

Ю. В. Сухацький

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин,  
yurii.v.sukhatskyi@lpnu.ua

## ОКРЕМИЙ ВИПАДОК ТЕРМОХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ КАВІТАЦІЙНОГО СОНОЛІЗУ ВОДИ

<https://doi.org/10.23939/ctas2020.01.039>

Розглянуто механізм сонолізу води з утворенням як інтермедіатів (вільних радикалів), так і основних продуктів (водню та кисню), що мають важливе значення для теплоенергетики і технологій водоочищення, які ґрунтуються на застосуванні передових процесів окиснення. Проаналізовано ефективність генерування гідроксильних радикалів у середовищі інертних газів та кисню. Розраховано величину хіміко-акустичного коефіцієнта корисної дії для гідродинамічного струменевого кавітатора, яка становить 0,3675 %, що, принаймні, у 2,5 рази перевищує аналогічну величину для ультразвукових генераторів кавітації.

**Ключові слова:** кавітація, соноліз, радикали, гідродинамічний струменевий кавітатор, ультразвук, кисень, водень, хіміко-акустичний коефіцієнт корисної дії.

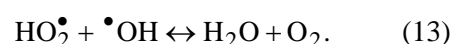
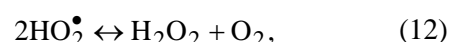
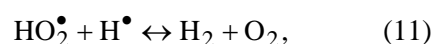
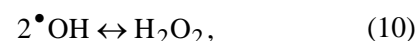
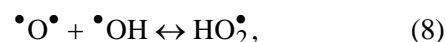
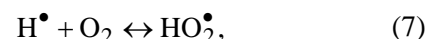
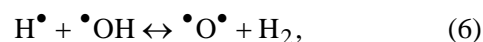
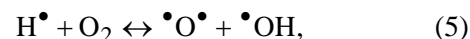
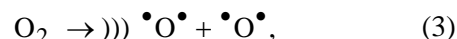
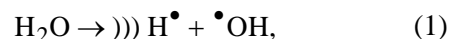
### Вступ

Застосування передових процесів окиснення для очищення водних середовищ від органічних сполук є найперспективнішим напрямом розвитку сучасних технологій водоочищення. Усі передові процеси окиснення ґрунтуються на генеруванні гідроксильних радикалів, які відіграють основну роль у процесах деградації органічних полутантів. Одним із способів генерування високо-реакційноздатних гідроксильних радикалів є кавітаційний розклад молекул води (соноліз).

Відомо два механізми сонохімічної деградації органічних сполук: піроліз і радикальний (гідроксилювання). Переважаючий внесок у деградацію летких гідрофобних органічних сполук належить піролізу, нелетких гідрофільних – гідроксилюванню, яке відбувається на межі “поверхня кавітаційної бульбашки-водний розчин забруднювача” [1].

Колапс кавітаційних бульбашок спричиняє локальне виникнення так званих “гарячих точок” з температурою ~5000 К і тиском ~100 МПа [2, 3]. Такі екстремальні умови зумовлюють розклад води (соноліз). Мегуані зі співробітниками [4] навели 73 можливі хімічні реакції, які відбуваються під час колапсу кавітаційних бульбашок. У цих реакціях передбачено утворення  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $O_3$ ,

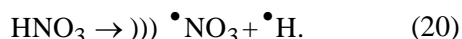
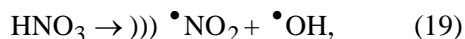
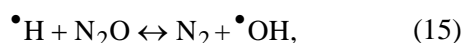
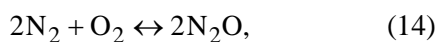
$H_2O_2$ ,  $\cdot OH$ ,  $\cdot H$ ,  $\cdot O$ ,  $HO_2\cdot$ . В атмосфері повітря або азоту утворюються також сполуки Нітрогену:  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $\cdot NO_2$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_4$ ,  $\cdot NO_3$ ,  $N_2O_5$ ,  $HNO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $NH_3$ ,  $N_2H_4$ . Основні з цих реакцій наведено нижче:



Вважають, що більш, ніж 99,9 % водню генерується за реакцією (6) внаслідок рекомбінації первинних радикалів (радикалів Гідрогену

та гідроксильних) [5]. Встановлено, що оптимальними умовами для найефективнішого генерування водню є такі: температура в кавітаційній бульбашці –  $3500 \pm 200$  К; тиск –  $10 \pm 1$  МПа [6].

Ефективність генерування гідроксильних радикалів у середовищі благородних газів змінюється так:  $\text{Ar} > \text{Ne} > \text{He}$  [7] і  $\text{Kr} > \text{Ar} > \text{He}$  [3]. Найінтенсивнішим є утворення гідроксильних радикалів у середовищі кисню [3], менш інтенсивним – у випадку насичення водних розчинів повітрям. Наявність у водному середовищі бульбашок повітря зумовлює формування під час сонолізу води додаткових окисників ( $\cdot\text{NO}_2$ ,  $\cdot\text{NO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ) внаслідок взаємодії азоту з молекулярним киснем [8]:



Зафіксувати утворення багатьох із сполук, що утворюються під час сонолізу води, важко, або й неможливо через їх мізерні кількості та короткоживучість. Тому для спрощення доцільно вважати, що за екстремальних умов сонолізу вода із рідкої фази переходить у газову, а далі зазнає термічного піролізу з утворенням кінцевих продуктів – водню та кисню, надзвичайно цінних для теплоенергетики і технологій водоочищення. Крім того, результатом рекомбінації радикалів часто є кисень і водень. Багато дослідників [9–18] також стверджують, що кисень і водень – кінцеві стабільні продукти сонолізу води.

Встановлено, що рівновага кавітаційного насичення попередньо деоксигенованої водопровідної води киснем у гідродинамічному струменевому кавітаторі наступала через 450 с від початку оброблення. При цьому ступінь кавітаційного насичення води киснем внаслідок сонолізу води становив 67,2 % від максимально можливого (концентрація кисню –  $6,48$  мг/дм<sup>3</sup>). Розрахована на основі виконаних експериментальних досліджень величина хіміко-акустичного коефіцієнта корисної дії (ККД) для

сонолізу води у гідродинамічному струменевому кавітаторі –  $2,558 \cdot 10^{-3}$  [18].

**Мета роботи** – термохімічний аналіз кавітаційного сонолізу водопровідної води і визначення величини хіміко-акустичного коефіцієнта корисної дії за умови рівномірного кавітаційного генерування кисню впродовж усього процесу оброблення (1800 с).

### Матеріали та методи досліджень

Дослідження з кавітаційного насичення води киснем виконували на лабораторній установці, що складалась з гідродинамічного струменевого кавітатора (потужність приводу насоса –  $1555 \pm 5$  Вт) і циркуляційної ємності. Об'єм водопровідної води, яку обробляли у струменевому кавітаторі, –  $25$  дм<sup>3</sup>, початкова температура води –  $284 \pm 1$  К. Перед обробленням у кавітаторі здійснювали деоксигенування води додаванням стехіометричної кількості водного розчину натрію сульфату. Вміст розчиненого у вихідній воді кисню визначали заздалегідь за методом Вінклера та з використанням киснеміра марки EZODO 7031. Технологічні та конструктивні параметри кавітаційного оброблення деоксигенованої водопровідної води: тиск на вході у гідродинамічний кавітатор –  $0,57$  МПа; тривалість оброблення –  $1800$  с; кількість робочих елементів (сопел) –  $5$  од.; діаметр сопла –  $1,6$  мм; кут між зустрічними струменями рідини (кут атаки струменів) –  $150$  град. Для уникнення контакту деоксигенованої води з атмосферним повітрям установку герметизували.

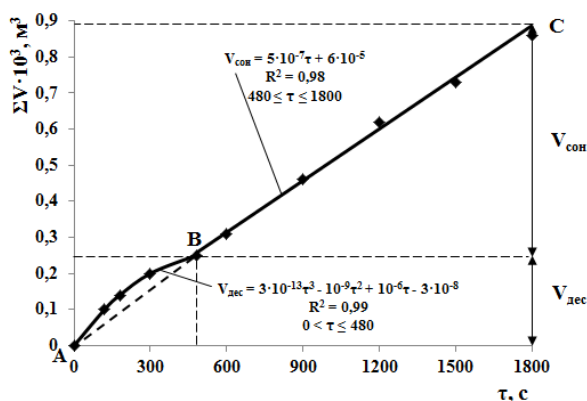
Під час експериментальних досліджень вимірювали вміст кисню у воді (мг/дм<sup>3</sup>), який утворився внаслідок кавітаційного сонолізу і розчинився у воді за адіабатичних умов. Точність визначення вмісту кисню у воді –  $10^{-2}$  мг/дм<sup>3</sup>.

Термодинамічні величини (ентальпії утворення речовин за температур, відмінних від стандартної, ізобарну теплоємність речовин) обчислювали за формулою Кірхгофа та рівнянням Майєра-Келлі відповідно. Ефективність сонолізу води оцінювали за величиною хіміко-акустичного ККД, під яким розуміли частку енергії від підведеної до рідини у формі акустичних коливань, яку витрачено на соноліз води.

### Результати досліджень та їх обговорення

З'ясовано, що впродовж 300 с кавітаційного оброблення попередньо деоксигенованої водопровідної води виділилось  $6,2 \text{ мг/дм}^3 \cdot 25 \text{ дм}^3 = 155 \text{ мг}$  кисню. Кількість енергії, яка витрачається на утворення вільних радикалів під час сонолізу води, є алгебраїчною сумою поглинутої теплоти і виділеної внаслідок сонолізу водяної пари, а також охолодження газової суміші. Існує три основних напрями використання поглинутої теплоти: 1) на нагрівання води від температури 284 К до температури її кипіння – 373 К; 2) на здійснення фазового перетворення “вода-водяна пара”; 3) на нагрівання водяної пари від температури кипіння води до температури сплескування кавітаційної бульбашки. Оскільки за температур, що перевищують 1273 К, відбувається термічна дисоціація водяної пари, а точне значення температури всередині кавітаційної бульбашки під час сплескування невідоме, прийняли, що температура сплескування дорівнює 1473 К.

Для наочнішого представлення результату обчислень величини хіміко-акустичного ККД для гідродинамічного струменевого кавітатора за умови рівномірного кавітаційного генерування кисню впродовж 1800 с зведено у таблицю. Про рівномірність кавітаційного генерування газів свідчить залежність, яку наведено на рис.



Залежність сумарного об'єму газів ( $\Sigma V$ ), які виділились внаслідок кавітаційного оброблення попередньо деоксигенованої води, від тривалості оброблення ( $\tau$ )

На кривій АС (див. рис.) чітко вирізняються дві ділянки: I) ділянка АВ із криволінійним характером зміни сумарного об'єму виділених внаслідок

кавітаційного оброблення води газів; II) ділянка ВС, для якої притаманний прямолінійний характер такої зміни. Виділення газів з води під час її кавітаційного оброблення – сумарний результат процесів десорбції розчинених у ній газів та сонолізу води, які відбуваються одночасно. Для ділянки АВ характерне збільшення приросту об'єму виділених газів, порівняно з ділянкою ВС. Це вказує на переважаючу десорбцію розчинених у воді газів ( $\text{CO}_2, \text{N}_2$  тощо), тому що для сонолізу необхідні мономолекули води, а вони утворюються тільки внаслідок руйнування кластерних структур, які характерні для неактивованої води. За відсутності у рідині розчинених газів крива АВ набуває вигляду прямої (на рис. – штрихова лінія).

Прямолінійний характер зміни об'єму газів на ділянці ВС вказує на стаціонарність процесу. Оскільки вміст розчинених у рідині газів різко зменшився під час кавітації, то такий характер зміни об'єму виділених газів зумовлений сонолізом води з подальшою рекомбінацією утворених радикалів.

Фізичний зміст величин, що входять до складу формул, наведених у таблиці:  $C_{\text{O}_2}$  – концентрація кисню у воді за умови його рівномірного кавітаційного генерування впродовж 1800 с,  $\text{мг/дм}^3$  (впродовж 1800 с кавітаційного оброблення попередньо деоксигенованої води утворилось  $6,2 \text{ мг/дм}^3 \cdot 25 \text{ дм}^3 \cdot 6 = 930 \text{ мг O}_2$ );  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  – об'єм води, обробленої у гідродинамічному струменевому кавітаторі,  $\text{дм}^3$ ;  $10^{-3}$  – коефіцієнт перерахунку мг у г;  $M_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $M_{\text{O}_2}$  – мольні маси води та кисню відповідно, г/моль;  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  – кількість води, моль;  $c_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $c_{\text{газ.сум}}$  – питома теплоємність води та суміші газів (водню і кисню) відповідно ( $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4,19 \text{ Дж/(г}\cdot\text{К)}$ ;  $c_{\text{газ.сум}} = 1,1 \text{ Дж/(г}\cdot\text{К)}$ ),  $\text{Дж/(г}\cdot\text{К)}$ ;  $c_{\text{H}_2\text{O}_{(г)}}$  – мольна теплоємність водяної пари ( $c_{\text{H}_2\text{O}_{(г)}} = 39,3 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ ),  $\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ ;  $T_{\text{вих}}$ ,  $T_{\text{кін}}$  – температура вихідної води і води після кавітаційного оброблення впродовж 1800 с відповідно ( $T_{\text{вих}} = 284 \text{ К}$ ;  $T_{\text{кін}} = 300 \text{ К}$ ),  $\text{К}$ ;  $T_{\text{кип}}$ ,  $T_{\text{спл}}$  – температура кипіння води і сплескування кавітаційної бульбашки відповідно ( $T_{\text{кип}} = 373 \text{ К}$ ;

$T_{\text{спл}} = 1473 \text{ K}$ ), К;  $\Delta H_{H_2O_{(r)}}^{373}$ ,  $\Delta H_{H_2O_{(p)}}^{373}$  – ентальпії утворення водяної пари і води за температури 373 К відповідно, Дж/моль;  $\Delta H_{H_2}^{1473}$ ,  $\Delta H_{O_2}^{1473}$ ,  $\Delta H_{H_2O_{(r)}}^{1473}$  – ентальпії утворення водню, кисню і водяної пари за температури 1473 К відповідно, Дж/моль;  $N$  – потужність приводу насоса, Вт;  $\tau$  – тривалість кавітаційного насичення води киснем, с.

Обчислена на підставі виконаних експериментальних досліджень із кавітаційного сонолізу води у гідродинамічному струменевому кавітаторі величина хіміко-акустичного ККД ( $3,675 \cdot 10^{-3}$ ) свідчить про те, що частка енергії, яка витрачається на соноліз води з утворенням кисню та водню, є надзвичайно маленькою і не перевищує

1 % від підведеної до рідиннофазного середовища у формі акустичних коливань. Порівняння цієї величини із аналогічною, визначеною для ультразвукових генераторів кавітації, вказує на більшу ефективність (принаймні, у 2,5 рази) кавітаційних явищ і процесів, збуджених у гідродинамічному струменевому кавітаторі. Так, величина хіміко-акустичного ККД для сонолізу води в кавітаційному полі, генерованому ультразвуковим випромінювачем, в атмосфері аргону, кисню і гелію дорівнює відповідно  $1,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $0,98 \cdot 10^{-3}$ ;  $0,22 \cdot 10^{-3}$  [19].

Можливість регулювання продуктивності й потужності гідродинамічних струменевих кавітаторів у дуже широкому діапазоні розкриває перспективи для їх застосування у промислових масштабах із метою інтенсифікації хіміко-технологічних процесів.

Таблиця

**Результати обчислень величини хіміко-акустичного ККД для гідродинамічного струменевого кавітатора**

Фізичний зміст величини	Формула для обчислення	Значення
Маса води, яка розклалась внаслідок кавітаційного сонолізу впродовж 1800 с ( $m_{H_2O}$ )	$m_{H_2O} = \frac{C_{O_2} V_{H_2O} \cdot 10^{-3} \cdot M_{H_2O}}{\frac{1}{2} M_{O_2}}$	1,046 г
Кількість теплоти, яка витрачається на нагрівання води від 284 до 373 К ( $Q_1$ )	$Q_1 = c_{H_2O} m_{H_2O} \cdot (T_{\text{кип}} - T_{\text{вих}})$	390,06 Дж
Кількість теплоти, яка витрачається для реалізації фазового перетворення “вода-водяна пара” ( $Q_2$ )	$Q_2 = v_{H_2O} \cdot (\Delta H_{H_2O_{(r)}}^{373} - \Delta H_{H_2O_{(p)}}^{373})$	2706,76 Дж
Кількість теплоти, яка витрачається на нагрівання водяної пари від 373 до 1473 К ( $Q_3$ )	$Q_3 = c_{H_2O_{(r)}} v_{H_2O} \cdot (T_{\text{спл}} - T_{\text{кип}})$	2511,66 Дж
Кількість поглинутої теплоти ( $Q_{\text{погл}}$ )	$Q_{\text{погл}} = -(Q_1 + Q_2 + Q_3)$	-5608,48 Дж
Кількість теплоти, яка виділяється внаслідок розкладу водяної пари ( $Q_1'$ )	$Q_1' = v_{H_2O} \cdot (\Delta H_{H_2}^{1473} + \frac{1}{2} \Delta H_{O_2}^{1473} - \Delta H_{H_2O_{(r)}}^{1473})$	14545,42 Дж
Кількість теплоти, яка виділяється внаслідок охолодження продуктів кавітаційного сонолізу води – водню і кисню ( $Q_2'$ )	$Q_2' = c_{\text{газ.сум}} \cdot m_{H_2O} \cdot (T_{\text{спл}} - T_{\text{кін}})$	1349,65 Дж
Кількість виділеної теплоти ( $Q_{\text{вид}}$ )	$Q_{\text{вид}} = Q_1' + Q_2'$	15895,07 Дж
Кількість енергії, витраченої на соноліз води ( $E_{\text{ха}}$ )	$E_{\text{ха}} = Q_{\text{погл}} + Q_{\text{вид}}$	10286,59 Дж
Хіміко-акустичний ККД кавітаційного сонолізу води у гідродинамічному струменевому кавітаторі ( $\eta_{\text{ха}}$ )	$\eta_{\text{ха}} = \frac{E_{\text{ха}}}{N \cdot \tau} \cdot 100$	0,3675 %

Серед напрямів подальших досліджень сонолізу води у кавітаційних полях: інтенсифікація цього процесу за наявності у воді додаткових зародків кавітації (і твердих речовин, і розчинених газів), а також вивчення впливу йонів (катіонів або/та аніонів) на ефективність сонолізу води.

### Висновки

На основі аналізу джерел інформації розглянуто механізм кавітаційного сонолізу води з утворенням як інтермедіатів (вільних радикалів – насамперед, гідроксильних, пероксидних), так і основних продуктів (водню та кисню), що мають важливе значення для теплоенергетики і технологій водоочищення, які ґрунтуються на застосуванні передових процесів окиснення. Наведено також рівняння хімічних реакцій, які ілюструють можливість утворення додаткових окисників (сполук Нітрогену) за наявності у водному середовищі бульбашок повітря. Проаналізовано ефективність генерування гідроксильних радикалів у середовищі інертних газів та кисню.

Розраховано величину хіміко-акустичного коефіцієнта корисної дії для гідродинамічного струменевого кавітатора, яка дорівнює 0,3675 %. Це, принаймні, у 2,5 рази перевищує аналогічну величину для ультразвукових генераторів кавітації і свідчить про вищу ефективність здійснення кавітаційних процесів у гідродинамічних кавітаторах та можливість їх масштабування для промисловості.

Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України у межах спільного українсько-індійського науково-дослідного проекту “Гідродинамічна кавітація як основа інтенсивної і дешевої технології очищення промислових стічних вод, які містять токсичні органічні сполуки і тверді частинки”.

### References

1. Chiha, M., Merouani, S., Hamdaoui, O., Baup, S., Gondrexon, N., Pétrier, C. (2010). Modeling of ultrasonic degradation of non-volatile organic compounds by Langmuir-type kinetics. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17 (5), 773–782.
2. Korn, M., Andrade, M. V. A. S., Borges, S. S., Sousa, C. S., Oliveira, F. S. (2003). Reagent generation assisted by ultrasonic irradiation. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14 (2), 254–258.

3. Torres-Palma, R. A., Serna-Galvis, E. A. (2018). Sonolysis. In S. C. Ameta & R. Ameta (Ed.), *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment* (1<sup>st</sup> Ed.). (pp. 177–213). New York, NY: Academic Press.
4. Merouani, S., Hamdaoui, O., Rezgui, Y., Guemini, M. (2015). Sensitivity of free radicals production in acoustically driven bubble to the ultrasonic frequency and nature of dissolved gases. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 41–50.
5. Merouani, S., Hamdaoui, O., Rezgui, Y., Guemini, M. (2016). Computational engineering study of hydrogen production via ultrasonic cavitation in water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2), 832–844.
6. Merouani, S., Hamdaoui, O. (2018). Correlations between the sonochemical production rate of hydrogen and the maximum temperature and pressure reached in acoustic bubbles. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43, 6109–6117.
7. Kohno, M., Mokudai, T., Ozawa, T., Niwano, Y. (2011). Free radical formation from sonolysis of water in the presence of different gases. *Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition*, 49 (2), 96–101.
8. Kidak, R., Ince, N.H. (2006). Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of phenol. *Journal of Hazardous Materials*, 137 (3), 1453–1457.
9. Babu, S. G., Ashokkumar, M., Neppolian, B. (2016). The role of ultrasound on advanced oxidation processes. In J. C. Colmenares & G. Chatel (Ed.), *Sonochemistry: from basic principles to innovative applications*. (pp. 117–148). Cham: Springer.
10. Kvarthenko, O. M. (2019). Rozvytok naukovykh zasad udoskonalennya tekhnolohiy ochyshchennya bahato komponentnykh pidzemnykh vod: dys. d-ratekhn. nauk. Natsional'nyy tekhnichnyy universytet Ukrayiny “Kyivskyy politekhnichnyy instytut imeni Ihorya Sikors'koho”, Kyiv.
11. Grieser, F. (Eds.). (2013). *Free radical formation and scavenging by solutes in the sonolysis of aqueous solutions*, Proceedings of Meetings on Acoustics, ICA 2013. Montreal, Canada: Acoustical Society of America.
12. Merouani, S., Hamdaoui, O., Rezgui, Y., Guemini, M. (2015). Mechanism of the sonochemical production of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (11), 4056–4064.
13. Rashwan, S. S., Dincer, I., Mohany, A., Pollet, B. G. (2019). The sono-hydro-gen process (ultrasound induced hydrogen production): challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (29), 14500–14526.
14. Sathishkumar, P., Mangalaraja, V., Anandan, S. (2016). Review on the recent improvements in sonochemical and combined sonochemical oxidation processes – a powerful tool for destruction of environmental contaminants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 426–454.

15. Shinde, S. S., Bhosale, C. H., Rajpure, K. Y. (2012). Hydroxyl radical's role in the remediation of wastewater. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 116, 66–74.

16. Penconi, M., Rossi, F., Ortica, F., Elisei, F., Gentili, P. L. (2015). Hydrogen production from water by photolysis, sonolysis and sonophotolysis with solid solutions of rare earth, gallium and indium oxides as heterogeneous catalysts. *Sustainability*, 7, 9310–9325.

17. Von Sonntag, C. (2007). The basics of oxidants in water treatment. Part A: OH radical reactions. *Water Science & Technology*, 55 (12), 19–23.

18. Znak, Z. O., Sukhatskiy, Yu. V., Mnykh, R. V., Tkach, Z. S. (2018). Thermochemical analysis of energetic in the process of water sonolysis in cavitation fields. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 3, 64–69.

19. Margulis, M. A. (1986). *Zvuko khimicheskoye reaktivnoye i sonolyuminetsentsiya*. Moskva: Khimiya.

**Yu. Sukhatskiy**

Lviv Polytechnic National University,  
Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances

**PARTICULAR CASE OF THERMOCHEMICAL ANALYSIS  
OF CAVITATION SONOLYSIS OF WATER**

**The mechanism of water sonolysis with the formation of both intermediates (free radicals) and basic products (hydrogen and oxygen), which are important for thermal power engineering and water purification technologies, based on the use of advanced oxidation processes, was researched. The efficiency of hydroxyl radical generation in the environment of inert gases and oxygen was analyzed. The value of the chemical-acoustic efficiency for the hydrodynamic jet cavitator was calculated and it is 0.3675 %, which is at least 2.5 times higher than the similar value for ultrasonic cavitation generators.**

**Key words: cavitation, sonolysis, radicals, hydrodynamic jet cavitator, ultrasound, oxygen, hydrogen, chemical-acoustic efficiency.**