применения удобрений – М., 1984. 4. Гумницький Я.М., Мельничук В.В., Нагурський О.А. Вплив фізико-хімічних показників середовища на швидкість розчинення мінеральних добрив // Экотехнология и ресурсосбережение. – № 6. – 2004. – С. 54–58. 5. Гумницький Я.М., Мельничук В.В., Нагурський О.А. Вплив рН середовища на швидкість вивільнення корисного компонента з капсульованих частинок // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2002. – № 447. – С. 185–187. 6. Дытнерский Ю.М. Основные процессы и аппараты химической промышленности: Пособие по проектированию. – М., 1991.

УДК 66.684

Л.І. Шевчук, В.Л. Старчевський\*

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів,  
\*кафедра загальної хімії

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ТА ОСОБЛИВОСТІ ДІЇ УЛЬТРАЗВУКУ В ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

© Шевчук Л.І., Старчевський В.Л., 2006

**Досліджено процес очищення води із природних водоймищ від патогенних і непатогенних мікроорганізмів шляхом їх окиснення і показано, що хімічна дія ультразвуку пов’язана з явищем кавітації, що виникає в рідині під час проходження через неї коливань достатньої потужності.**

**The process of water purification from the natural reservoirs from pathogenic and nonpathogenic microorganisms by its oxidation in ultrasound cavitations conditions, and is showed that the chemical action of ultrasound is connected with the phenomenon that appears in liquid on passing fluctuations of sufficient power through it.**

**Постановка проблеми.** Загальновідомо, що стічні води – це суміш різноманітних розчинених і завислих у воді органічних і неорганічних речовин, в тому числі ксенобіотиків і іонів важких металів в концентраціях, дуже малих, за мірками технічної мікробіології, і дуже високих з точки зору класичної гідробіології. І якщо для мінералізації навіть однієї речовини необхідна участь декількох мікроорганізмів, то зрозуміло, що очищення будь-якої стічної води неможливо здійснити за допомогою одного виду мікроорганізмів. Так, метод біологічного очищення отримав широке застосування для очищення стічних вод хімічних виробництв, однак до основних недоліків цього методу слід віднести: високі капітальні затрати, необхідність точного дотримання технологічного режиму очищення, токсичну дію на мікроорганізми багатьох органічних і неорганічних сполук, необхідність розбавлення стічних вод у разі високої концентрації домішок. Тому нами запропоновано використання фізико-хімічного методу очищення стічних вод, а саме – кавітаційного методу обробки стоків.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У роботі [1] запропоновано нову концепцію біологічного очищення води в прямоочних системах конвеєрного типу, яка передбачає широке коло гідробіонтів – від анаеробних бактерій до риб і вищих водних рослин. Згруповані у відповідні біоценози, іммобілізовані вони потребують спеціальних місць для утримування. У [2] запропоновано використання гідродинамічного озонатора для очищення стічних вод, де кавітація виникає за рахунок турбулізації рідини за перепону.

**Мета роботи** – дослідити фізико-хімічні закономірності дії ультразвуку (УЗ) на процес очищення стічних вод від органічних та біологічних забруднень.

**Експериментальна частина.** Як об’єкти досліджень в роботі використано природні води з озера Наварія Львівської області та із забруднених водойм, які відрізняються між собою

органолептичними показниками, а саме: колірністю, мутністю, запахом, значенням рН. Вони мають різний фазово-дисперсний, хімічний склад, а щодо мікробіологічних забруднень, то у водах міститься велика кількість патогенних і непатогенних мікроорганізмів (м/о) та вірусів, оскільки відкриті водойми легко забруднюються. Також створено штучно модельні суміші з домішками деяких органічних (молочної сироватки, н-бутанолу) речовин.

Для дослідження впливу ультразвуку на санітарно-епідеміологічні показники якості води, ультразвукові коливання частотою 22 кГц від генератора УЗДН-2Т передавали за допомогою магнітострикційного випромінювача, зануреного в об'єм досліджуваної води. Реактор, який безперервно охолоджувався проточною водою, закривали кришкою з приєднаним до неї магнітостріктором. Одночасно подавали газ та вмикали ультразвуковий генератор. Проби відбирали через 15 – 30 хв.

Санітарно-епідеміологічний контроль води в умовах кавітації проводили за показниками мікробного числа. Ефективність очищення визначається відношенням загальної кількості бактерій – метатрофів – до кількості кишкових паличок, що містяться у певному об'ємі озвучуваної води. Зменшення концентрації кишкових паличок до норм ДЕСТу показує повне знищення патогенних бактерій у стічних водах і можливість скидання таких вод у природні водойми. Основна частина мікроорганізмів стічних вод – це непатогенні бактерії, які розмножуються на мертвому органічному середовищі (метатрофи), а також невелика кількість патогенних мікроорганізмів.

Швидкість окиснення органічних речовин визначається двома складовими: швидкостями термічного та звукохімічного ініціювання, які по-різному залежать від умов проведення процесу. Дані щодо встановлення оптимальних умов автоокиснення та звукохімічного окиснення чистих органічних сполук та домішок органічних сполук у стічних водах досліджувались за ефективністю дії УЗ від температури в реакційній системі у попередніх роботах [3, 4]. Встановлено, що в досліджуваному діапазоні температур 303–333 К швидкість рідинно-фазного окиснення домішок органічних сполук (молочної сироватки та н-бутанолу) в УЗ полі на 14–37 % перевищує швидкість окиснення без наявності УЗ. Встановлене експериментально сповільнення швидкості звукохімічної реакції окиснення порівняно із швидкістю термічної у міру наростання температури підтверджує гіпотезу, що залежність швидкості звукохімічної реакції окиснення домішок в ультразвуковому полі від температури не підлягає рівнянню Арреніуса, а обумовлена властивостями рідини та умовами процесу. Оскільки з ростом температури підвищується швидкість випаровування рідини і її парціальний тиск всередині кавітаційної порожнини, що полегшує стадію її росту і підвищує ефективність кавітаційних процесів. Далі підвищення температури, хоч і полегшує стадію утворення та росту кавітаційних бульбашок, але внаслідок різкого зростання парціального тиску рідини всередині кавітаційної порожнини утруднюється стадія їх сплескування, що знижує ефективність кавітації.

Досліди з окиснення домішок у воді з озера Наварія проводили в умовах, наближених до нормальних, за  $T=298\text{ K}$  і  $P=1\cdot 10^5\text{ Па}$ , підбираючи однакові умови експерименту для проведення процесу як в УЗ полі, так і без нього.

Як бачимо з рис. 1, в полі УЗ-хвиль протягом 1 год озвучування ХСК зменшилось до  $36\text{ мг/дм}^3$  проти  $150\text{ мг/дм}^3$  без УЗ. Аналізуючи отримані результати експериментів, спостерігаємо, що в ультразвуковому полі швидкість окиснення домішок органічних сполук є вищою, ніж без ультразвуку. Очищення від хімічних забруднень під дією УЗ відбувається швидше у 7 разів. Константа швидкості звукохімічної реакції становить  $2\cdot 10^{-4}\text{ с}^{-1}$ , а константа швидкості без ультразвуку –  $3\cdot 10^{-5}\text{ с}^{-1}$  (таблиця), що більше ніж у 7 разів. Одночасно покращується мікробіологічний стан води. Як бачимо, протягом перших 15 хв озвучення загальне мікробне число інтенсивно знижується, а вже через 30 хв дії ультразвуку воно зменшується у 10,5 раза щодо вихідного значення. За визначення мікробного числа константа швидкості відмирання клітин у популяції становить  $7\cdot 10^{-4}\text{ с}^{-1}$ . Ступінь очищення води становить 83,5 % по ХСК та 99,8 % – по мікробному числу.

Піддаючи популяцію мікроорганізмів під вплив певного летального агента (УЗ і  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ag}$ ) і відображаючи графічно залежність між часом дії цього агента та відносною кількістю клітин, які вижили, одержимо криву, яку можна назвати кривою виживання мікроорганізмів. Якщо відносна кількість клітин, які вижили, відкладати у логарифмічному масштабі, а час – у лінійному, то одержимо пряму лінію; це означає, що процес відмирання мікроорганізмів підпорядковується реакції 1-го порядку ( $N=N_0e^{-kt}$ , де  $k$  – коефіцієнт, який характеризує швидкість відмирання м/о). Відмирання м/о – незворотна

втрата здатності до росту і розмноження. В лабораторних умовах це означає втрату здатності до утворення колоній м/о. Гинуть мікроорганізми із двох причин: 1) в результаті випадкових явищ; 2) через зміни у клітинних процесах (у молекулі клітини, наприклад ДНК). Для усіх кривих характерний кут нахилу, оскільки окремі клітини мають різну чутливість до летальних агентів. Клітини більш чутливі гинуть швидше. Крива виживання буде плавною, якщо є багато мікроорганізмів з різною чутливістю до дії летальних агентів. За показник чутливості приймають величину, яка є обернено пропорційна до часу, протягом якого цей організм виживає під впливом певного летального агента. Проте навіть для однієї і тієї самої популяції за однакових умов проведення експериментів можна одержати криві виживання різної форми. Визначати можна або час, протягом якого гине деяка попередньо задана частина культури, або кількість клітин, які вижили після попередньо заданого часу, протягом якого впливаємо летальним знезаражуючим агентом. Методом Шика – Мартина визначають виживання м/о за фіксованим часом дії знезаражуючого агента.

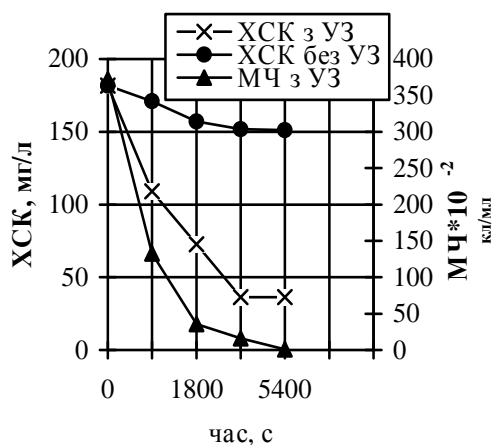


Рис. 1. Залежність МЧ і ХСК для води з озера Наварія від часу при  $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , УЗ – 22 кГц та різних умов експерименту

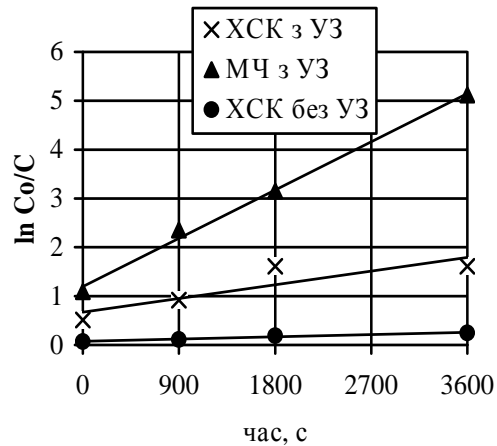


Рис. 2. Напівлогарифмічні анаморфозазалежності МЧ і ХСК від часу

Якщо криві виживання мають однакову форму, різницю між ними можна виразити кількісно. Відмінності між експоненціальними кривими можна виразити у вигляді відношення їх нахилів або константи швидкості відмирання м/о. Величина константи швидкості інактивації залежить від стійкості мікроорганізмів до інактивації, інтенсивності дії інактивуючого агента і від часу. Чим більшим є значення константи, тим швидше гинуть бактерії.

Обробка експериментальних даних для оптимальних режимів роботи установки показала, що залежність ХСК від часу (рис. 2) і криві спрямляються в координатах  $(\ln C_0/C; t)$ , що підтверджують дані про реакцію 1-го порядку. Величину константи швидкості реакції розраховують за тангенсом кута нахилу прямої до осі абсцис ( $\text{tg } \alpha = -k$ ).

Як бачимо з одержаних даних (таблиця), швидкість окиснення домішок органічних речовин в УЗ полі є практично на порядок вищою, ніж швидкість автоокиснення, що і підтверджується попередніми дослідженнями [3, 4].

#### Зведена таблиця констант швидкостей окиснення органічних речовин у воді за $T=298 \text{ K}$ , $P = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , УЗ – 22 кГц та різних умов експериментів

Об'єкти досліджень	K, c <sup>-1</sup>	
	УЗ і O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> без УЗ
Вода № 1 з озера Наварія	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Вода № 2 з озера Наварія	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$
Вода № 1 із водойми	$5 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Вода № 2 із водойми	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$

Аналіз величин констант швидкості окиснення свідчить про те, що окиснення відбувається не за рахунок  $\text{H}_2\text{O}_2$ , як це було постульовано в роботі Т.М. Вітенько [5], оскільки константа швидкості утворення  $\text{H}_2\text{O}_2$  за даними цієї роботи на 3–4 порядки нижча від константи швидкості окиснення. Інтенсифікація процесу окиснення може проходити лише за допомогою радикалів  $^{\circ}\text{OH}$  і  $\text{HO}^{\circ}_2$ , які утворюються в ультразвуковому полі з води в присутності кисню. Згідно з експериментальними даними Маргуліса [6] та інших дослідників [7, 8], в умовах, які можна зіставити з нашими, може утворюватись  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> пероксиду водню, якщо у воді немає домішок інших речовин, особливо іонів металів змінної валентності. За концентрації *n*-бутанолу  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> та константи швидкості реакції *n*-бутанол – пероксид водню  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  дм<sup>3</sup>/моль·с [9] швидкістю витрати *n*-бутанолу по реакції з пероксидом можна знехтувати.

Отже, пероксид водню не може відігравати визначальну роль в окисненні домішок органічних речовин, як це постулювалось у [5]. За сонолізу води утворюється не тільки  $\text{H}_2\text{O}_2$ , але й радикали  $^{\circ}\text{OH}$  і  $\text{H}^{\circ}$ , а останні в присутності  $\text{O}_2$  практично миттєво ( $k = 10^9$ – $10^{11}$  дм<sup>3</sup>/моль·с) трансформуються у  $\text{HO}_2^{\circ}$ . Реакційна здатність радикалів порівняно з пероксидом водню є на 5–6 порядків вища, тому можна допустити, що саме вони інтенсифікують процес окиснення в ультразвуковому полі.

У попередніх дослідженнях [5] доведено, що *n*-бутанол практично не окиснюється пероксидом водню за температури 293 К, а в ультразвуковому полі константа швидкості окиснення його становить  $1,44 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$ . Отже, можна стверджувати, що інтенсифікуюча дія кавітації в реакціях окиснення домішок органічних сполук у водних розчинах викликана взаємодією радикалів  $^{\circ}\text{OH}$  і  $\text{HO}_2^{\circ}$ , які утворюються із молекул води в присутності кисню в ультразвуковому полі.

**Висновки.** Встановлено порядок реакції та визначено ефективні константи реакції окиснення домішок органічних речовин у стічних водах. Встановлено, що залежність швидкості звукохімічної реакції окиснення домішок в ультразвуковому полі від температури не підлягає рівнянню Арреніуса, а обумовлена властивостями рідини та умовами процесу.

Визначено якісний склад мікроорганізмів у досліджуваній воді. З родини *Coccaceae* було виявлено мікроорганізми родів *Micrococcus*, *Staphylococcus*, *Sarcina*, *Diplococcus*, *Streptococcus*; спороутворювальні паличкоподібні родини *Bacillaceae* роду *Bacillus*; різні види неспороутворювальних паличкоподібних із родини *Bacteriaceae* родів *Bacterium*, *Diplobacterium*, *Streptobacterium*, нитчасті форми мікроорганізмів, бактерії роду *Actinomyces*.

Теоретично обґрунтовано та експериментально доведено, що інтенсифікація процесів окиснення відбувається завдяки радикалам  $^{\circ}\text{OH}$  і  $\text{HO}_2^{\circ}$ , які утворюються в ультразвуковому полі з води в присутності кисню, а не за рахунок  $\text{H}_2\text{O}_2$ , як це вважалося раніше.

Отже, УЗ обробка води під час її очищення від бактеріальних забруднень є досить ефективною, оскільки їй піддаються патогенні і непатогенні види мікроорганізмів, що приводить до покращання санітарно-епідеміологічних показників якості води.

1. Гвоздяк П. Від знешкодження стоків до біологічного відтворення води: *Мат. українсько-польської наук.-техн. конф. “Сучасні проблеми водопостачання і знешкодження стічних вод”*. – 1996. – С. 365–370. 2. Молчанов А., Тазалова Н., Вітенько Т., Карпінська І. Використання гідродинамічного озонатора для очищення та дезинфекції стічних вод: *Мат. українсько-польської наук.-техн. конф. “Сучасні проблеми водопостачання і знешкодження стічних вод”*. – 1996. – С. 350–356. 3. Старчевський В.Л. Наукові основи ультразвукової активації процесів окислення органічних сполук. *Дис... док. тех. наук: 05.17.04*. – Л., 1996. – 245 с. 4. Шевчук Л.І. Звукохімічне очищення стічних вод від домішок органічних сполук // *Дис ... канд. тех. наук*. – Львів, 2002. 5. Вітенько Т.М. Інтенсифікація процесів кондиціонування води з використанням гідродинамічного кавітаційного реактора: *Дис...канд. техн. наук: 05.17.08*. – Л., 1996. – 122 с. 6. Маргуліс М.А. *Основы звукохимии*. – М., 1984. 7. Мальцев А.Н. *Ультразвуковая активация гетерогенных катализаторов гетерогенно-каталитических реакций* // *Журн. физ. химии*. – 1976. – Т. 50, № 7. – С. 823–865. 8. Соловьева И.В., Мальцев А.Н. *Окисление этанола в ультразвуковом поле на платиновой черни* // *Журн. физ. химии*. – 1973. – Т. 48, № 10. 9. Денисов Е.Т. *Кинетика гомогенных химических реакций*. – М., 1978.