

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ВАШКУРАК УЛЯНА ЮРІЇВНА

УДК 66.084+541.182.4/.65

ДИСЕРТАЦІЯ
ВДОСКОНАЛЕННЯ КАВІТАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ
ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ СТІЧНИХ ВОД

161 – хімічні технології та інженерія

16 – хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ / У.Ю. Вашкурак /

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Шевчук Лілія Іванівна , д.т.н., професор
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

ЛЬВІВ - 2021

АНОТАЦІЯ

Вашикурак У.Ю. Вдосконалення кавітаційних технологій очищення промислових стічних вод. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія – Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вдосконаленню технології кавітаційного очищення стічних вод підприємств хімічної, харчової та переробної промисловості із застосуванням газів різної природи та створенню енергоощадного пристрою для збурення кавітації, спроможного реалізувати цю технологію.

На підставі аналізу вітчизняних та зарубіжних джерел літератури, встановлено, що існуючі технології водоочищення є вузько спеціалізованими, до того ж ефективними лише для забруднюючих речовин певної природи. Створення та практичне застосування технології, яка б дала змогу очищати стічні води різноманітного походження з вмістом забруднюючих речовин різної природи є не достатньо вивченим, що і стало напрямком досліджень.

Дослідження проводилися на реальних стічних водах п'яти підприємств, з метою одержання максимально наближених даних до промислових умов. Створені модельні розчини із підвищеним вмістом домінуючих органічних речовин, що містяться у стічних водах промислових підприємств, слугували зразками для дослідження кінетики кавітаційного процесу руйнування органічних забруднюючих речовин. Це дало змогу оцінити доцільність застосування гідродинамічної та ультразвукової кавітації в поєднанні з газами певної природи для оцінки їх впливу на відповідні органічні речовини.

Проведено дослідження впливу природи газу на очищення стічних вод від органічних та мікробіологічних забруднень. В результаті проведених експериментів, встановлено, що при барботуванні самих лише досліджуваних газів, відбувається деяке зменшення кількості як органічних, так і мікробіологічних забруднень, що пов'язано із певними фізичними явищами. Проте, одержані значення хімічного споживання кисню та ступеня очищення є

недостатніми для забезпечення санітарно-гігієнічних вимог до скидання стічних вод у міські системи водоочищення чи для повторного використання стічних вод у промисловості.

Досліджено ефективність сумісної дії газу певної природи та ультразвукової кавітації. Встановлено, що незалежно від природи газу, який барботується, та незалежно від складу стічних вод, відбувається підсилення дії ультразвукової кавітації для усіх десяти досліджуваних об'єктів, якими були певні різновиди стічних вод. Встановлено, що вибір найбільш ефективного газу для барботування в зону дії кавітації, залежить не лише від термодинамічних властивостей газу, але і від початкового складу стічних вод. На основі цього, було встановлено відносні ряди ефективності впливу барботованих газів і обрано газ, який у поєднанні з ультразвуковою кавітацією, найдоцільніше застосовувати для кожного досліджуваного об'єкту.

Підтверджено, що кавітаційне очищення стічних вод від органічних та мікробіологічних забруднень, описується кінетичним рівнянням першого порядку, незалежно від природи барботованого газу та складу стічних вод. Графічно це підтверджено спрямленням кривих у напівлогарифмічних координатах.

Встановлено, що при різній природі органічних сполук, які містяться у стічних водах різного походження, оптимальні температури проведення процесу кавітаційного очищення знаходяться в одному діапазоні.

Проведено дослідження зміни рН розчину при дії кавітації та досліджуваних газів. Встановлено, що при барботуванні азоту відбувається зменшення значення величини рН.

Аналогічні дослідження було проведено для побутових стічних вод міста Львова. До складу таких стічних вод входить широкий спектр органічних забруднюючих речовин, а також патогенні та непатогенні мікробіологічні забруднення. Було вивчено вплив сумісної дії азоту та ультразвукової кавітації на знезараження води не лише від непатогенних, але і від патогенних мікроорганізмів. Встановлено, що впродовж двогодинної обробки, вдалося досягнути повного знезараження води від патогенних мікроорганізмів групи

кишкової палички. Це наголошує на варіативності забруднюючих речовин, які здатна зруйнувати технологія кавітаційного очищення.

Створено конструктивну схему вдосконаленого низькочастотного віброрезонансного кавітаційного апарату для обробки стічних вод промислових підприємств. Його характерними особливостями є висока (до 6 м³/год.) продуктивність очисних операцій у поєднанні із значним (82-88%) ступенем очищення стічних вод від органічних забруднювачів.

Спроектовано технологічні схеми очищення низькоконцентрованих та висококонцентрованих стічних вод. Запропоновано для низькоконцентрованих стічних вод замінити стадію біологічного очищення на стадію кавітаційного очищення з передбачуваним одержанням очищеної води, яку можна буде застосовувати у подальшому для технологічних цілей. Для висококонцентрованих стічних вод рекомендується застосовувати двостадійний процес віброрезонансного кавітаційного очищення із одночасною подачею найбільш ефективних рекомендованих нами газів на кожному із стадій. Це забезпечить можливість подальшого використання очищеної стічної води для технологічних цілей. У кожному із цих випадків вдалося уникнути застосування додаткових хімічних реагентів, що зменшує кількість стадій доочищення і подальшої утилізації залишків хімічних реагентів.

Проведено апробацію результатів досліджень кавітаційного очищення стічних вод на низькочастотному віброрезонансному кавітаційному пристрої та одержано позитивні відгуки

Ключові слова: ультразвукова кавітація, стічні води, природа барботованого газу, органічні забруднення, мікробіологічні забруднення, низькочастотний віброкавітаційний пристрій.

SUMMARY

***Vashkurak U.Yu.* - The Improvement of cavitation Technologies of industrial wastewater treatment.** - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy in specialty 161 – Chemical technology and engineering – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2021.

The dissertation work is devoted to the improvement of the technology of cavitation wastewater treatment of chemical, food and processing industries with the usage of gases of different nature and the creation an energy - saving device for cavitation perturbation, which is able to implementing this technology.

Based on the analysis of domestic and foreign sources of literature, it is established that the existing water treatment technologies are narrowly specialized, moreover, thy are effective only for pollutants of a certain nature. The creation and practical application of the technology which would allow to clean wastewater of various origins with the content of pollutants of different nature is not sufficiently studied, that became the direction of the researches.

The studies were conducted on a real wastewater from five enterprises, in order to obtain the the most approximate data to industrial conditions. The created model solutions with the high content of the dominant organic substancesmixed in sewage of the industrial enterprises served as samples to study the kinetics of the cavitation process of destruction of organic pollutants This made it possible to evaluate the feasibility of using hydrodynamic and ultrasonic cavitation in combination with gases of a certain nature to assess their impact on the relevant organic substances.

A studies of the influence of the nature of gas on wastewater treatment from organic and microbiological contaminants were conducted. As a result of the conducted experiments, it was established that during bubbling only the studied gases, some reduction of the number of both organic and microbiological contaminants was observed, which is associated with certain physical phenomena. However, the obtained values of chemical oxygen demand and the degree of degree of water purification are

insufficient to ensure the sanitary and hygienic requirements for wastewater discharge in urban water treatment systems or for reuse of wastewater in industry.

The efficiency of the combined action of a gas of a certain nature and ultrasonic cavitation has been studied. It was found that regardless of the nature of the bubbling gas and regardless of the composition of the wastewater, the effect of ultrasonic cavitation is enhanced for all ten studied objects, which were certain types of wastewater. It is established that the selection of the most efficient gas for bubbling into zone of cavitation depends not only of the thermodynamic properties of the gas, but also on the initial composition of wastewater. Based on this, the relative series of gas efficiency of bubbling gases were determined and the gas that, in combination with ultrasonic cavitation, was the most appropriate to use for each object under study was selected.

It is confirmed that cavitation wastewater treatment from organic and microbiological contaminants is described by a first-order kinetic equation, regardless of the nature of the bubble gas and the composition of wastewater. Graphically, this is confirmed by the straightening of the curves in semi-logarithmic coordinates.

It is established that with the different nature of organic compounds contained in wastewater of different origin, the optimal temperatures of the cavitation treatment process are in the same range.

A study of the change in pH of the solution under the action of cavitation and test gases. It is established that during bubbling nitrogen there is a decrease in the pH value.

Similar studies were conducted for domestic wastewater of the city of Lviv. Such wastewater includes a wide range of organic pollutants and pathogenic and non-pathogenic microbiological contaminants. The influence of the combined action of nitrogen and ultrasonic cavitation on the disinfection of water not only from non-pathogenic but also from pathogenic microorganisms was studied. It was found that during the two-hour treatment, it was possible to achieve complete disinfection of water from pathogenic microorganisms of the *Escherichia coli* group. This emphasizes the variability of pollutants that can be destroyed by cavitation technology.

The constructive scheme of the improved low-frequency vibroresonance cavitation device for sewage treatment of industrial enterprises is created. Its characteristic features are high (up to 6 m³ / h) productivity of treatment operations in combination with a significant (82-88%) degree of wastewater treatment from organic pollutants.

Technological schemes of low-concentrated and high-concentrated wastewater treatment have been designed. It is proposed to replace the stage of biological treatment with low-concentration wastewater with the stage of cavitation treatment with the expected production of treated water, which can be used in the future for technological purposes. For highly concentrated wastewater, it is recommended to use a two-stage process of vibroresonance cavitation treatment with simultaneous supply of the most effective gases at each stage. This will ensure the possibility of further use of treated wastewater for technological purposes. In each of these cases, the use of additional chemical reagents were avoided, which reduces the number of stages of water purification and subsequent disposal of chemical reagent residues.

The results of cavitation wastewater treatment studies on a low-frequency vibroresonance cavitation device were tested and the positive feedback was delayed.

Key words: ultrasonic cavitation, wastewater, nature of bubbling gas, organic pollutants, microbiological pollutants, low-frequency vibroresonance cavitation device.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у виданнях України, які індексуються у міжнародних наукометричних базах даних (Scopus та Web of Science)

1. 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 / U. Vashkurak, L. Shevchuk, I. Nykulyshyn, I. Aftanaziv. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. № 3/10 (93). С. 51–58. (*Scopus*).
2. The effect of ultrasound on the treatment of domestic wastewater from organic and biological contamination / U. Vashkurak, L. Shevchuk, I. Aftanaziv, A. Romaniv. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 8, iss. 1. P. 125–132. (*Web of Science*).

Статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав

1. The influence of ultrasound cavitation on the process of degradation of organic substances in wastewater of pharmaceutical production / U. Y. Vashkurak, L. I. Shevchuk, I. S. Aftanaziv, A. S. Romaniv. *Kemija u industriji*. 2020. Vol. 69, № 11-12. С. 631–638. (*Web of Science*).

Статті у наукових фахових виданнях України

1. Вашкурак У. Ю., Шевчук Л. І. Кавітаційне очищення стічних вод жиркомбінату від органічних забруднень у присутності газів різної природи. *Chemistry, Technology and Application of Substances = Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2018. Vol. 1, № 1. P. 105–110. (*фахове видання, Index Copernicus*).
2. Вашкурак У. Ю., Шевчук Л. І., Афтаназів І.С. Знезараження стічних вод виробництва маргарину під впливом газів різної природи в кавітаційних умовах. *Екологічні науки*. 2019. № 1 (24), т. 2. С. 23–26. (*фахове видання*).

МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЙ

1. Vashkurak U. The Influence of the Nature of the Gas into the Cavitation Destruction Organic and Biological Contamination of Wastewater from Brewing Industry / Vashkurak U., Falyk T., Shevchuk L. // 7th International Youth Science Forum «Litteris et Artibus», 23 – 25 November: збірник тез доповідей. – Lviv, 2017. – P.74 – 76.
2. Vashkurak U. The influence of ultrasound cavitation of organic contamination in wastewater of various origin // Vashkurak U., Shevchuk L. // EastWest Chemistry Confrence of Young Scientist 2018, 10 – 11 October.– Lviv, 2018
3. Vashkurak U. Investigation the kinetics of the process of destruction organic contaminations wastewater production margarine. / Vashkurak U., Shevchuk L. // 2nd International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering», 24 – 28 June: збірник тез доповідей. – Lviv, 2019. – P.207 – 209.
4. Вашкурак У.Ю. Дослідження впливу газів різної природи в кавітаційних умовах на ступінь очищення води від органічних та біологічних забруднень / Вашкурак У.Ю., Шевчук Л.І., Афтаназів І.С. // XXII міжнародна науково-технічна конференція «Технологія – 2019», 26 – 27 квітня: збірник тез доповідей. – Сєверодонецьк, 2019. – ч.1. – С.103-105.
5. Вашкурак У.Ю. Кавітаційний вплив газів різної природи на швидкість процесу очищення стічних вод жиркомбінату / Вашкурак У.Ю., Шевчук Л.І. // IX міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології», 24 – 26 квітня: збірник тез доповідей. – Дніпро, 2019. – т.1. – С.53.
6. Вашкурак У.Ю. Дослідження впливу газів різної природи в ультразвуковому полі на руйнування органічних і біологічних забруднень у стічних водах ВП «Львівський жиркомбінат», виробництво маргарину / Вашкурак У.Ю., Шевчук Л.І., Афтаназів І.С. // IV міжнародна науково-практична конференція « Dynamics of the development of world science», 18 – 20 December: збірник тез доповідей. – Vancouver, 2019. – P.139.

7. Вашкурак У.Ю. Дослідження впливу ультразвуку на руйнування домішок біциліну / Вашкурак У.Ю., Шевчук Л.І. // V Міжнародна науково-практична конференція «Science, society, education: topical issues and development prospects», 12 – 14 April: збірник тез доповідей. – Kharkiv, 2020. – P.170 – 172.
8. Вашкурак У.Ю. Вплив ультразвукової кавітації в атмосфері газів різної природи на домішки циклогексанону і циклогексанолу у стічних водах. Вашкурак У.Ю., Шевчук Л.І. // I Міжнародна науково – практична конференція « Science and education: problems, prospects and innovations», 7-9 October: збірник тез доповідей.- Kyoto, 2020.-P.146-154.

ЗМІСТ

ВСТУП	14
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	20
1.1.Кавітація – загальні положення	20
1.2.Традиційні методи водоочищення промислових стічних вод	27
1.2.1.Біологічні методи водоочищення	28
1.2.2.Хімічні методи водоочищення	29
1.2.3.Фізичні методи водоочищення	30
1.3.Традиційні методи очищення побутових стічних вод	32
1.4.Вплив кавітації на очищення промислових стічних вод	34
1.5.Вплив кавітації на очищення побутових стічних вод	38
1.6.Комплексна дія кавітації та допоміжних окисників при очищенні промислових та побутових стічних вод	40
Висновки до розділу 1	46
РОЗДІЛ 2. ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ	47
2.1.Характеристика об’єктів дослідження	49
2.2.Методики проведення експериментів	52
2.3.Характеристика лабораторної установки	54
Висновки до розділу 2	56
РОЗДІЛ 3. РУЙНУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЕНЬ У СТІЧНИХ ВОДАХ	57
3.1.Вплив природи газу на досліджувані об’єкти	57
3.2.Вплив сумісної дії газу та ультразвукової кавітації	67
3.3. Порівняння впливу досліджуваних газів на різні об’єкти	79
3.4. Порівняння впливу досліджуваних газів та сумісної дії ультразвукової кавітації з газами на близькі за походженням об’єкти	89
3.5. Дослідження кінетики процесу очищення стічних вод різного походження	92
Висновки до розділу 3	97
РОЗДІЛ 4. ЗНЕЗАРАЖЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД МІКРОБІОЛОГІЧНИХ ЗАБРУДНЕНЬ	98

4.1. Вплив природи досліджуваного газу на руйнування біологічних забруднень у стічних водах різного походження	99
4.2. Вплив сумісної дії газу та ультразвукової кавітації	104
4.3. Порівняння впливу досліджуваних газів на різні об'єкти	111
4.4. Дослідження кінетики процесу очищення стічних вод різного походження	115
4.5. Визначення оптимальної температури проведення процесу руйнування органічних та біологічних забруднень	118
4.6. Зміна величини рН водних розчинів при дії кавітації	121
Висновки до розділу 4	124
РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	125
5.1. Характеристика дослідної віброрезонансної установки	125
5.2. Характеристика промислової віброрезонансної установки	130
5.3. Проблематика очищення багатокомпонентних промислових стічних вод на прикладі стічних вод фармацевтичної промисловості	134
5.4. Вирішення проблеми очищення багатокомпонентних промислових стічних вод	137
5.5. Відтворення результатів акустичної та віброрезонансної кавітації	140
5.6. Техніко - економічна ефективність застосування віброрезонансного кавітаційного пристрою у технологічних цілях	141
Висновки до розділу 5	143
ВИСНОВКИ	144
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	146
ДОДАТОК А. Методики проведення експериментів	159

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

ХСК – хімічне споживання кисню

МЧ – мікробне число

уз кавітація – ультразвукова кавітація

D_{oc} – ступінь руйнування органічних речовин

D_{bc} – ступінь руйнування біологічних забруднень

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Питання подальшого використання відпрацьованих стічних вод є актуальним для усіх сфер промисловості. Вода є життєво необхідним компонентом будь-якого підприємства. Поряд із забезпеченням санітарно-гігієнічних норм персоналу підприємств, вода застосовується як для виробничих процесів у якості сировини, так і для технологічних цілей у якості допоміжного матеріалу.

Складність очищення промислових стічних вод полягає у тому, що вони є багатокомпонентними. В залежності від джерела походження, склад стічних вод може суттєво відрізнятись. Очищення стічних вод також ускладнює і наявність в них мікробіологічних забруднень. Відповідно, при застосуванні традиційних методів водоочищення, необхідно використовувати методи та обладнання для руйнування домішок різної природи. Це доволі складно в промислових умовах, оскільки на різних стадіях застосовують різноманітні вихідні речовини. Отже, можуть утворюватися стічні води різного складу. Повторне використання стічної води можуть обмежувати і недостатні ступені її водоочищення.

При проектуванні технологій водоочищення важливим є мінімізувати енергозатрати на їх здійснення і досягнути максимального ступеня водоочищення. Певним вирішенням цієї проблеми є створення технології, що спроможна очищати різні за складом та концентрацією стічні води, не потребуючи при цьому внесення додаткових хімічних реагентів. Певною мірою таким вимогам відповідає технологія очисної кавітаційної обробки води. Обумовлено це тим, що при застосуванні кавітації відбувається комплексне очищення стічних вод – руйнування органічних забруднень та знезараження від мікробіологічних забруднень.

Відомо, що барботування газу певної природи підвищує ефективність процесу кавітації. Проте, невідомо, який саме газ у поєднанні з ультразвуковою кавітацією буде найефективнішим для руйнування органічних та мікробіологічних забруднень різної природи. Також, актуальним є створення високоефективного обладнання для збурення кавітації та обробки значних об'ємів оброблювальних розчинів. Тому, вивчення процесу кавітації та його

сумісної дії з газами різної природи, як основного процесу очищення промислових стічних вод є актуальним і потребує подальших досліджень.

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами. Дисертаційне дослідження відповідає науковому напрямку кафедри технології органічних продуктів Національного університету “Львівська політехніка” – “Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів і полімерів.

Метою дисертаційної роботи є створення теоретичних основ технологій водоочищення стічних вод хімічних та харчових підприємств на основі застосування кавітації, газів різної природи та енергоощадного віброрезонансного кавітаційного пристрою для збурення кавітації.

Для досягнення поставленої мети **визначені наступні задачі:**

- дослідити вплив природи барботованих газів на процес кавітаційного руйнування органічних та мікробіологічних сполук у стічних водах і модельних розчинах різного походження;
- встановити ефективність сумісної дії кавітації та газу певної природи для руйнування органічних речовин різної будови та мікробіологічних забруднень різної природи, які містяться у стічних водах різноманітного походження;
- визначити вплив природи барботованих газів на кінетику та механізми реакцій, і як результат – встановити найбільш ефективний газ, який у поєднанні з кавітацією, призведе до інтенсивного руйнування органічних речовин та загибелі мікроорганізмів для кожного з досліджуваних об'єктів;
- розробити технологічні схеми для очищення високо- та низькоконцентрованих стічних вод, де кавітаційне очищення буде виступати як основний етап промислового водоочищення;

- провести випробування вдосконаленого низькочастотного віброкавітаційного пристрою для очищення реальних стічних вод при барботуванні газів різної природи ;

Об'єкт дослідження – кавітаційний процес руйнування органічних речовин та мікробіологічних забруднень при очищенні стічних вод промислових підприємств.

Предмет дослідження – удосконалення конструкції віброрезонансного кавітатора для рідиннофазного руйнування домішок стічних вод з метою встановлення найвищої очисної здатності в залежності від природи барботованих газів та складу стічних вод.

Методи дослідження – у роботі використовували дихроматний метод визначення сумарного вмісту шкідливих органічних речовин за кількістю кисню, що витрачається на окиснення (хімічне споживання кисню – ХСК), визначення мікробного числа (МЧ), визначення кількості бактерій групи кишкових паличок, мікроскопування зразків культур МО, хроматографічний метод для аналізу газоподібних продуктів окиснення, калориметричний метод для вимірювань акустичної енергії та рН-метрії.

Наукова новизна отриманих результатів.

- доведено доцільність барботування газів різної природи (кисню, азоту, повітря, суміші азоту та кисню у співвідношенні 1:1) в кавітаційну зону при очищенні стічних вод різного походження від органічних та мікробіологічних забруднень, що дозволяє збільшити швидкість реакції;

- визначено особливості фізико-хімічної дії кавітації на процес очищення стічних вод від органічних та мікробіологічних забруднень; встановлено, що швидкість руйнування органічних речовин в більшій мірі залежить від фізичних параметрів субстрату, а не від температури процесу;

- встановлено діапазон оптимальних температур для процесу кавітаційного очищення води незалежно від складу стоків та природи барботованого газу, вище яких процес переходить в термічне руйнування органічних складових;

- для кожного з досліджуваних об'єктів експериментально встановлено природу барботованого газу, який у поєднанні з дією кавітації призводить до одержання найвищих показників ступеня водоочищення;

- удосконалено конструкцію низькочастотного віброкавітаційного пристрою для очищення низькоконцентрованих та висококонцентрованих стічних вод з метою одночасного знезараження води та руйнування органічних сполук у ній.

Практичне значення одержаних результатів. Полягає в створенні технології кавітаційного очищення низькоконцентрованих та висококонцентрованих стічних вод промислових підприємств, що базується на застосуванні низькочастотного віброкавітаційного пристрою вдосконаленої конструкції.

Одержані експериментальні дані про вплив природи газів на кавітаційне руйнування домішок у стічних водах надають практичну рекомендацію для наукового обґрунтування вибору умов процесів очищення стічних вод, зокрема:

- доведено доцільність барботування газів різної природи в реакційне середовище при використанні низькочастотного віброкавітаційного пристрою для процесів знезараження та очищення води;

- показана можливість практичного застосування енергії ультразвукових коливань для збільшення швидкості руйнування органічних сполук у 2-10 раз в залежності від природи барботованого газу та складу стоків;

- запропоновано технологічну схему віброкавітаційного очищення низькоконцентрованих та висококонцентрованих стічних вод без застосування додаткового окиснюючого агенту з одночасним вилученням органічних та біологічних забруднень;

Новизну та практичне значення підтверджено актами випробувань, які проводились на ТОВ «Інтер-Синтез» (м.Борислав) та ТОВ «Атлант-Стиль» (м.Львів) із застосуванням вдосконаленого низькочастотного віброкавітаційного апарату для очищення стічних вод від органічних та біологічних забруднень.

Особистий внесок здобувача полягає у аналізі літературних джерел і на їх основі, формулювання мети та завдань дисертаційного дослідження. Здобувачем особисто здійснено експериментальні дослідження та проведено аналіз одержаних результатів. На основі одержаних результатів, здобувачем підготовлено та опубліковано наукові праці. Автору належать основні положення, які виносяться на захист.

Постановка мети та завдань дисертаційної роботи, планування етапів досліджень, обговорення результатів та публікація наукових праць здійснено під керівництвом наукового керівника д.т.н., проф. Шевчук Лілії Іванівни.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційних досліджень доповідалися та опубліковані на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях: 7th International Youth Science Forum «Litteris et Artibus» (23 – 25 November 2017, Lviv, Ukraine); EastWest Chemistry Confrence of Young Scientist (10 – 11 October 2018, Lviv, Ukraine); 2nd International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering»(24 – 28 June 2019,Lviv, Ukraine); XXII міжнародна науково-технічна конференція «Технологія – 2019» (26 – 27 квітня 2019 року, Сєверодонецьк, Львів, Україна); IX міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології» (24 – 26 квітня 2019 року, Дніпро, Україна); IV міжнародна науково-практична конференція « Dynamics of the development of world science» (18 – 20 December 2019, Vancouver, Canada); V Міжнародна науково-практична конференція «Science, society, education: topical issues and development prospects»(12 – 14 April 2020, Kharkiv, Ukraine); I Міжнародна науково – практична конференція « Science and education: problems, prospects and innovations» (7-9 October 2020, Kyoto, Japan).

Публікації. Основні положення дисертаційних досліджень опубліковано у 13 наукових працях, з яких, 2 статті у фахових виданнях України (з них 1 стаття опублікована у виданні, яке індексується у наукометричній базі Index Copernicus); 2 статті у виданнях України, які входять до міжнародних наукометричних баз (Scopus та Web of Science); 1 стаття у наукових періодичних виданнях інших держав та індексується у міжнародній базі Web of Science . Апробацію результатів експериментів здійснено на 8 вітчизняних та міжнародних наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновку, списку використаної літератури та 1 додатку; містить 68 рисунків та 16 таблиць. Загальний обсяг дисертації – 162 ст.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Кавітація – загальні положення

В ХХ-ХХІ столітті значно зріс попит на товари хімічної, фармацевтичної, косметичної, харчової та інших галузей промисловості. Відповідно, значно збільшилася витрата води, яка є необхідною складовою практично кожного виробництва. Як результат, зростає актуальність розвитку альтернативних технологій повторного використання води у промислових та побутових цілях.

Добре відомо, що хлор та його сполуки, які традиційно застосовуються для дезінфекції стічних вод, вступають у реакцію з багатьма органічними речовинами, утворюючи небажані побічні продукти, небезпечні для здоров'я людини. Тому, використання кавітації в передових процесах окислення є перспективною технологією в дослідженні очищення стічних вод різного походження.

Явище кавітації має практичне застосування в багатьох сферах. Ефекти кавітації є корисними для хімічних процесів в технологіях захисту навколишнього середовища, в технологіях, пов'язаних з розкладанням речовин, особливо шкідливих для людини [1]. Уз застосовується як процес окиснення для обробки небезпечних забруднень у воді. Сонохімія є перспективним методом руйнування водних забруднюючих речовин [2]. Використання явища кавітації в різних галузях промисловості зараз інтенсивно розвивається, а існуючі технології кавітації вдосконалюються [3]. Усі розробки в області застосування ультразвуку сприяють створенню екологічно чистих процесів та сполук, підкреслюючи надзвичайно важливу роль УЗ в «зеленій хімії». Значною перевагою застосування ультразвуку є те, що при дії ультразвуку не утворюються вторинні токсичні сполуки та немає необхідності вносити додаткові хімічні сполуки. Крім фізичного розпаду, багато токсичних речовин та органічних сполук, які важко піддаються розкладу, такі як ароматичні сполуки, хлоровані аліфатичні сполуки, ПАР, органічні барвники тощо, розкладаються на більш прості речовини [4].

Важливим фактором, при вивченні процесу кавітації є те, що в різних розчинах, кавітація проявляє різні властивості. В дистильованій воді проявляються деструктивні властивості кавітації на полімерні матеріали не лише під час самого процесу ультразвукової кавітації, але і вже після його припинення. Тоді як в колоїдному розчині графіту після початкової деструкції спостерігається «заліковування» поверхневих природних і штучних дефектів полімерного матеріалу наночастками графіту, у подальшому покращуючи механічні характеристики зразків [5].

В роботі [6]., описано, певний стан рідини, при якому вона піддається дії тиску (p), нижчого ніж тиск його пари (p_v), при певній заданій температурі. В таких умовах, рідина знаходиться під напругою (величина $p_v - p$), а величина, при якій відбувається розрив, - це міцність рідини на розрив, p_c .

Якщо пара відсутня, то чиста рідина може витримувати високі значення тиску без розриву і утворення порожнин. В такому стані, рідина є схожою до твердого тіла за своєю щільністю та міжмолекулярною силою. Теоретично, максимальна напруга, яку може витримувати рідина становить $3 \times 10^4 - 3 \times 10^5$ атм. Звісно, що на практиці значення напруги є значно нижчими, через концентрацію напруги (зусилля) та недоліки будови. Наслідком таких недоліків будови, є можливість утворення невеликих тимчасових порожнин між молекулами, спричиненими випадковими тепловими рухами молекул. Такий механізм утворення порожнин називається гомогенною нуклеацією. Тимчасові порожнини можуть також утворюватися і на межі розділу рідини та твердої речовини, що контактує з рідиною. Такий механізм називається гетерогенною нуклеацією. Третім механізмом утворення порожнин є стабілізація мікропухирців, які можуть бути присутні у рідині, за допомогою поверхневого натягу рідини, які в подальшому переростають у макроскопічні бульбашки пари при досить великій напрузі. Порожнини в рідині також можуть бути спричинені космічним випромінюванням. При зіткненні частинки з високою енергією та молекули рідини, утворюється достатньо енергії для ініціювання зародження порожнини між молекулами рідини. Кожен з вищезгаданих типів нуклеації має

свій певний рівень напруги, при якій відбувається розрив рідини та подальше утворення бульбашок пари [7].

Межа міцності рідини на розрив може проявлятися двома основними способами:

1. Процес руйнування рідини за рахунок зниження тиску при приблизно постійній температурі рідини називають кавітацією.

2. Процес руйнування рідини за рахунок підвищення температури при приблизно постійному тиску називають кипінням.

Початок кавітації

При утворенні кавітації в рідині, важливо знати наскільки близько значення тиску рідини до значення тиску насиченої пари цієї рідини. Цей параметр визначають за допомогою кавітаційного числа σ

$$\sigma = 2(p_{\infty} - p_v) / \rho_L U_{\infty}^2 \quad (1.1.)$$

де U_{∞} , p_{∞} - швидкість та тиск в рідині; ρ_L – густина рідини; p_v – тиск насиченої пари.

У потоці рідини при зменшенні σ , спочатку спостерігатиметься кавітація при якомусь певному значенні σ , яке називається початковим числом кавітації і позначається σ_i . Подальше зменшення σ нижче σ_i призведе до збільшення кількості та розміру бульбашок пари. Припустимо, що до початку кавітації величина найнижчого тиску в однофазному потоці задається мінімальним значенням коефіцієнта тиску, C_{pmin} . Тоді, якщо виникнення кавітації повинно відбутися, коли мінімальний тиск досягає тиску пари, це означало б, що значення критичного числа початку,

$$\sigma_i = -C_{pmin}. \quad (1.2.)$$

Ріст і розрив кавітаційної бульбашки

Ріст і розрив кавітаційної бульбашки описується рівнянням Релея-Плессета

$$\frac{p_B(t) - p_{\infty}(t)}{\rho_L} = R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 + \frac{4\nu_L}{R} \frac{dR}{dt} + \frac{2S}{\rho_L R}, \quad (1.3.)$$

де, $p_B(t)$ тиск всередині бульбашки;

$p_{\infty}(t)$ — зовнішній тиск, джерело якого знаходиться нескінченно далеко від бульбашки;

ρ_L — густина навколишньої рідини, яка є константою;

$R(t)$ — радіус бульбашки;

ν_L — кінематична в'язкість навколишньої рідини, яка є константою;

S — поверхневий натяг бульбашки;

На рис.1.1. показано графічне зображення рівняння Релея-Плессета.

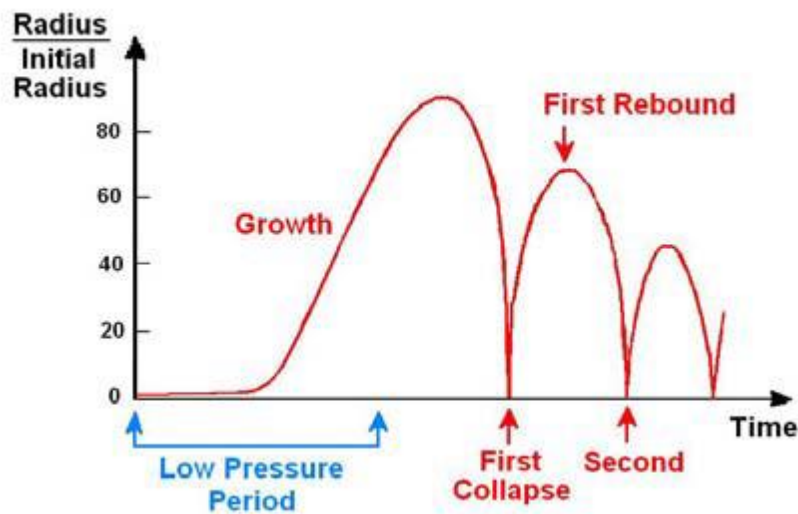


Рис.1.1. Ріст та розрив бульбашки згідно з рівнянням Релея-Плессета.

Важливо прорахувати максимальний розмір (R_m), до якого кавітаційна бульбашка зростає. Це можна зробити за допомогою рівняння:

$$R_m \approx 2\ell(-\sigma - C_{pmin}), \quad (1.4.)$$

де ℓ - довжина області нижче тиску пари

За допомогою рівняння Релея-Плессета можна приблизно, спираючись на припущення, що бульбашка перед розривом зберігає сферичну форму, розрахувати тиск, температуру та швидкість, які створюються при розриві кавітаційної бульбашки. Проте, на практиці досліджено, що при розриві кавітаційна бульбашка не є сферичною.

Бурхливий розрив бульбашок під час кавітації викликає екстремальні локальні температури та тиски, що виробляють вільні радикали та дають початок багатьом хімічним реакціям (наприклад, окислення забруднюючих речовин, стерилізація, полімеризація, десульфурація і т.д.). У той же час, у потоці кавітації генеруються потокові струми, надзвичайно швидкі мікроструми і величезні сили зсуву, що сприяє широкому діапазону фізичних (механічних) впливів (наприклад, емульгування, фрагментація частинок, осередки порушення, гомогенізація, диспергування, деагломерація, дегазація тощо) [8]. Температура

при розриві кавітаційних бульбашок досягає 3000-5000 К, а тиск до 500-10 000 атм. [9]. Ці екстремальні умови можуть призвести до теплових руйнування сполук, присутніх у кавітаційних бульбашках та до утворення реакційно здатних гідроксильних радикалів [10]. При розриві кавітаційних бульбашок відбувається утворення радикалів °ОН, °Н, внаслідок термічної дисоціації води та кисню. Ці радикали проникають у воду і окиснюють розчинені в ній органічні речовини [11,12]. Серед кінцевих продуктів сонохімічної деградації води є перекис водню, який проявляє сильний бактерицидний ефект [13].

Концентрація °ОН радикалів в кавітаційній бульбашці може досягати 4×10^{-3} М, що в 108-109 разів вище, ніж в інших процесах окиснення [14].

На останній стадії руйнування, бульбашка є найбільш нестабільною. Як наслідок, коли розташування бульбашки є асиметричним, тобто бульбашка знаходиться близько до твердої поверхні, домінуюче збурення, яке створюється всередині бульбашки, є надзвичайно великим. Важливим фактом є те, що така тверда поверхня може спричинити повторне надходження мікроструменя, спрямованого до цієї межі. Поверхня бульбашки, яка знаходиться найдалше від твердої поверхні, прискорюється всередину швидше, ніж сторона, що знаходиться впритул до твердої поверхні, що призводить до високошвидкісного мікрореактивного струменя, що проникає в міхур і може досягти дуже високих швидкостей, рис. 1.2. Асиметрія розташування бульбашки, при якій утворюється мікрореактивний струмінь, також може бути спричинена близьким розташуванням бульбашок у кавітаційній хмарі.

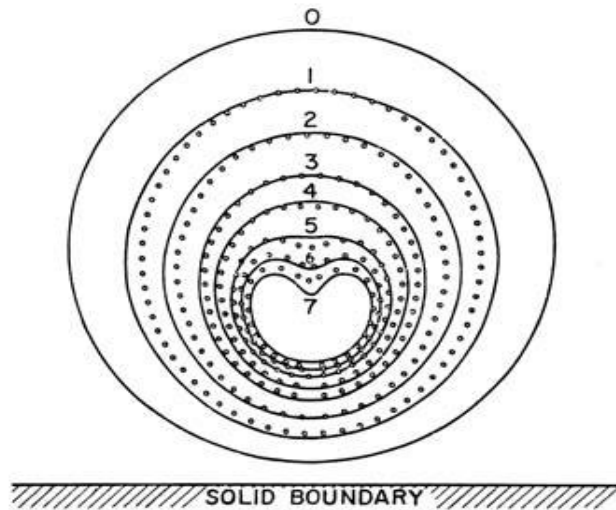


Рис.1.2. Руйнування кавітаційної бульбашки поблизу твердої поверхні

Ультразвук виникає при частотах понад 18 кГц. Найбільш поширеними в промисловості, є частоти 20 кГц та 50 кГц [15]. При частотах більше 400 кГц створюються великі постійні хвилі на низьких амплітудах. Це забезпечує додаткову сегрегацію частинок на основі таких властивостей, як щільність та стиснення. Більше того, УЗ хвилі мають здатність змінювати взаємозв'язок жирового глобула через акустичний тиск. У таких умовах спостерігається агрегація глобул [16].

Підсилити дію кавітації у водних середовищах може застосування газів різної природи [17]. Практично всі рідини містять певну кількість розчиненого газу. Якщо бульбашка з нуклеацією містить трохи газу, тоді тиск у бульбашці є сумою парціального тиску цього газу, p_G , і тиску пари. Отже, рівноважний тиск у рідині дорівнює $p = p_v + p_G - 2S/R$, а критичний натяг - $2S/R - p_G$. Таким чином, розчинений газ зменшить потенційну міцність на розрив; концентрація газу призводить до досить великих значень p_G , межа міцності на розрив від'ємна, і бульбашка буде рости краще при тиску рідини, ніж при тиску пари [18].

В роботі Mason and Lorimer 1988 описано, що дегазація рідин призводить до збільшення порогу кавітації, тобто до збільшення значень акустичного тиску, необхідного для зародження кавітаційної бульбашки. Отже, при підвищенні вмісту газу в рідині, відбувається зниження порогу кавітації. Такий ефект відбувається внаслідок збільшення кількості ядер газу, присутніх у рідині. Тобто,

чим більша розчинність газу, тим більша інтенсивність ударної хвилі, що створюється при руйнуванні бульбашок [19].

Тип розчиненого газу змінює адіабатичне відношення бульбашок, теплопровідність і поверхневий натяг рідини, а отже, і температуру гарячої точки. Газ також може брати участь у хімічних реакціях, які можуть посилити вироблення радикалів або люмінесценцію кавітаційного міхура [20].

Цікавою є не тільки поява збуджених молекул та атомів різних газів (N_2 , O_2 , $N_2 + O_2$), але й участь молекули води в цьому процесі, який є джерелом H^\bullet і $^\bullet OH$ -радикалів, що ініціюють більшість хімічних реакцій. Радикали частково рекомбінують, а склад кінцевих радикальних і молекулярних продуктів розпаду води у полі ультразвуку залежить від природи розчинених у воді газів. Процес збудження молекул води, швидкість їх дисоціації значною мірою контролюється наявністю певних газів у збудженому стані в кавітаційній порожнині [21].

Досліджуючи подачу чотирьох газів - Kr, Ar, He, O_2 та різні частоти проведення експерименту - 20, 40, 80 та 500 кГц, встановлено, що найбільша кількість H_2O_2 (pH 7,2; $94 \mu M \min^{-1}$) та $^\bullet OH$ (pH 11; $0,391 \mu M \min^{-1}$) одержано під час сонолізу розчинів, насичених Kr, при 500 кГц [22].

Явище кавітації може відбуватися або при збільшенні швидкості рідини (гідродинамічна кавітація), або при проходженні акустичної хвилі великої інтенсивності під час півперіоду розрідження (акустична кавітація) [23]. Тобто, в залежності від методу створення кавітації можна підвищити ефективність очікуваного кавітаційного ефекту для різноманітних хімічних та біохімічних процесів. Загальним для акустичних способів створення кавітації є те, що кавітація збуджується і розвивається в одній виділеній області рідини, яку називають кавітаційною областю або кавітаційною хмарою. Таким чином, вплив на елемент газорідного середовища здійснюється багаторазово, що призводить до поступових змін певних властивостей (газонасиченість, розміри бульбашок, температура), причому ці зміни практично неконтрольовані [24]. Акустична кавітація може створювати механічні, акустичні, хімічні та біологічні зміни в рідині [25].

При акустичній кавітації у частотному діапазоні 5–50 кГц використовують магнітострикційні випромінювачі, що працюють в резонансному режимі. Цьому сприяють оптимальні, з точки зору конструкцій випромінювачів, геометричні розміри хвилевидної системи, складові яких від декількох сантиметрів до десятків сантиметрів [26]. Апарати для створення гідродинамічної кавітації, представляють ефективне змішуюче, активуюче, диспергуюче і гомогенізуюче устаткування, здатне значно інтенсифікувати, прискорювати технологічні процеси в рідких середовищах [27].

Є два види акустичної кавітації – тимчасова і постійна (контрольована) [28]. Тимчасові кавітаційні бульбашки - це порожнини або наповнені парою бульбашки, які виробляються з використанням інтенсивності ультразвуку понад 10 Вт / см^2 . Вони існують протягом одного або максимум декількох акустичних циклів, і розширюються до радіусу щонайменше вдвічі від їх початкового розміру, перш ніж бурхливо руйнуються або розпадаються на більш дрібні бульбашки. Ці менші бульбашки можуть виступати ядрами для подальших бульбашок, або якщо вони мають достатньо малий радіус, просто розчиняться в основній масі розчину. При постійній кавітації, кавітаційні бульбашки містять, в основному, газ і пару, і утворюються при інтенсивності ультразвуку $1\text{--}3 \text{ Вт / см}^2$. Коливаються часто не лінійно щодо деякого рівноважного розміру для багатьох акустичних циклів [29].

1.2. Традиційні методи водоочищення промислових стічних вод

Промислові стічні води є найбільш потужними антропогенними джерелами забруднення природних вод. Характерними для таких забруднювачів є великі об'єми утворення і непостійність хімічного складу. Крім того, промислові стічні води можуть утворюватись несистематично, що ускладнює проблему утилізації. Найбільш поширеними методами водоочищення є біологічні, хімічні та фізичні.

Перевагами біологічних методів водоочищення є їх економічність та висока екологічність. Метод біодеградації є ефективним для очищення стічних вод від речовин, які мають відносно високу розчинність у воді та низьку токсичність, є біодоступними та легко піддаються деградації [30]. Проте, для

деяких стійких органічних забруднювачів, таких як поліхлоровані біфеніли (ПХБ), поліароматичні вуглеводні (ПАВ), гетероциклічні сполуки, фармацевтичні речовини, які мають вищі показники біотоксичності та біомагніфікації, застосування біологічних методів водоочищення є малоефективним.

1.2.1. Біологічні методи водоочищення

Біологічні методи водоочищення поділяються на аеробні та анаеробні. При аеробному методі, існує два типи взаємозв'язків між мікроорганізмами та органічними забруднювачами: перший тип полягає в тому, що мікроорганізми використовують органічні забруднювачі як єдине джерело вуглецю та енергії; другий тип ґрунтується на процесі кометаболізму.

Для анаеробного очищення, є чотири основні принципи руйнування органічних забруднювачів: по–перше, нерозчинні органічні речовини перетворюються в розчинні; по – друге, ацидогенні бактерії перетворюють цукри та амінокислоти у вуглекислий газ, водень, аміак та органічну кислоту; по-третє, органічні кислоти перетворюються на оцтову кислоту, аміак, водень та вуглекислий газ; по- четверте, метаногени перетворюють оцтову кислоту у водень, діоксид вуглецю та метан, що може застосовуватися як органічне паливо. Анаеробний метод водоочищення є ефективним для очищення стічних вод цукрової промисловості, бійні, харчової та целюлозної промисловості [31].

Біосорбція є ефективним методом видалення або відновлення іонів важких металів з водних розчинів. Основні переваги біосорбції - низька вартість, висока ефективність, мінімізація хімічного або біологічного мулу та регенерація біосорбентів. Механізм процесу біосорбції включає такі стадії - хемосорбцію, комплексоутворення, адсорбцію на поверхні, дифузію через пори та іонообмін. Важливим фактом є те, що реагентами для проведення процесу біосорбції можуть бути сільськогосподарські відходи [32].

У роботі [33] описано можливі варіанти видалення барвників (метиленового синього та малахітового зеленого) та іонів важких металів за допомогою адсорбентів на основі сільськогосподарських відходів. Звісно, що

такі адсорбенти за своєю адсорбційною здатністю будуть поступатися традиційним адсорбентам, проте, через свою економічність та екологічність вони можуть мати практичне застосування як попередній метод водоочищення.

Метод біорозкладу з використанням іммобілізованих клітин *Pseudomonas putida* ATCC 17484 є ефективним для очищення стічних вод з підвищеним вмістом домішок фенолу. У роботі [34] показано, що біореактор показав ефективність деградації фенолу вище 90%.

1.2.2. Хімічні методи водоочищення

Хімічні методи водоочищення застосовуються у тих випадках, коли біологічні методи є малоефективними. Типовими окисниками є H_2O_2 , O_3 , ClO_2 , K_2MnO_4 , K_2FeO_4 , а також ефективним є використання вдосконалених процесів окиснення. Пероксид водню є найкращим реагентом для попереднього очищення та дезинфекції питної води. Крім того, пероксид водню може застосовуватися і для детоксикації ціаніду, нітриту та гіпохлориту, для руйнування ароматичних сполук фенолу, формальдегіду, видалення сульфідних, тіосульфатних та сульфідних сполук. Проте, реакційна здатність перекису водню, є низькою, в порівнянні з іншими окисниками, тому застосування пероксиду водню для водоочищення є ефективним лише у якості проміжної стадії. Ще одним ефективним методом водоочищення є «окиснення мокрого повітря». Цей процес базується на окиснювальних властивостях кисню, який міститься в повітрі. Оптимальні параметри проведення процесу знаходяться в діапазоні $180^\circ C$ і 2 МПа - $315^\circ C$ і 15 МПа; тривалість процесу 15-20 хв. В результаті окиснення, нерозчинна органічна речовина перетворюється на простіші розчинні органічні сполуки без утворення NO_x , SO_2 , HCl , діоксинів, фуранів, ... Недоліком цього процесу є те, що деякі низькомолекулярні оксигеновмісні сполуки, такі як оцтова та пропіонова кислоти, метанол, етанол, ацетальдегід, стійкі до окислення в таких умовах. Тому, так як і застосування пероксиду водню, цей метод найкраще застосовувати для попередньої обробки стічних вод. Процес Фентона – це комплексний метод, де реагентами виступають пероксид водню та Fe^{2+} . Ефективність застосування процесу Фентона базується на таких параметрах:

робочий рН, кількість іонів заліза, концентрація перекису водню, початкова концентрація забруднюючої речовини та робоча температура. Оптимальним значенням рН є 3, та із збільшенням кількості іонів заліза та концентрації перексиду водню, підвищується очисний ефект. Процес Фентона має широкий спектр застосування. Він може окиснити токсичні органічні сполуки та покращити біорозкладність органічних речовин. Також, процес фентона застосовують для обробки фільтратів при компостуванні відходів. Спостерігається зменшення інтенсивності запаху та кольору фільтрату. Метод озонування має ряд переваг, однією з яких є короткий період напіввиведення озону (менше 10хв), внаслідок чого руйнування органічних речовин відбувається миттєво. Ефективність застосування озонування залежить від робочого рН, парціального тиску озону, часу контакту та площі поверхні, робочої температури, наявності каталізатора та наявності інших процесів окиснення. Застосування озону є ефективним для стічних вод різних промисловостей, зокрема для виробництва целюлози та паперу (відбілювання та вторинні стоки), переробки сланцевої олії, виробництва та використання пестицидів, виробництва барвників, антиоксидантів для каучуку та фармацевтичної промисловості.

1.2.3. Фізичні методи водоочищення

Основою фізичних методів водоочищення є адсорбційні технології. Адсорбція широко використовується в промисловості для процесів розділення та очищення. Основним застосуванням адсорбції є видалення металів, кольорових та безбарвних органічних забруднювачів з промислових стічних вод. Є два типи адсорбції - фізична адсорбція (адсорбція ван дер Ваальса), та хемосорбція (активована адсорбція) залежно від типу сил між адсорбатом і адсорбентом.

Основними адсорбційними матеріалами є активоване вугілля та цеоліти. Активоване вугілля – один з найпоширеніших та найдешевших адсорбентів. Активоване вугілля можна виробляти з вуглецевого матеріалу, включаючи вугілля (бітумне, суббітумінозне та буре вугілля), торфу, деревини або шкаралупи горіхів (тобто кокосового горіха). Для очищення стічних вод, активоване вугілля може бути у вигляді порошку або гранул (гранульоване або

екструдоване), з розмірами 8×20 , 20×40 або 8×30 для рідиннофазних процесів та 4×6 , 4×8 або 4×10 для парофазних процесів.

Завдяки наявності в своєму складі як лужних, так і лужноземельних металів, цеоліти мають широке застосування в промисловості. Результативним є застосування як природних, так і синтетичних цеолітів [35].

Висококремнієві цеоліти ефективні для очищення стічних вод від залишків фармацевтичних препаратів та ПАР.[36] Алюмокремнієві цеоліти, сировиною для яких є летюча зола, застосовують для видалення з промислових та побутових стічних вод важких металів (зокрема, As, Cd, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sr, W та Zn) та іонів (а саме амонію, хлориду, фтору, нітратів, фосфатів та сульфатів) [37].

Застосування адсорбційного методу очищення (на різних адсорбентах), як один з етапів водоочищення, демонструє хороші результати [38]. Метод мембранної фільтрації та зворотнього осмосу мають практичне застосування у промисловому водоочищенні [39]. Однак, ці методи показують хороші результати при низьких значеннях ХСК. Тому необхідно проводити дослідження ефективних методів водоочищення при більш високих значеннях ХСК.

Проте, наявні обслуговуючі очисні споруди нездатні очистити забруднені стічні води до рівня санітарних вимог. Це створює вагому екологічну проблему, оскільки зумовлює забруднення поверхневих вод [40]. Тому надзвичайно важливим є пошук нових, інноваційних технологій, які б вирішували ряд важливих питань у методах водоочищення.

Інноваційні технології та розроблене обладнання для очищення води повинні повністю відповідати вимогам енерго- та ресурсозбереження, екологічної безпеки та бути конкурентоспроможними в сучасній ринковій економіці [41]. Інноваційні методи, такі як ультразвук, можуть забезпечувати відповідний ступінь очищення води з її дезінфекцією, дезодорацією, знебарвленням і відсутністю забруднення навколишнього середовища [42].

1.3. Традиційні методи очищення побутових стічних вод

Побутові стічні води завдають не меншої шкоди навколишньому середовищу, ніж промислові стічні води. Проблема очищення такого типу стічних вод є актуальною не лише для України, а й для багатьох інших країн. Такі стічні води надходять з домогосподарств сіл, селищ та міст внаслідок щоденного споживання води. Крім природних органічних забруднювачів, побутові стічні води містять велику кількість похідних миючих засобів, що є джерелом штучних забруднюючих речовин.

Для очищення побутових стічних вод застосовують такі ж традиційні методи водоочищення, як і для промислових. Проте, варто виділити ефективність та екологічність застосування саме біологічних методів.

Гідрофітні структури успішно застосовуються для очищення побутових стічних вод у Нідерландах, Японії, Китаї, Італії, США, Норвегії, Австралії, Франції тощо. За даними експериментальних досліджень процесу очищення побутових стічних вод з використанням гіацинту у США, ступінь очищення БПК досягає 97-98% [43]. Очисні споруди на основі фітотехнологій можуть використовуватися в різних кліматичних умовах України для очищення стічних вод із витратами від кількох десятків до декількох тисяч кубометрів на добу [44]. Застосовуючи фітотехнологію, можна очищати побутові, сільськогосподарські та деякі види промислових стічних вод [45]. В Ірландії успішно функціонує система загального очищення побутових стічних вод (72%) та поверхневого стоку (28%), яка будується у вигляді трьох неглибоких лагун, дві з яких засаджені очеретом та рогами, третя - біопаливо з плаваючою водою - і ряска. Після очищення в цій системі, вода має такі параметри: БСК - 9 мг/дм³, зважені тверді речовини - 9 мг/дм³, загальний азот - 14,2 мг/дм³, аміак - 0,8 мг/дм³, нітрати - 9,2 мг/дм³, загальний фосфор - 4,45 мг/дм³, ортофосфати - 3,15 мг/дм³. Середнє відсоткове зменшення концентрацій забруднюючих речовин у системі протягом дворічного періоду дослідження склало: БСК - 48%, суспендована речовина - 83%, азот - 51%, фосфор - 13%, видалення збудників - 99,77% [46]. Структури біоплато створюються переважно в районах, де природні кліматичні умови та фактори навколишнього середовища забезпечують оптимальні умови для

проростання та вегетації водних рослин. Дослідження багатьох вчених, зокрема: Р. D. Janssen, Т. Mahlum, Т. Krogstad присвячена роботі багатьох фітотехнологічних споруд за різних умов та особливостей вибору конструкції очисних споруд [47].

Допустимі концентрації забруднюючих речовин у промислових, табл.1.1. та побутових, табл. 1.2., стічних водах Львівської області

Таблиця 1.1.

Допустимі показники якості (ДК) стічних вод Споживачів (власників підприємств)

№	Показник якості	Одиниця виміру	ДК
1	Азот амонійний	г/м ³	30
2	БСК ₅	г/м ³	265
3	Водневий показник (рН)	–	6.5 – 9.0
4	Жири	г/м ³	50
5	Завислі речовини	г/м ³	300
6	Залізо (заг)	г/м ³	3
7	Нафтопродукти	г/м ³	10
8	Нітрити	г/м ³	3.3
9	СПАР	г/м ³	10
10	Співвідношення ХСК/БСК ₅	–	< 2.5
11	Сухий залишок	г/м ³	1000
12	Температура	°С	40
13	Фосфати	г/м ³	10
14	Хлориди	г/м ³	350
15	ХСК	г/м ³	660

Гранична концентрація (ГК) шкідливих речовин в господарсько-
побутових стічних водах

№	Показник якості	Одиниця виміру	ГК
1.	Азот амонійний та аміак (за азотом)	г/м ³	20
2.	БСК ₅	г/м ³	368*
3.	Водневий показник рН (у межах)	–	6.5 – 8.5
4.	Жири рослинні і тваринні	г/м ³	30
5.	Завислі та спливаючі речовини	г/м ³	15
6.	Залізо (загальне)	г/м ³	2.0
7.	Мідь	г/м ³	0.5
8.	Нафтопродукти	г/м ³	0.1
9.	Нітрати	г/м ³	45
10.	Нітрити	г/м ³	0.5
11.	Свинець	г/м ³	0.01
12.	СПАР (аніонні, неіоногенні)	г/м ³	5.0
14.	Сухий залишок	г/м ³	1000
15.	Температура	°С	40
16.	Фосфати	г/м ³	10
17.	Хлориди	г/м ³	50
19.	Цинк	г/м ³	1.0

* Відповідно до проекту міських КОС (БСК₂₀ – 490 г/м³) [48]

1.4. Вплив кавітації на очищення промислових стічних вод

Технології на основі кавітації завойовують інтерес серед технологій переробки завдяки їх економічній ефективності в експлуатації, мінімізації використання токсичних розчинників та здатності отримувати поліпшені оброблені продукти порівняно зі звичайними методами. Гідродинамічна кавітація продемонструвала свою ефективність у харчовій промисловості,

видобутку цінних продуктів, синтезі біопалива, емульгуванні та утилізації відходів, включаючи забруднювачі широкого спектру дії, такі як фармацевтичні препарати, бактерії, барвники та органічні забруднювачі. Виконуючи вимоги конкретного процесу, гідродинамічна кавітація для кращого застосування реалізується окремо або в поєднанні з іншими етапами, що інтенсифікують процес, наприклад, каталізатором, ПАР, ультрафіолетом (УФ), перекисом водню (H_2O_2) та озоном (O_3) [49].

При дослідженні впливу гідродинамічної кавітації на деградацію азобарвника (конго червоний) та антибіотика (сульфометаксизол), було встановлено, що впродовж 60 хв проведення процесу не спостерігається утворення гідроксильних радикалів. Проте, спостерігається зменшення вмісту азобарвника на 50% та антибіотика на 25%. Такий результат може свідчити про те, що процес гідродинамічної кавітації може бути не радикальним, а термічним. І тому, руйнування органічних забруднювачів може відбуватися навіть без утворення гідроксильних радикалів [50].

УЗ сприяє руйнуванню не лише органічних речовин, але й бактеріальних клітин. При вивченні впливу УЗ на мікроорганізми, які містяться у стічних водах целюлозної промисловості, експеримент проводився при двох різних частотах (35 кГц, 130 кГц) для різних періодів часу (5, 10, 20 і 30 хв). Аналіз результатів проводився за різними параметрами (ХСК, БСК, загальний фосфор і загальний азот). Було встановлено, що у міру збільшення частоти та тривалості проведення досліджу, зменшилася кількість бактерій, а також, частота 130 кГц була більш ефективною, ніж 35 кГц [51]. УЗ використовується для стерилізації води та субстратів [52]; для руйнування клітин під час виготовлення вакцин, вивільнення ферментів [53] та для руйнування токсинів, нуклеїнових кислот [54].

Досліджуючи вплив УЗ на розклад ібупрофену, було проведено дослідження при таких значеннях потужності - (960, 480) Вт/л, частота УЗ (1142, 860, 578) кГц, робочий об'єм (500, 250) мл, початкова концентрація ІБП (30, 60) мг/л, і рН (8,2; 4). Встановлено, що найкращого результату, деградації - 99% досягнуто при 960 Вт/л. Виявлено, що деградація ІБП за 120 хв зросла з 39% до 96% із зменшенням частоти УЗ з 1142 до 578 кГц. Робочий об'єм не мав явного

впливу на деградацію ІБП. Оптимальний рН – 4. Деградація ІБП проходила за кінетичним рівнянням першого порядку [55].

Проводяться дослідження застосування УЗ для знесолення води. Встановлено, що з підвищенням температури вхідного гарячого повітря, рівень солоності знижувався при збільшенні потужності ультразвуку, а кількість виробленої води зростала. Значення оптимальних експериментальних змінних було отримано протягом однієї години, що дало 200,7 мл води з рівнем солоності 545 проміле. Також, був досліджений економічний аналіз системи водоочищення, і було доведено, що експлуатаційні та енергетичні витрати цієї системи були нижчими, ніж для звичайних методів. Одержаний рівень солоності води відповідав вимогам ВООЗ щодо якості питної води [56].

Застосування УЗ системи з подвійним режимом з регульованою робочою частотою та потужністю є перспективним підходом до обробки промислових стічних вод, що містять сполуки поліциклічних ароматичних вуглеводнів [57,58].

Широкого застосування явище кавітації віднайшло у нафтовій промисловості. Зокрема, застосування ультразвуку для видалення води з емульсій сирої нафти без застосування хімічних реагентів деемульгаторів. Експерименти проводилися в УЗ ванні з частотою 35 кГц. Відокремлення води від емульсії сирої нафти спостерігалось для всіх вивчених емульсій. Ефективність деемульгування до 65 % було одержано для емульсії з вмістом води 50 %. Вищого ефекту деемульгування одержано при температурі 45 °С, потужності УЗ 160 Вт і часі обробки 15 хв.[59]. Дослідження впливу УЗ для обробки сирої нафти, проводили за допомогою УЗ ван, що працювали при наступних частотах: 25, 35, 45, 130, 582, 862 та 1146 кГц та синтетичних водно-масляних емульсій з 12 %, 35 % та 50 % води. Деемульсація сирої нафти була досягнута в діапазоні частот 25–45 кГц для всіх досліджуваних емульсій. При частоті, що перевищує 45 кГц, не спостерігалось жодних змін характеристик сирої нафти. Ефективність емульсії приблизно 65 % була досягнута на частоті 45 кГц через 15 хв застосування УЗ [60]. При очищенні нафти з нафтового осаду було досліджено індивідуальні впливи п'яти різних факторів на комбінований процес (УЗ і заморожування / відтаювання). Це такі фактори: УЗ потужність,

тривалість дії УЗ, співвідношення шламу та води у суспензії, а також концентрації біо-поверхнево-активних речовин (рамноліпідів) та кухонної солі (NaCl). Швидкість видобутку нафти до 80 % спостерігалася при УЗ потужності 66 Вт та тривалості УЗ обробки 10 хв., коли співвідношення осаду та води становило 1:2 без додавання біологічних поверхнево-активних речовини та солі. Вивчення окремих факторів показало, що додавання рамноліпідів низької концентрації (<100 мг/дм³) та солі (<1 %) до мулу покращує очищення нафти комбінованим методом [61].

Сучасний розвиток кавітаційних технологій дозволяє застосовувати постійні хвилі у високих УЗ частотах більше 400 кГц для полегшення відділення масла від твердих тіл [62]. Проведено вивчення впливу УЗ хвиль при частотах 25, 68 кГц і різних потужностях 100, 250 і 500 Вт на в'язкість парафіну, синтетичного масла та керосину. Експерименти проводились як в контрольованих, так і в неконтрольованих температурних умовах у гладкій капілярній трубці. Результати показали, що в'язкість рідин зменшується при впливі УЗ і це пов'язано з індукованою генерацією тепла та кавітацією в рідині [63].

При очищенні стічних вод спиртзаводу від органічних забруднень при використанні кавітації в присутності різних газів показано, що спільна дія газів з УЗ на 22–44 % ефективніше, ніж дія самого УЗ та на 12–25 % ефективніше барботування самих газів [64]. При дослідженні впливу гідродинамічної кавітації на стічні води спиртзаводу, токсичність стоків визначали за показниками ХСК, загального органічного вуглецю та забарвлення зразка. Попередня обробка кавітацією призводить до зниження рівня біодеградації на 0,32, зниження значення ХСК та загального органічного вуглецю на 32,24% та 31,43% відповідно та зниження забарвлення на 48% [65].

Бісфенол А, який можна знайти не тільки у промислових стічних водах, але й у природних водах, розкладається до 33,2%, 44,9%, 51,1% та 55,0% відповідно при ультразвуковій інтенсивності 20 Вт/см², 40 Вт/см², 60 Вт/см² і 80 Вт/см² [66]. Дослідженням деградації бісфенолу А під впливом УЗ кавітації у присутності газів різної природи було встановлено, що найкращі результати досягалися у

присутності повітря. Наступні результати були отримані у присутності кисню та аргону [67].

Фармацевтична промисловість є невідомо частиною сучасного життя людини. Склад стічних вод фармацевтичної промисловості є комплексним, з високою концентрацією органічних речовин. В даний час, близько 3000 різних органічних речовин застосовується для виробництва препаратів, таких як знеболюючі, антибіотики, контрацептиви, ... [68]. Одними з найбільш поширених розчинників у фармацевтичному виробництві є етанол та бутанол [69,70]. Оскільки стічні води фармацевтичної промисловості є багатоконпонетними, то очищати їх потрібно комплексно.

Акустична кавітація проявляє хороші результати при дослідженні стічних вод фармацевтичної промисловості, з високим значенням ХСК, 9000 - 10000 мг/л. Для створення акустичної кавітації використовували високочастотний зонд ємністю 20 кГц та реактор місткістю 1 літр. В результаті проведеного експерименту, досягнуто максимальне зменшення значення ХСК на 75,53% за 75 хв [71]. Також практичне застосування може мати застосування гідродинамічної кавітації з допоміжними окисниками, для стічних вод фармацевтичної промисловості. Комбінована дія кавітації з H_2O_2 та озоном призвела до зниження значення ХСК на 70%, тоді як комбінована дія кавітації, озону та CuO дала максимальне зниження ХСК на 92% [72].

1.5. Вплив кавітації на очищення побутових стічних вод

Дослідження впливу ультразвукових хвиль на забруднювачі різної природи проводять вчені різних країн. Встановлено, що збільшення тривалості ультразвуку, збільшує ступінь очищення стічних вод від фекальних мікроорганізмів до 99,95%. Вторинна очистка стічних вод ультразвуком знижує вміст органічних речовин на 30% [73]. Діючи ультразвуком на побутові стічні води, що містять органічні забруднення, було досліджено, що кавітація може знизити значення ХСК на 25 - 30%. Крім того, було виявлено, що нерозчинні сполуки перетворюються на розчинні [74].

Методика УЗ очищення води досліджується при різних умовах – як основний метод очищення, як попередня обробка або як комбінований метод з іншими методами дезінфекції (УФ, використання хлору, озону). Встановлено, що більш висока швидкість потоку, вища електрична потужність і більш висока питома енергія призводить до швидшого видалення бактерій. Проводилися дослідження УЗ, як процесу попередньої обробки для підвищення ефективності використання гіпохлориту натрію для інактивації E.Coli при 20 і 850 кГц. Застосування частоти УЗ 850 кГц може бути ефективним при тривалості 1 хв, тоді як частоту УЗ 20 кГц з хлоруванням краще використовувати в короткий період. В іншому дослідженні показано вплив УЗ попередньої обробки при 500 Вт і 20 кГц на діоксид хлору (ClO_2). Зрозуміло, що при дії УЗ досягнуто більш високої інактивації. Доведено вплив УЗ при 36 кГц і 200 Вт при відсутності і присутності 1,0 г/мл діоксиду титану (TiO_2), при дослідженні інактивації Legionella. Як показали дослідження, без TiO_2 всього 18% життєздатних клітин Legionella інактивували, в той час як з TiO_2 97% клітин інактивували через 30 хв [75].

При проведенні попереднього аналізу побутових стічних вод району Каруаз (Перу), було виявлено загальну кількість коліформних бактерій (при 35°C) 240 000 КУО/100 мл та термотолерантних коліформних бактерій (при 44,5°C) 130 000 КУО/100 мл, що перевищують екологічні норми. Обробку води проводили за допомогою генератора мікроонових бульбашок повітря-озон, зменшуючи загальну кількість коліформних бактерій до 100 КУО/100 мл (99,96%) та калових бактерій калу до 100 КУО/100 мл (99,92%) [76]. При дослідженні впливу УЗ на зменшення кількості водоростей у водоймах встановлено, що короткочасний вплив УЗ сприяє «згортанню» газових вакуолей водоростей, що призводить до втрати плавучості та регулюючої здатності і, таким чином, локалізації клітин. До 30, 60, 90, 120 і 150 секунд обробки УЗ, відповідно 8.55, 35.22, 67.22, 90.67 і 100% водоростей було знищено. Крім того, збільшення часу обробки УЗ має значний вплив на видалення водоростей. Результати показують, що немає значного скорочення популяції водоростей менш, ніж за 30 секунд проведення дослідів [77].

Було проведено дослідження впливу гідродинамічної кавітації на біорозкладаність та склад відпрацьованого зерна пивоварні, попередньо розведеного очищеними комунальними стічними водами. Гідродинамічну кавітацію застосовували при тиску 7 бар, підтримуючи 30 рециркуляційних проходів через зону кавітації. Співвідношення БСК₅ / ХСК було підвищено з 0,074 до 0,091, що вказує на поліпшену біологічну деградацію відпрацьованого зерна пивоварні[78].

Дослідження очищення побутових стічних вод за допомогою гідродинамічної кавітації та допоміжних процесів окиснення, проводили при тиску 4 бар та рН 3. За тривалості експерименту 120 хв, вдалося досягнути зниження вмісту загального органічного вуглецю на 18,23% та ХСК на 25%. Для підвищення продуктивності, застосовували допоміжні окисники, такі як H₂O₂ та O₃. Комбінована дія гідродинамічної кавітації та H₂O₂ дозволила зменшити значення ХСК на 87,5%, тоді як комбінований метод гідродинамічної кавітації та O₃ – лише на 57,5%. Проте, гібридний процес гідродинамічної кавітації, H₂O₂ та O₃ знизив значення ХСК на 98,25% та вмісту загального органічного вуглецю на 76,26%, впродовж 60 хв.[79].

1.6. Комплексна дія кавітації та допоміжних окисників при очищенні промислових та побутових стічних вод

Повне окиснення органічних речовин, які важко піддаються розкладу, включаючи фармацевтичні препарати, органічні барвники, інсектициди, фенол та його похідні, спостерігається при використанні гібридних процесів: гідродинамічної або акустичної кавітації в поєднанні з процесом Фентона, озонуванням, перекисом водню, УФ-опроміненням, каталізаторами та персульфатами [80].

Були проведені дослідження впливу гідродинамічної кавітації з допомогою додаткових окиснюючих агентів (O₃, H₂O₂, пероксон) на зменшення кількості органічних забруднювачів у стічних водах при виробництві бітумів. Встановлено, що найкращого результату досягнуто при сумісній дії гідродинамічної кавітації та озонування, зниження значення ХСК на 40% та БСК

на 50%. Інші досліджені процеси, гідродинамічна кавітація+H₂O₂, гідродинамічна кавітація + пероксон та гідродинамічна кавітація, показали наступні результати зниження ХСК на 20%, 25% та 13% відповідно та зниження БСК на 49%, 32% та 18% відповідно. Також зазначено, що кількість такого побічного продукту, як фурфурал, збільшується при дії гідродинамічної кавітації та при її сумісній дії з H₂O₂ [81].

При порівнянні впливу акустичної та гідродинамічної кавітації з допомогою зовнішніх окисників (O₃, H₂O₂, пероксон), встановлено, що акустична кавітація показала найвищі результати при сумісній дії з H₂O₂, тоді як гідродинамічна кавітація – при сумісній дії з озоном [82].

Дослідження, проведенні при порівнянні впливу гідродинамічної та акустичної кавітації в поєднанні з допоміжними окисниками (H₂O₂, O₃ та пероксон) на різні групи органічних сполук, таких як органосірки, нітропохідних бензолу, фенолу та його похідних у модельних стоках, показали наступні результати. Поєднання кавітації з додатковими окислювачами дозволяє на 100% окислювати досліджувані модельні сполуки. Однак, індивідуальні методи очищення, відрізнялися щодо швидкості деградації. Найбільш ефективним методом очищення виявлено сумісну дію гідродинамічної кавітації та пероксону (100% окислення всіх досліджуваних сполук за 60 хв). При використанні гідродинамічної та акустичної кавітації поодиноці, ефективність окислення була різною. За цих умов, нітропохідні бензолу та фенолу були стійкими до окислення. Крім того, було виявлено, що гідродинамічна кавітація є більш ефективною при деградації модельних розчинів, ніж акустична кавітація [83].

При проведенні дослідження впливу гідродинамічної кавітації з використанням додаткових окисників (H₂O₂, O₃ та фентон) на реальні промислові стічні води, були такі умови проведення досліду – тиск 4 бар та рН 4. Досліджено, що зменшення значення ХСК спостерігається при всіх варіантах проведення дослідження. Проте, дія самої гідродинамічної кавітації сприяла зниженню значення ХСК на 21,6% за тривалості експерименту 120 хв. Кращих результатів досягнуто при сумісній дії гідродинамічної кавітації та H₂O₂, O₃ та фентону. Зменшення значення ХСК на 39,5%, 52,8% та 72,1% відповідно. Застосовуючи

на першому етапі обробки промислових стічних вод коагуляцію глиною, а на другому етапі – сумісну дію гідродинамічної кавітації та H_2O_2 дозволило зменшити значення ХСК на 80%. Подальше біологічне окиснення сприяло зниженню значення ХСК на 98% [84].

Досліджуючи вплив гідродинамічної кавітації на руйнування препарату напроксену, який міститься у стічних водах, було проведено порівняння ефективності сумісного застосування гідродинамічної кавітації з H_2O_2 та з O_3 . Досягнуто зменшення значення ХСК на 40% при тривалості обробки 40 хв для сумісної дії кавітації та O_3 . Тоді як, при сумісній дії кавітації та H_2O_2 відбулося зменшення значення ХСК на 24% при тривалості обробки 120хв [85].

Порівнюючи ефективність застосування сумісної дії гідродинамічної кавітації та допоміжних окисників, таких як повітря, кисень, O_3 та реагент Фентона ($FeSO_4 \cdot 7H_2O : H_2O_2$ як 1: 5), на стічні води текстильної промисловості, було визначено такі показники - загальний органічний вуглець, ХСК та знебарвлення досліджуваного розчину. При дії самої лише кавітації при тиску 5 бар та рН 6,8, було одержано зменшення загального органічного вуглецю на 17%, ХСК на 12% та знебарвлення розчину на 25%. При поєднанні кавітації з киснем спостерігаємо зменшення загального органічного вуглецю на 48%, ХСК на 33% та знебарвлення розчину на 62%. Сумісній дії кавітації та озону призвела до зменшення вмісту загального органічного вуглецю на 48%, ХСК на 23% та знебарвлення розчину на 88%. Найвищого результату було досягнуто спільною дією кавітації та реагенту фентону, зменшення вмісту загального органічного вуглецю на 48%, ХСК на 33% та знебарвлення розчину на 98% [86].

Внаслідок збільшення популярності такого виду мистецтва, як батик, зростає і кількість стічних вод з вмістом барвників. Ці барвники містять функціональні групи, які роблять їх досить стійкими в навколишньому середовищі і викликають забруднення. Проведено дослідження впливу гідродинамічної кавітації на барвник 100 ppm Blue KN-R. Деградація батикового стоку досліджувалася в оптимальних умовах протягом 120 хв. Видалення кольору, ХСК, БСК та загального органічного вуглецю становить 67,96%, 68,72%, 66,54% та 79,84% відповідно [87].

Проводяться дослідження видалення дихлорфосу з водного розчину з допомогою комбінованого методу гідродинамічної кавітації з подальшою біодеградацією. При умовах проведення досліду – тиск 5 бар та рН 4, було проведено дослідження спільної дії кавітації та озону. Досягнуто зменшення вмісту загального органічного вуглецю на 39,4% та підвищення деградації до 84,8%. Далі проводили аналіз біодеградації досліджуваного розчину. Встановлено, що при попередній обробці розчину за допомогою гідродинамічної кавітації та O_3 , вдалося досягнути константи швидкості $64,2 \cdot 10^{-3}$ день⁻¹, що майже в 10 разів вище, ніж константа, без застосування кавітації [88].

Використовуючи кавітацію, як метод попередньої обробки промислових та побутових стічних вод, встановлено, що при потужності 90 Вт, робочому циклі 70% та дози H_2O_2 0,2 г/л, досягнуто найвищого результату. Одержано зменшення значення ХСК на 24,9%. Також було досягнуто значно підвищеного показника біологічної деградації від 0,33 до 0,6, використовуючи попередню обробку ультразвуком для процесу біологічного окислення. При комбінованому методі ультразвукової кавітації та фентону, вдалося досягнути зменшення значення ХСК на 44,2% [89].

При дії ультразвуку та фентону на стічні води з вмістом домішок бензолу, толуолу, нафталіну та о-ксилолу, найкращих результатів було досягнуто при рН 3–3,5, дози Fe^{2+} 2,0 г/л та дози H_2O_2 1,0 г/л, що призводить до зниження значення ХСК на 80–95% [90].

Вивчаючи деградацію 4-хлор-2-амінофенолу у стічних водах, було розглянуто комбіновані методи гідродинамічної кавітації та різних окисників. Дослідження проводилося при таких початкових умовах - робочий тиск (2-5 бар), рН (3-8) та температура (30-38 °С). Найкращий результат був отриманий з використанням гідродинамічної кавітації в поєднанні з УФ фотолізом та озонуванням, зменшення значення ХСК на 96,85% та зниження загального органічного вуглецю на 73,6% [91].

Проведено дослідження деградації 2,4,6-трихлорфенолу із застосуванням комбінації гідродинамічної кавітації та допоміжних окисників. В результаті проведення експерименту, одержали результати для гідродинамічної кавітації та

O₃, зниження загального органічного вуглецю на 94,4% та ХСК на 78,5% відповідно, тоді як для процесу O₃ + H₂O₂ зниження загального органічного вуглецю на 94,8% та ХСК на 76,2%, а для процесу гідродинамічна кавітація + O₃ + H₂O₂, зниження загального органічного вуглецю на 95,6% та ХСК на 80,9% [92].

2,4-динітрофенол характеризується низькою біорозкладністю, що створює труднощі при його видаленні з стічних вод. Дослідження деградації 2,4-динітрофенолу проводилося при оптимальних умовах - рН 4, температурі 35 °С та тиску 4 бар. Встановлено, що практично повної деградації досягнуто комбінованою дією гідродинамічної кавітації та фентону, а також доведено, що процес проходить за кінетичним рівнянням першого порядку [93].

Вивчаючи розклад 4-хлор-2-амінофенолу у воді, проводили дослідження в УЗ ванні, яка працювала при частоті 36 кГц. Дослідження проводилися при оптимальних умовах - рН 6 і температурі 30 ± 2 °С. Досліджували як дію самої гідродинамічної кавітації, так і комбіновані методи з різними окисниками. Встановлено, що найкращого результату досягнуто для сумісної дії гідродинамічної кавітації, ультрафіолетового випромінювання та озону, деградація становить 89,9%. [94].

При дослідженні впливу гідродинамічної кавітації на розклад лікарського засобу карбамазепіну (C₁₅H₁₂N₂O) у стічних водах, було проведено дослідження як самої гідродинамічної кавітації, так і її сумісної дії з окисниками. При тиску 4 бари та рН 4, при дії самої лише гідродинамічної кавітації, було досягнуто ступеня деградації 38,7%. Досліджуючи комбіновані методи, було одержано такі результати: гідродинамічна кавітація + H₂O₂ + O₃, гідродинамічна кавітація + O₃, гідродинамічна кавітація + H₂O₂ та гідродинамічна кавітація + УФ, ступінь деградації становить 100%, 91,4%, 58,3% та 52,9% відповідно. Також було встановлено, що процес деградації карбамазепіму у воді проходить за кінетичним рівнянням першого порядку [95].

Через широке застосування пестицидів та інсектицидів у сільському господарстві, утворюється велика кількість забрудненої води. Дослідження

розкладу імідаклоприду проводилося під дією гідродинамічної кавітації та комбінованими методами. Для підсилення гідродинамічної кавітації використовували перекис водню, реагент Фентона (співвідношення H_2O_2 : FeSO_4 як 1: 1, 1: 2, 2: 1, 2: 2, 4: 1 і 4: 2), покращений процес Фентона (співвідношення H_2O_2 : Fe^{2+} 1: 1, 2: 1 і 4: 1) та комбінація $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ і FeSO_4 (співвідношення FeSO_4 : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ як 1: 1, 1: 2, 1: 3 і 1: 4). Деградація імідаклоприду спостерігалася при всіх умовах проведення експерименту. Найкращого результату, повної деградації, досягнуто комбінованим методом гідродинамічної кавітації та перекису водню за тривалості 120 хв. [96].

Одним з поширених представників пестицидів, які використовуються в агропромисловості є триазофос ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3\text{PS}$). Дослідження розкладу триазофосу у воді здійснювали комбінованими методами акустичної кавітації та сильних окисників. Сумісна дія акустичної кавітації та H_2O_2 призвела до деградації триазофосу на 48,6%, тоді як комбінована дія акустичної кавітації на озону – на 54,6%. Найкращого результату досягнуто сумісною дією акустичної кавітації та реагенту Фентона, деградація триазофосу 92,2% [97].

Через вміст у стічних водах текстильної промисловості великої кількості барвників, такі стічні води складно очищати. Комбінованим методом гідродинамічної кавітації та озону, вдалося зменшити значення ХСК на 36%, вміст загального органічного вуглецю на 23% та забарвленість розчину на 90% за тривалості експерименту 30 хв. [98].

Сумісну дію гідродинамічної та акустичної кавітації досліджували на деградації водного розчину родаміну Б. Експеримент здійснювався в реакторі об'ємом 20 л, де гідродинамічна та акустична кавітація могли проходити в одному просторі одночасно. При потужності 220 Вт протягом 30 хвилин, синергетичний ефект становить 119%. Крім того, гібридний метод показав велику перевагу в енергоефективності і при меншій ультразвуковій потужності (88-176 Вт) [99].

Досліджуючи комбінований вплив акустичної кавітації та допоміжних окисників на стічні води молочної промисловості, вдалося одержати зменшення значення ХСК при усіх умовах експерименту. Акустична кавітація та фото-

фентонний процес - 88,78%, акустична кавітація та процес Фентона - 66,22%, акустична кавітація та H_2O_2 - 40,02%, акустична кавітація - 13,53%. Тривалість експерименту – 180хв.[100].

Висновки до розділу 1

Проведений аналіз джерел літератури показує, що традиційні методи водоочищення є ефективними лише для певних типів забруднюючих речовин. Коли ж мова йде про багатоконпонентні стічні води, а як промислові, так і побутові стічні води є багатоконпонентними, то наявні технологічні схеми водоочищення не є достатньо ефективними для забезпечення відповідного рівня очищення води. Вирішити цю проблему можна, застосовуючи вдосконалені процеси окиснення, до яких відноситься кавітація. Одними з головних переваг застосування кавітації є те, що руйнуванню піддається широкий спектр забруднюючих речовин - різні класи органічних речовин, а також біологічні забруднення, як патогенні, так і непатогенні. Важливим фактом є те, що для ефективного очищення води за допомогою кавітації, не потрібно вносити жодних додаткових хімічних реактивів, а відповідно, не потрібно додатково очищувати стічні і промивні води від залишків хімічних реагентів. Необхідно також наголосити на доцільності подачі газу певної природи в кавітаційну зону обробки води, що сприяє підвищенню очисного ефекту, створеного дією кавітації.

Підсумовуючи аналіз джерел літератури, було окреслено мету та завдання дисертаційної роботи.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Об'єктами дослідження були реальні стічні води (об'єкти 1-5) та модельні розчини (об'єкти 6-10). Це дало нам змогу оцінити ефективність та врахувати особливості застосування уз в поєднанні з досліджуваними газами на реальних стічних водах. А також, провести експериментальні дослідження на модельних розчинах, з подальшим застосуванням одержаних результатів для впровадження кавітаційних установок у вже існуючі схеми водоочищення.

Об'єкти дослідження:

Об'єкт 1 - стічні води ВП "Львівський жиркомбінат" , відділення виробництва маргарину. Початкове значення ХСК знаходиться в діапазоні (705-1450) мгО₂/дм³; початкове значення МЧ знаходиться в діапазоні (14,2*10⁶ – 38,5*10⁶) КУО/см³.

Об'єкт 2 - стічні води ВП "Львівський жиркомбінат" , відділення виробництва кетчупу. Початкове значення ХСК знаходиться в діапазоні (992,96- 2487,84) мгО₂/дм³; початкове значення МЧ знаходиться в діапазоні (55*10⁶ – 244*10⁶) КУО/см³.

Об'єкт 3 - стічні води ВП "Львівський жиркомбінат" , відділення виробництва майонезу. Початкове значення ХСК знаходиться в діапазоні (470,4 – 1116,16) мгО₂/дм³; початкове значення МЧ знаходиться в діапазоні (726*10³ – 10188*10³) КУО/см³.

Об'єкт 4 - стічні води «Пивоварні «Кумпель». Початкове значення ХСК знаходиться в діапазоні (532,48 – 4147,2) мгО₂/дм³; початкове значення МЧ знаходиться в діапазоні (16,4*10⁶ – 22,8*10⁶) КУО/см³.

Об'єкт 5 - стічні води Львівських очисних споруд. Початкове значення ХСК знаходиться в діапазоні (201,6 – 384) мгО₂/дм³; початкове значення МЧ знаходиться в діапазоні (410*10³-2520*10³) КУО/см³.

Об'єкт 6 - стічні води з підвищеним вмістом домішок етанолу. Початкове значення ХСК знаходиться в діапазоні (1280-1408) мгО₂/дм³.

Об'єкт 7 - стічні води з підвищеним вмістом домішок бутанолу. Початкове значення ХСК знаходиться в діапазоні (2372-2545) мгО₂/дм³.

Об'єкт 8 - стічні води з підвищеним вмістом домішок біциліну. Початкове значення ХСК знаходиться в діапазоні (124,16 – 364,8) мгО₂/дм³.

Об'єкт 9 - стічні води з підвищеним вмістом домішок циклогексанону. Початкове значення ХСК знаходиться в діапазоні (928-1056) мгО₂/дм³.

Об'єкт 10 - стічні води з підвищеним вмістом домішок циклогексанолу. Початкове значення ХСК знаходиться в діапазоні (928-1216) мгО₂/дм³.

Реактиви, необхідні для проведення експериментів:

1. *Дистильована вода* - ГОСТ 6709-72.
 2. *Сульфатна кислота (H₂SO₄)* - ГОСТ 4204-77, марки «ХЧ».
 3. *Сіль Мора ((NH₄)₂ Fe (SO₄)₂ · 6H₂O)* – стандарт – титр, концентрація 0,1 моль/дм³ (0,1 н).
 4. *Дихромат калію (K₂Cr₂O₇)* - стандарт – титр, концентрація 0,1 моль/дм³ (0,1 н).
- Методика приготування солі Мора та дихромату калію наведено у додатку А п.1.
5. *N - фенілантранілова кислота (C₆H₅NHC₆H₄COOH)* – індикатор, марка «ч», готували за ТУ 6-09-3692;
 6. *Стерильна вода*
 7. *М'ясо - пептонний агар (МПА)* - ГОСТ 20730-75. Методика приготування МПА наведено у додатку А п.2.
 8. *Сусло – агар (СА)* - ГОСТ 29112-91
 9. *Кисень (O₂)* – технічний.
 10. *Азот (N₂)* – технічний.
 11. *Повітря*
 12. *Етанол (C₂H₅OH)* - ГОСТ 5962-2013
 13. *Бутанол - 1 (C₄H₉OH)* - ГОСТ 6006-78
 14. *Циклогексанон (C₆H₁₀O)* - ГОСТ 24615-81, марки «ЧДА»
 15. *Циклогексанол (C₆H₁₂O)* – марки «ЧДА»

16. *Біцилін – 3* ((N,N'-добензилетилендіамінова сіль бензилпеніциліну)

17. *Середовище Буліра* - методика приготування наведена у додатку А п.3.

2.1. Характеристика об'єктів дослідження

Об'єкт 1, об'єкт 2 та об'єкт 3. Експерименти проводилися на реальних стічних водах. Розведення досліджуваних розчинів для усіх трьох об'єктів є однаковим - співвідношення стічні підприємства ВП «Львівський жиркомбінат» : дистильована вода становить - 50:100 мл.

Спільними для всіх трьох об'єктів є присутність у стічних водах органічних забруднень (консервантів) - бензоату Na та сорбату Na.

Бензоат Na (E 211) (C₇H₅NaO₂) – білий кристалічний порошок, $t_{\text{топл}} - 122\text{ }^{\circ}\text{C}$, добре розчинний у воді (630 г/л при 0 $^{\circ}\text{C}$), середня розчинність в етанолі (23 г/л при 25 $^{\circ}\text{C}$), не розчинний в інших органічних розчинниках. Пригнічує ріст дріжджів та масляно-кислих бактерій. За участі коензиму А зв'язується з гліцином і перетворюється у N-бензоїламінацетатну кислоту, яка виводиться з організму через нирки.

Сорбат Na (E 201) (транс-транс-2,4 –гексادیєноат Na) – білий кристалічний порошок, $t_{\text{топл}} - 233\text{ }^{\circ}\text{C}$, легко окиснюється. Добре розчинний у воді та етанолі. Повністю засвоюється організмом людини [101].

Також, спільними для усіх трьох об'єктів є і мікробіологічні забруднення – *Pseudomonas, Sarcina, Micrococcus*.

Micrococcus- грампозитивні сферичні клітини в діаметрі приблизно від 0,5 до 3 мкм і, як правило, з'являються в тетрадах.

Pseudomonas - грам-негативні паличковидні бактерії розміром близько 0,5-1,0x1,5-5,0 мікрон, аероби.

Sarcina – грам - позитивні коки, сапрофіти, нерухомі та непотогенні. Мають круглу форму, розподіл яких відбувається в трьох взаємно перпендикулярних площинах з утворенням пакетів (тюків) з 8, 16, 32 і більшого числа клітин.

Для об'єкту 1 характерним є присутність залишків транс – ізомерів олеїнової кислоти (транс-9-октадеценова кислота або елаїдової кислоти).

Елаїдова кислота - безбарвна масляниста тверда речовина. Густина - 0,8734 г / см³; $t_{\text{плавл}}$ – 45 °С. Розчинна в органічних розчинниках (100 мг/мл) – етанолі та диметилформаміді [102].

Для об'єкту 2 характерним є присутність залишків соняшникової олії. Склад жирних кислот у соняшниковій олії у %: лінолева (46-62%), олеїнова (24-40%), пальмітинова (3,5-6,4%), стеаринова (1,6-4,6%), міристинова (до 0,1%), ліноленова (до 1%). Отже, основними компонентами є лінолева та олеїнова кислоти.

Лінолева кислота - поліненасичена омега-6 жирна кислота із довжиною ланцюга із 18-ти атомів вуглецю і двома подвійними цис-зв'язками. За кімнатної температури є безбарвною рідиною. Густина - 0,9 г/см³, $t_{\text{пл}}$ – (-12 °С), $t_{\text{кип}}$ - 230 °С, розчинність у воді – 0,139 мг/л [103].

Олеїнова кислота - безбарвна рідина без запаху, однак промислові зразки можуть мати жовтувате забарвлення. Густина - 0,895 г/мл, $t_{\text{пл}}$ - 13-14 °С, $t_{\text{кип}}$ - 360 °С. Нерозчинна у воді, проте розчинна у метанолі [104].

Для об'єкту 3 характерним є присутність залишків емульгатора ксантану та крохмалю.

Ксантан (E 415) – полісахарид, до складу якого входять β -D-глюкоза, α -D-маноза та α -D-глюкуронова кислота у співвідношенні 2:2:1. Розчинний у воді, нерозчинний у органічних розчинниках. Не засвоюється організмом людини [105].

Крохмаль нативний – суміш амілози та амілопектину. Добре розчинний у гарячій воді, нерозчинний в органічних розчинниках [106].

Об'єкт 4. Експерименти проводилися на реальних стічних водах. Розведення досліджуваного розчину здійснювалося при співвідношенні стічні води «Пивоварні «Кумпель» : дистильована вода – 100 : 50 мл.

До складу стічних вод входять такі основні органічні та мікробіологічні забрудники.

Органічні речовини – *оцтова та мурашина кислоти, ацетальдегід та гліцерин*
Мікробіологічні забруднення: *Saccharomyces cerevisiae, Pseudomonas, Micrococcus, Sarcina.*

Saccharomyces cerevisiae - це клітини круглої і кругло-овальної (5,210,5) - (4,08,7) мкм. Оптимальна температура для росту +28-30°C. Хімічний склад дріжджів: вода — 74%, білки — 12,7%, жири — 2,7%, клітковина — 2,1%, мінеральні речовини (кальцій, калій, фосфор, магній, алюміній, сірка, залізо та ін.), вітаміни В1, В2.

Об'єкт 5. Експерименти проводилися на реальних стічних водах. Розведення досліджуваного розчину здійснювалося при співвідношенні - стічні води Львівських очисних споруд : дистильована вода – 50:100 мл. Визначення вмісту бактерій групи кишкової палички, а саме, *Escherichia coli*, проводилося на модельному розчині.

Найбільш поширеними органічними речовинами у побутових стічних водах є поверхнево активні речовини. Серед яких, у найбільшій кількості присутні залишки миючих засобів. Основним компонентом миючих засобів є стеарат Na. *Stearam Na* ($C_{18}H_{35}NaO_2$) – біла тверда речовина. Густина – 1,02 г/см³. Розчинний у воді, слабо розчинний у етиленгліколі. Згідно із стандартом NFPA 704, небезпека для здоров'я – 2, пожежна безпека – 1, нестабільність – 0 [107]. Серед мікробіологічних забруднень, у найбільшій кількості присутні кишкові палички - *Escherichia coli* та *Salmonella*.

Escherichia coli – грамнегативні паличковидні бактерії, належить до категорії умовно патогенних мікроорганізмів.

Salmonella – грамнегативні паличковидні бактерії, довжиною 2-4 мкм, не утворюють спор, рухомі.

Також присутні бактерії роду *Pseudomonas*, *Sarcina*, *Micrococcus*.

Об'єкт 6 та об'єкт 7 – етанол та бутанол є потенційними забруднювачами стічних вод фармацевтичної промисловості, а зокрема фармацевтичного заводу «Галичфарм». Експерименти проводилися на модельних розчинах. Розведення для водного розчину етанолу – дистильована вода : 20% р-н етилового спирту – 100:1 мл. Розведення для водного розчину бутанолу – дистильована вода : бутанол – 300:1 мл.

Об'єкт 8 – стічні води з підвищеним вмістом домішок біциліну. Експерименти проводилися на модельних розчинах. Для одержання суспензії, у

флакони було додано 6 мл стерильної води, після чого було проведено приготування модельного розчину у співвідношенні – дистильована вода : біцилін – 300:1 мл.

Об'єкт 9 та об'єкт 10. Циклогексанон та циклогексанол є потенційними забруднювачами стічних вод виробництва капролактаму (ПАТ «Азот») та адипінової кислоти (ПрАТ «Рівнеазот» та Сєверодонецьке об'єднання «Азот»). Експерименти проводилися на модельних розчинах. Розведення досліджуваного розчину здійснювалося при співвідношенні циклогексанон / циклогексанол: дистильована вода – 1:500 мл.

2.2. Методики проведення експериментів.

Визначення хімічного споживання кисню.

Величина хімічного споживання кисню (ХСК) характеризує загальний вміст у воді відновників (неорганічних і органічних), які реагують з сильними окисниками. Найбільш поширеним для визначення ХСК є дихроматний метод, в якому окиснення речовин проводиться сумішшю $K_2Cr_2O_7$ та H_2SO_4 . Методику визначення ХСК дихроматним методом наведено у додатку А п.4.

Визначення мікробного числа

Мікробне число (МЧ) – це загальна кількість мікроорганізмів в 1 мл води. Знаючи величину МЧ, ми маємо уявлення про загальну кількість мікроорганізмів, які ростуть на МПА при температурі $37^{\circ}\pm 0,5^{\circ}C$ протягом 24 ± 2 год. Для визначення більш точної кількості мікроорганізмів, проводиться облік колоній, що виростили. Методику визначення кількості мікроорганізмів наведено у додатку А п.5.

Визначення кількості бактерій групи кишкових паличок бродильним методом

Суть методу полягає в посіві певних об'ємів досліджуваної води у посуд з рідким поживним середовищем Буліра, вирощуванні при температурі $37^{\circ}C$ і визначенні найімовірнішої кількості бактерій групи кишкових паличок в 1 л води. Методику визначення кількості бактерій групи кишкової палички наведено у додатку А п.6.

Визначення ступеня руйнування органічних речовин та ступеня знезараження води

Ступінь руйнування органічних речовин (D_{oc}) – це показник ефективності очищення води від органічних речовин шляхом їх окиснення (в конкретному випадку під дією УЗ в присутності газу і без), виражений у відсотках. Ступінь окиснення розраховують за формулою:

$$D_{oc} = 100 - \frac{XСК \times 100}{XСК_0}, [\%] \quad (2.1)$$

де $XСК_0$ – початкове значення ХСК, мгО₂/дм³;

$XСК$ – поточне значення ХСК в момент часу t , мгО₂/дм³;

Ступінь знезараження води від мікробіологічних забруднень (D_{bc}) – показник ефективності очищення води від мікробіологічних забруднень шляхом їх знезараження, виражений у %. Ступінь знезараження води розраховується за формулою:

$$D_{bc} = 100 - \frac{Mч \cdot 100}{Mч_0}, \quad (2.2)$$

де $MЧ_0$ – початкове значення мікробного числа, КУО/см³;

$MЧ$ – поточне значення мікробного числа в момент часу t , КУО/см³.

Визначення ефективної константи швидкості процесу очищення.

Процес очищення стічних вод від органічних та біологічних забруднень підпорядковується реакції першого порядку. Кінетичне рівняння дає можливість визначити константу швидкості реакції першого порядку (k):

$$C_t = C_0 e^{-kt}, \quad \text{при } n = 1 \quad (2.3)$$

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = -kt, \quad (2.4)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t}, [c^{-1}] \quad (2.5)$$

Числове значення константи швидкості (k) можна визначити, якщо в координатах $\ln C_t$ від t графічно одержимо лінійну залежність. Значить, досліджуваний процес першого порядку, а тангенс кута нахилу $\text{tg } \alpha = -k$

2.3. Характеристика лабораторної установки

Для дослідження впливу уз на руйнування органічних та мікробіологічних речовин, які містяться у стічних водах різного походження, було використано реактор марки Х18Н9Т, рис.2.1. Діаметр становить 36 мм, висота 200 мм, частота коливань – 22 кГц. В реактор вмонтовано штуцери для відбору проб та подачі досліджуваних газів. Магнітострикційний випромінювач занурений в об'єм досліджуваної рідини (100 см³) з відомими початковими значеннями ХСК та МЧ.



Рис. 2.1. Апарат для проведення уз кавітації у лабораторних умовах

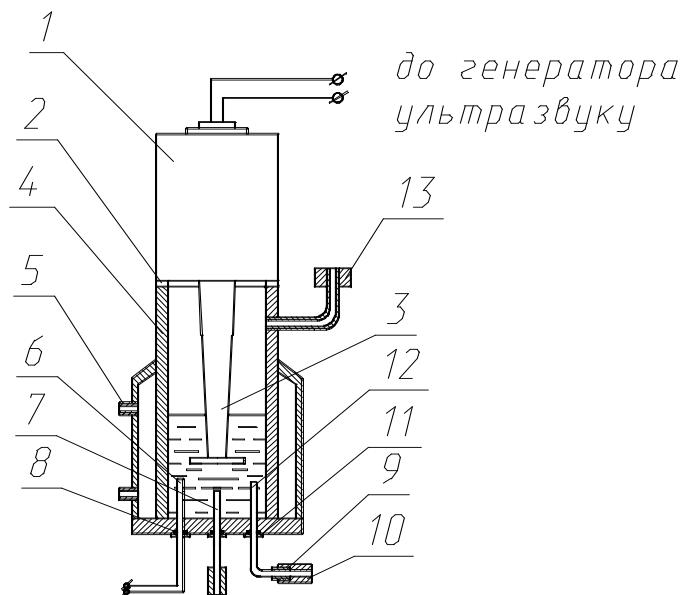


Рис.2.2. Схема реактора для очищення стічної води в умовах кавітації:
 1 – магніостриктор, 2,8,9 – ущільнення, 3 – хвилевід, 4 – реактор, 5 – штуцери для теплоносіїв, 6 – термopара, 7 – штуцери вводу газів, 10,11 – накидні гайки, 12 – пробовідбірник, 13 – штуцери виходу газів.

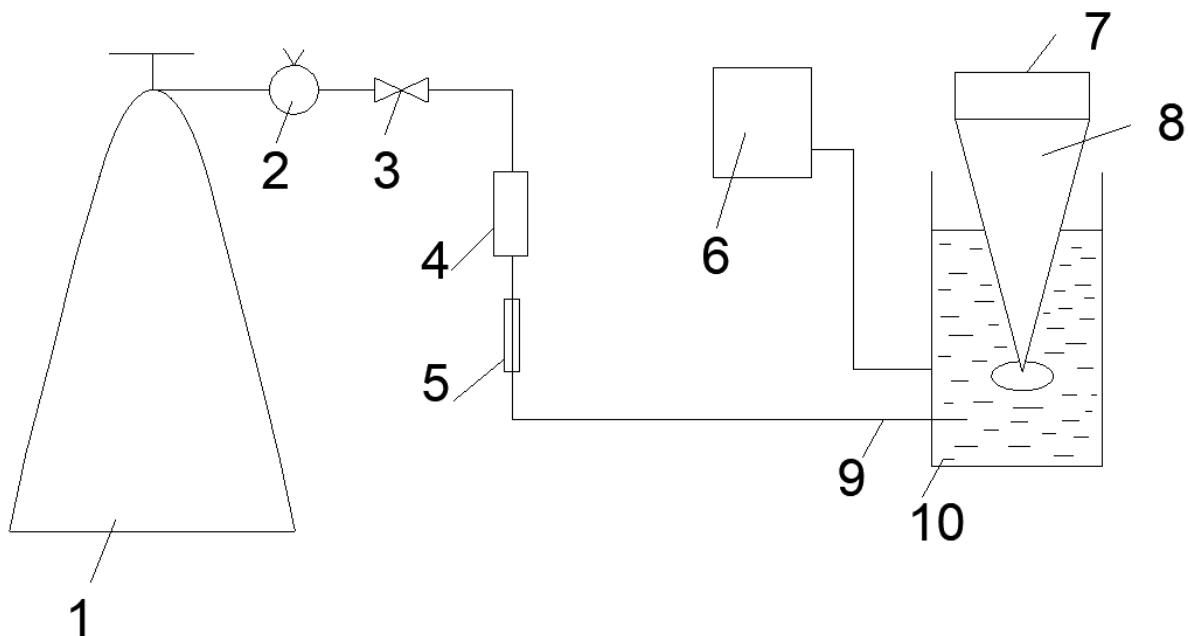


Рис.2.3. Принципова технологічна схема лабораторної установки:
 1 – балон з газом; 2 – редуктор; 3 – вентиль; 4 – хлоркальцієва трубка; 5 – ротаметр; 6 – термостат; 7 – УЗД – генератор; 8 - магніостриктор; 9 - штуцер вводу газів ;10 – реактор;

З балону 1 газ подається у хлоркальцієву трубку 4, де відбувається видалення вологи і подається в нижню частину реактора 10 через штуцер 11. В реактор подається проба досліджуваної води об'ємом 150см³. За допомогою магнітостриктора 9 здійснюється передача частоти 22 КГц від УЗД – генератора 8. Пробу відбирали з верхньої частини реактора 10. За допомогою термостата 6 відбувався підігрів/охолодження реактора.

Висновки до розділу 2

1. Наведено вихідні значення ХСК та МЧ для кожного з досліджуваних об'єктів.
2. Проведено характеристику об'єктів дослідження.
3. Описано методики експериментального визначення ХСК, МЧ та визначення кількості бактерій групи кишкових паличок. А також, описані методики обрахунку ступенів руйнування органічних речовин, знезараження води та визначення ефективної константи швидкості процесу очищення.
4. Наведено схему лабораторної установки для дослідження впливу кавітації на органічні та біологічні забруднення у стічних водах та апарату, за допомогою якого створювалася кавітація у реакційній зоні.

РОЗДІЛ 3

РУЙНУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЕНЬ У СТІЧНИХ ВОДАХ

Концентрація небезпечних забруднюючих речовин у стічних водах повинна знаходитися нижче певного рівня, щоб відповідати екологічним нормам і стандартам. Основну частину всіх забруднюючих речовин у промислових стічних водах становлять саме органічні сполуки. Вміст тих чи інших органічних речовин залежить від складу готового продукту. Однак, найкращого очищення стічних вод досягається саме окисненням забруднюючих органічних речовин. При окисненні органічних речовин у водному середовищі, кавітація є основою численних передових процесів окислення. Застосування процесу кавітації є особливо ефективним для видалення тих органічних забруднюючих речовин, які не піддаються очищенню звичайними методами через їх високу хімічну стійкість та / або низьку біорозкладність.

3.1. Вплив природи газу на досліджувані об'єкти

На швидкість дифузії газу в порожнину і на вміст в ній газу, основний вплив мають термодинамічні властивості газів, а саме – розчинність, теплопровідність та питома теплоємність.

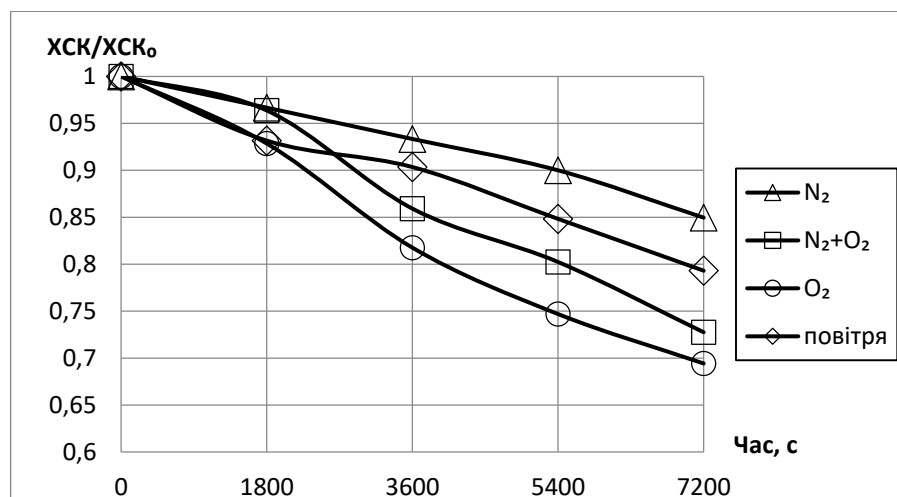


Рис.3.1. Залежність відношення $X_{СК}/X_{СК_0}$ в атмосфері різних газів від часу для об'єкту 1

На рис.3.1. спостерігаємо практично ідентичну дію азоту та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1, а також кисню та повітря в перші 30 хв. проведення експерименту. Найменш ефективним є барботування азотом досліджуваної води, ХСК знижується у 1,18 разів від початкового значення. При обробці повітрям, крива впродовж перших 30 хв досліду відносно активно падає, наступні 1,5 год спад кривої більш плавний. При цьому ХСК знизилось у 1,26 разів від початкового значення. Дія суміші газів азоту та кисню у співвідношенні 1:1 є більш ефективною, спостерігається різкий спад ХСК у 1,16 разів від початкового значення, впродовж першої години проведення процесу. ХСК зменшується до $1050 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, що в 1,44 рази менше від початкового значення. Найефективнішим виявилось барботування досліджуваної води киснем. Наявний активний спад кривої впродовж двох годин проведення експерименту, ХСК зменшується у 1,44 рази. Найбільш активно крива спадає в проміжку 60 і 90 хв, у 1,094 рази, що свідчить про суттєве очищення води.

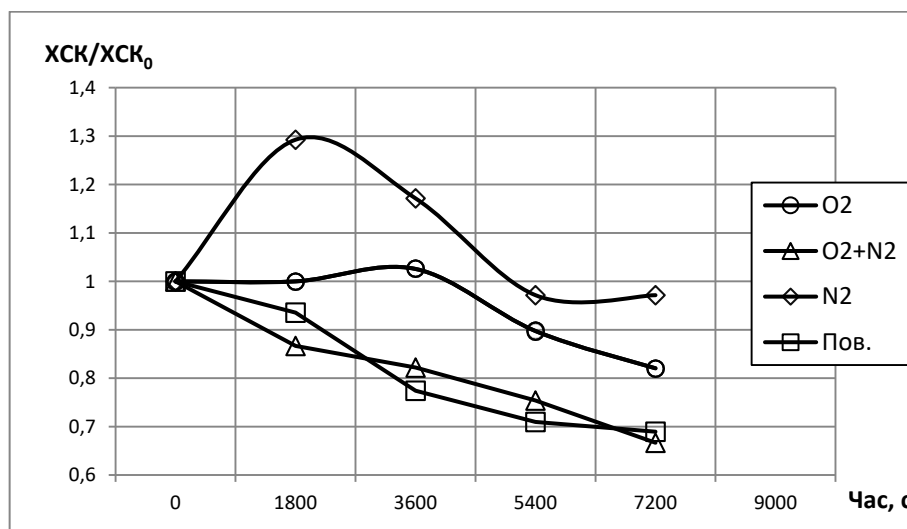


Рис.3.2. Залежність відношення $\text{ХСК}/\text{ХСК}_0$ в атмосфері різних газів від часу для об'єкту 2

Згідно з одержаними результатами, зображеними на рис.3.2., найменш ефективною є обробка досліджуваної води азотом. Значення ХСК значно зростає на початку досліду, виникає так званий «хвостовий ефект» досліду. При барботуванні киснем, спостерігаємо незначне зростання ХСК, проте, впродовж

останньої години проведення експерименту воно зменшилось. Суміш газів азоту та кисню у співвідношенні 1:1 та повітря дає наближені результати. Так, при барботуванні повітря, ХСК зменшується у 1,4 рази від початкового значення, а при барботуванні суміші газів азоту та кисню у співвідношенні 1:1 спостерігаємо зменшення у 1,5 рази від початкового значення. Отже, якщо стічні води відділення виробництва кетчупу очищати виключно барботуванням газу, то найбільш доцільним буде барботування суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1, а найменш доцільним – барботування азоту.

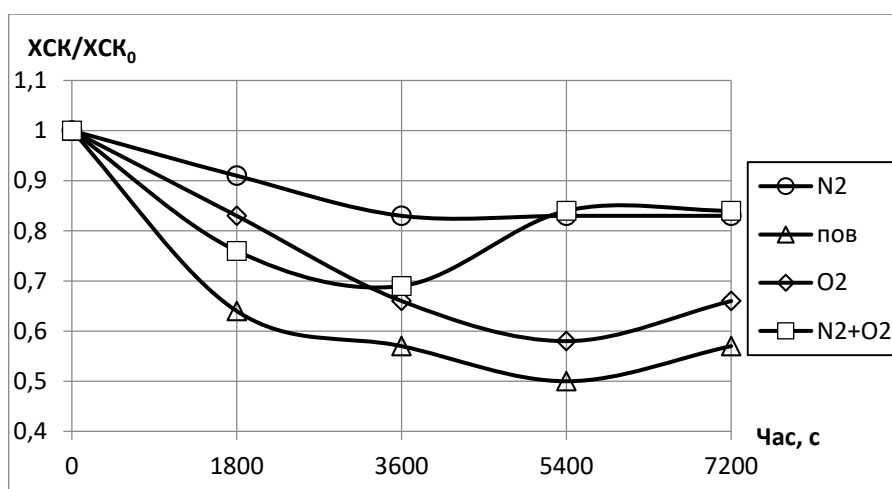


Рис.3.3. Залежність відношення $X_{СК}/X_{СК_0}$ в атмосфері різних газів від часу для об'єкту 3

Досліджуючи вплив газів різної природи на стічні води відділення виробництва майонезу, рис.3.3., встановлено, що впродовж перших 30 хв. обробки досліджуваної води в атмосфері азоту, повітря, кисню і суміші газів азоту та кисню у співвідношенні 1:1, спостерігаємо зменшення значення ХСК при дії усіх вищезгаданих газів: при дії азоту з $806,4 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ до $739,2 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, при дії повітря з $940,8 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ до $604,8 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, при дії кисню з $844,8 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ до $704 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, при дії суміші газів азоту та кисню у співвідношенні 1:1, з $848,64 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ до $652,8 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$. Протягом однієї години проведення досліду дана тенденція зберігається. З 90 хв. результати, одержані при барботуванні азоту та суміші газів азоту та кисню у співвідношенні 1:1 незначно, але гірші (зменшення в 1,2 та 1,1 рази відповідно, тоді як при барботуванні повітря

зменшення в 2 рази, а при барботуванні кисню в 1,7 рази). Впродовж двох годин барботування, найбільш ефективним виявилася дія повітря (зменшення до 537,6 мгО₂/дм³, що в 1,75 рази менше, порівняно з початковим значенням). Найменш ефективним є барботування суміші газів азоту та кисню у співвідношенні 1:1 та азоту (зменшення до 718,08 мгО₂/дм³, що в 1,1 разів менше, порівняно з початковим значенням при використанні суміші газів та зменшення до 672 мгО₂/дм³, що в 1,2 рази менше в порівнянні з початковим значенням при використанні азоту). Дія кисню є посередньою (зменшення до 563,2 мгО₂/дм³, що в 1,5 разів менше, порівняно з початковим значенням).

Як було показано в роботі [108], при барботуванні досліджуваних газів в стічні води пивоварних виробництв, спростерігається незначний їх вплив на руйнування органічної складової забрудненої води.

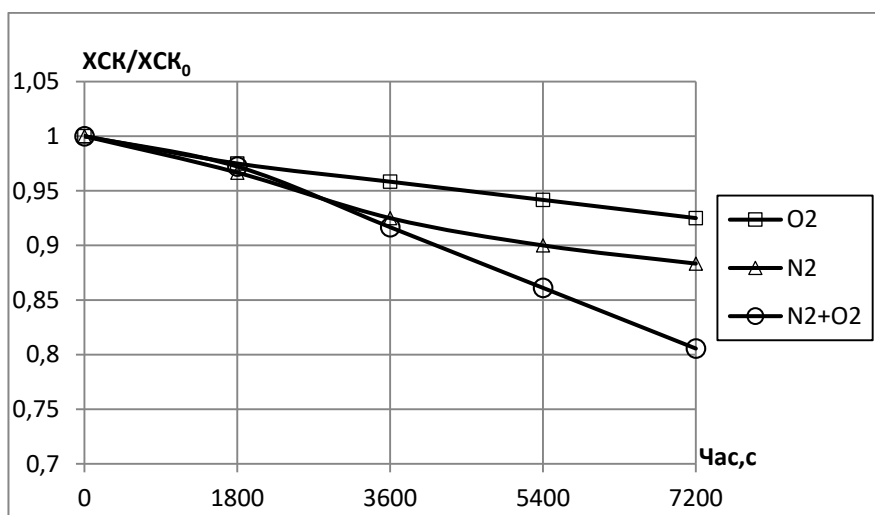


Рис.3.4. Залежність відношення ХСК/ХСК₀ в атмосфері різних газів від часу для об'єкту 4

Як видно з рис.3.4., впродовж перших 30 хв обробки досліджуваної води в атмосфері кисню, азоту і суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1, спостерігаємо практично ідентичне зменшення значення ХСК - при дії азоту з 4147,2 мгО₂/дм³ до 4008,96 мгО₂/дм³, при дії кисню з 4147,2 мгО₂/дм³ до 4043,52 мгО₂/дм³, при дії суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 з 998,4 мгО₂/дм³ до 931,84 мгО₂/дм³. Впродовж однієї години проведення досліду дана тенденція зберігається. З 90 хв результати, одержані при барботуванні кисню незначно

гірші (зменшення в 1,01 рази від початкового значення) , тоді як при барботуванні азоту зменшення в 1,02 рази від початкового значення, а при барботуванні суміші газів в 1,1 рази від початкового значення. Впродовж двох годин барботування, найбільш ефективною є дія суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1(зменшення значення ХСК до $832 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, що в 1,2 рази менше, порівняно з початковим значенням). Найменш ефективним є барботування кисню (зменшення значення ХСК до $3826,16 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, що в 1,08 разів менше, порівняно з початковим значенням). Дія азоту є посередньою (зменшення значення ХСК до $3663,36 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, що в 1,13 разів менше, порівняно з початковим значенням). [108]

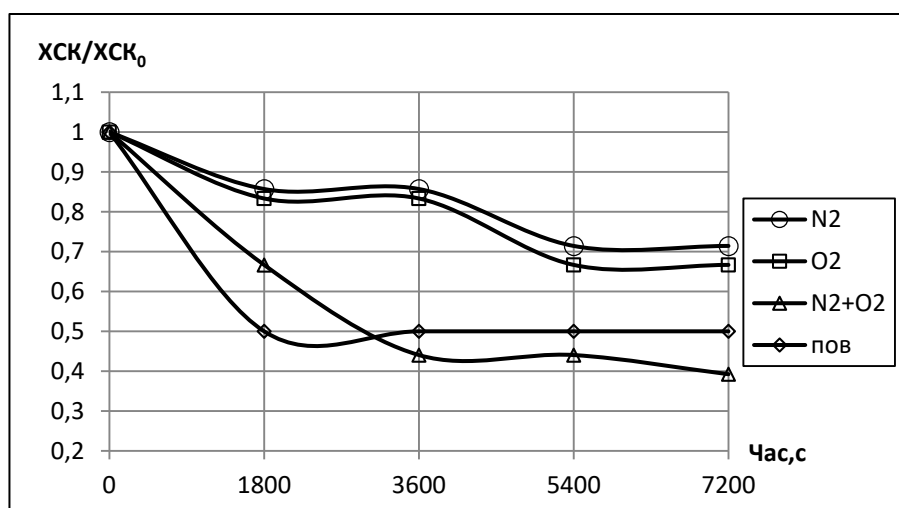


Рис.3.5.Залежність відношення ХСК/ХСК₀ в атмосфері різних газів від часу для об'єкту 5

Аналізуючи одержані результати при дослідженні впливу всіх досліджуваних газів рис.3.5., впродовж першої години проведення дослідження спостерігаємо близькі результати при барботуванні азоту і кисню, зменшення в середньому в 1,18 рази від початкового значення. При барботуванні повітря та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 впродовж першої години проведення процесу спостерігаємо глибше очищення і зменшення в середньому в 2,1 рази від початкового значення. Аналогічна тенденція спостерігається до 120 хв. проведення дослідження. В кінцевому результаті, при барботуванні азоту досягнули зменшення значення ХСК з $470,4 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $336 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. При

барботуванні кисню зменшення значення ХСК з $384 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $256 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. Вищих результатів досягнуто при барботуванні повітря, зменшення значення ХСК з $128 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $64 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. Найкращого очищення досягнуто при барботуванні суміші газів азоту та кисню у співвідношенні 1:1, зменшення значення ХСК з $205,4 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $80,6 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$.

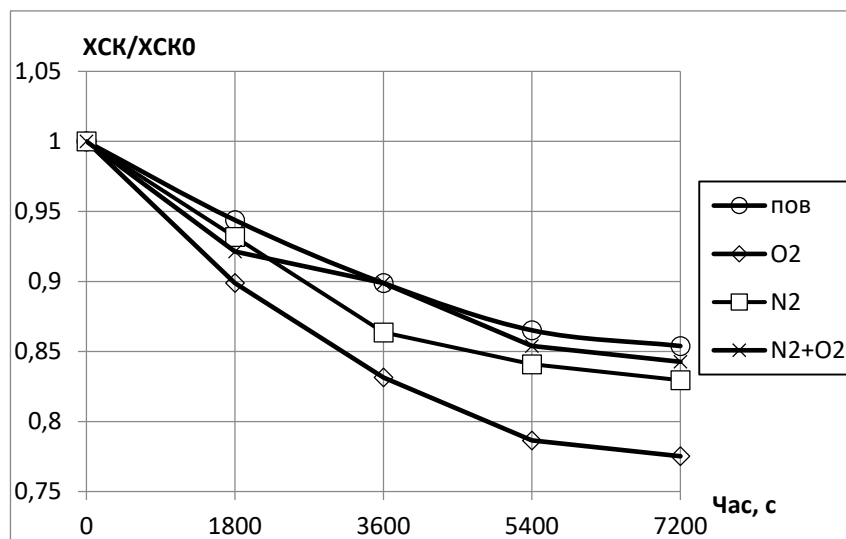


Рис.3.6. Залежність відношення ХСК/ХСК₀ в атмосфері різних газів від часу для об'єкту 6

На рис.3.6. наведено порівняння впливу досліджуваних газів на домішки етанолу. Впродовж 30 хв проведення дослідження спостерігаємо наблизнені результати при барботуванні повітря, зменшення значення ХСК з $1409,7 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $1330,5 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ та азоту, зменшення значення ХСК з $1408 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $1132 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. При барботуванні кисню результат дещо кращий, зменшення значення ХСК з $1409,7 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $1267,2 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. В 60 хв проведення дослідження спостерігаємо плавний спад кількості органічних забруднень. В 90 хв проведення дослідження спостерігаємо зменшення 1,15 разів від початкового значення при барботуванні повітря, зменшення в 1,18 разів від початкового значення при барботуванні азоту та зменшення в 1,2 рази від початкового значення при барботуванні кисню. За кінцевим результатом видно, що найефективнішим є застосування кисню, зменшення значення ХСК до 1092

мгО₂/дм³. Азот знизив значення ХСК з 1408 мгО₂/дм³ до 1168 мгО₂/дм³. Повітря в свою чергу з 1410 мгО₂/дм³ до 1203 мгО₂/дм³.

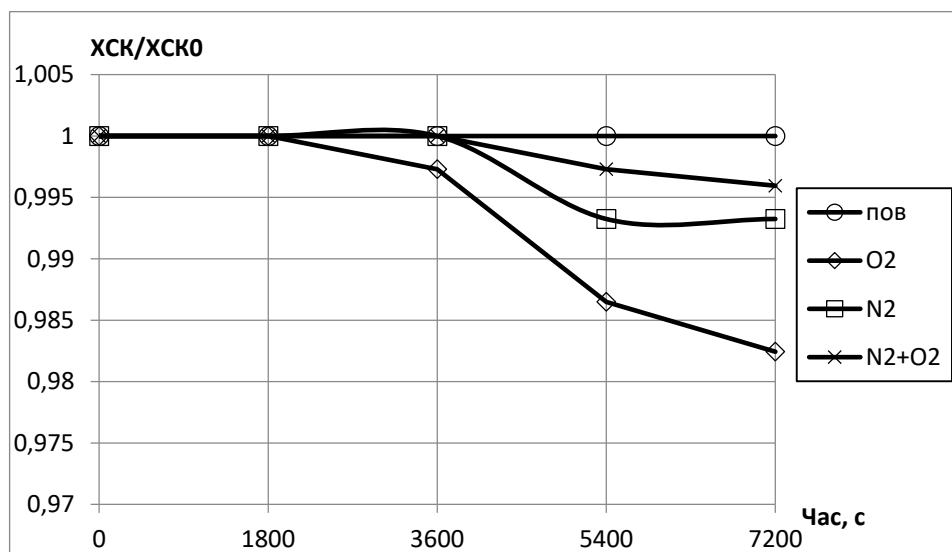


Рис.3.7. Залежність відношення ХСК/ХСК₀ в атмосфері різних газів від часу для об'єкту 7

З рис.3.7. можна зробити висновок, що впродовж 30-ти хв проведення досліду не вдалося досягнути зменшення значення ХСК за допомогою жодного з досліджуваних газів. В 60 хв проведення досліду барботування повітря та азоту все ще не призвело до зниження кількості домішок бутанолу, тоді як барботуючи кисень вдалося зменшити значення ХСК з 2545,6 мгО₂/дм³ до 2538,7 мгО₂/дм³. І в 90 хв і в 120 хв проведення досліду, барботування повітря не призвело до зменшення вмісту домішок бутанолу. Вплив азоту в другій половині досліду є однотипним, зменшення значення ХСК до 2528,4 мгО₂/дм³.

Вплив кисню з 60-тої хв проведення досліду є значно ефективнішим, ніж вплив решти досліджуваних газів. В 90 хв проведення досліду спостерігаємо зменшення значення ХСК до 2511,2 мгО₂/дм³, а в 120 хв проведення досліду вдалося зменшити кількість домішок бутанолу до 2500,9 мгО₂/дм³, що відповідає зменшенню в 1,01 рази від початкового значення.

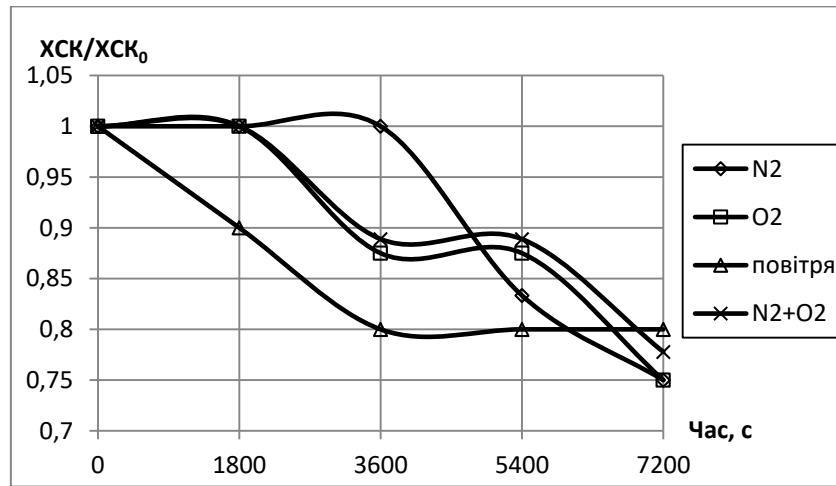


Рис.3.8. Залежність відношення $X_{СК}/X_{СК_0}$ в атмосфері різних газів від часу для об'єкту 8

Як видно з рис.3.8., в 30 хв проведення дослідів, не вдалося досягнути очищення стічних вод від домішок біциліну за допомогою барботування азоту, кисню та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1. Барботуючи повітря спостерігаємо зменшення значення ХСК з $310,4 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $279,3 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. В 60 хв проведення дослідів, азот все ще не проявив очисної дії. Дія кисню та суміші газів азоту та кисню у співвідношенні 1: 1 є близькою, зменшення значення ХСК приблизно в 1,1 рази від початкового значення. Дія повітря є найвищою, зменшення значення ХСК в 1,2 рази від початкового значення. В 90-тій хв проведення дослідів спостерігаємо різке зменшення кількості домішок біциліну при барботуванні азоту, зменшення значення ХСК з $182,4 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $152 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. Вплив повітря, кисню та суміші газів азоту та кисню у співвідношенні 1:1 є незмінним, в порівнянні з 60 хв проведення дослідів. В 120 хв проведення дослідів одержано такі результати: найнижчого ефекту досягнуто при барботуванні повітря, зменшення значення ХСК з $310,4 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $248,3 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. Барботуючи суміш газів азоту та кисню у співвідношенні 1:1 спостерігаємо посередні результати, зменшення значення ХСК з $279,3 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. Найкращих результатів досягнуто при барботуванні кисню, зменшення значення ХСК з $243,2 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $82,4 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ та при барботуванні азоту, зменшення значення ХСК з $182,4 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $136,8 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$.

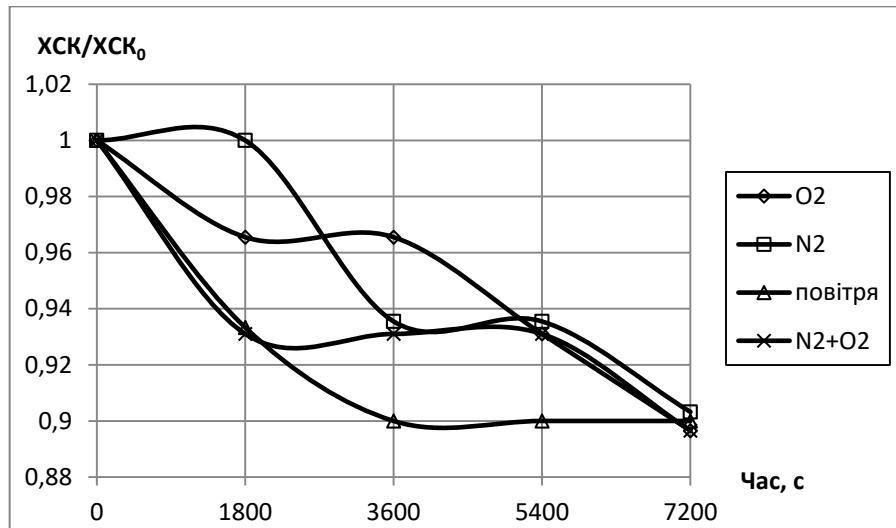


Рис.3.9. Залежність відношення XSK/XSK_0 в атмосфері різних газів від часу для об'єкту 9

При дослідженні впливу газів різної природи на очищення стічних вод від домішок циклогексанону, рис.3.9, встановлено, що в 30 хв проведення дослідження азот не проявив очисної дії, не відбулося зменшення кількості домішок циклогексанону. Барботування кисню зменшило значення ХСК з $928 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ до $896 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, що є посереднім результатом. Вплив повітря та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 є ідентичними, зменшення в 1,07 разів від початкового значення. В 60 хв проведення процесу спостерігаємо кардинально інші результати. Вплив кисню та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 не змінилися, в порівнянні з 30 хв проведення дослідження. Тоді як при дії азоту спостерігаємо значний стрибок, зменшення в 1,06 разів від початкового значення. При дії повітря досягнуто зменшення значення ХСК в 1,03 рази від значення в 30 хв. В 90 хв вплив азоту, кисню та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 не змінилися, в порівнянні з їх результатами в 60 хв. Результати, одержані при барботуванні кисню покращилися, зменшення значення ХСК з $896 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ до $864 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$. В 120 хв проведення процесу, вплив всіх досліджуваних газів практично зрівнявся і ступінь окиснення органічних речовин в середньому становить 10%.

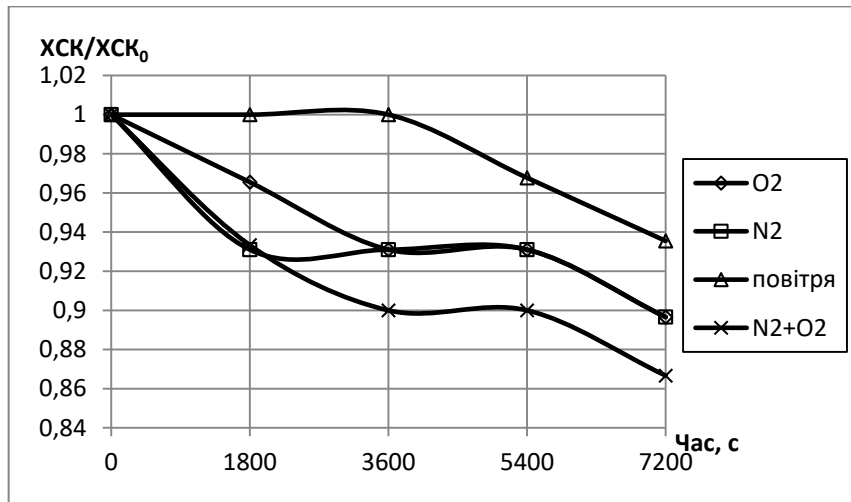


Рис.3.10. Залежність відношення XSK/XSK_0 в атмосфері різних газів від часу для об'єкту 10

Досліджуючи вплив газів різної природи на домішки циклогексанолу у стічних водах, рис.3.10., встановлено, що впродовж першої години проведення експерименту, повітря не сприяє зменшенню кількості домішок циклогексанолу у воді. Впродовж наступних 30 хв відбулося зменшення значення ХСК в 1,03 рази від початкового значення. В 120 хв проведення експерименту вдалося зменшити значення ХСК з $992 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ до $928 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$. Дія кисню вже з 30 хв проведення досліду сприяє зменшенню кількості домішок циклогексанолу в 1,03 рази від початкового значення. Впродовж наступних 30 хв досягнуто зменшення значення ХСК в 1,07 разів від початкового значення. В 90 хв проведення досліду спостерігаємо аналогічний результат, як у 60 хв. В 120 хв проведення досліду досягнуто зменшення значення ХСК з $928 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ до $832 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$. Дія азоту та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 впродовж перших 30 –ти хв проведення досліду є ідентичною, зменшення значення ХСК в 1,07 рази від початкового значення. Проте, вже в 60 хв спостерігаємо значне розходження в одержаних результатах. Азот не проявив очисної дії до 90 хв проведення процесу, значення ХСК так і залишилося $864 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$. Тоді як за допомогою суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 вдалося зменшити значення ХСК в 1,1 рази від початкового значення в 60 хв. На жаль, в 90 хв спостерігаємо аналогічний результат. В 120 хв проведення досліду за допомогою барботування азоту зменшено значення ХСК з $928 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ до $832 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, що відповідає

зменшенню в 1,11 разів від початкового значення. Вплив суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 є ефективнішим, досягнуто зменшення значення ХСК з 960 мгО₂/дм³ до 832 мгО₂/дм³, що відповідає зменшенню в 1,15 разів від початкового значення.

Піддаючи органічні домішки, які містяться у досліджуваних стічних водах, впливу самих лише газів різної природи, вдалося досягнути зменшення значення ХСК в середньому в 1,5 рази від початкового значення. Судячи з одержаних результатів, можна зробити висновок, що застосовувати саме лише барботування газів при очищенні стічних вод, які містять у своєму складі органічні забруднення, є малоефективним.

Проаналізувавши одержані результати впливу досліджуваних газів на процес очищення води, виявлено що при барботуванні самих лише газів не було досягнуто достатнього рівня очищення стічних та побутових вод. Тому, з метою підсилення дії даних газів, доцільним було дослідження сумісного застосування УЗ хвиль та барботованих газів.

3.2. Вплив сумісної дії газу та ультразвукової кавітації

Як зазначалося в попередньому розділі, акустична кавітація в рідині обумовлена пропусканням через неї уз хвиль певної частоти, що сприяє утворенню ряду механічних, акустичних, хімічних та біологічних змін компонентів стічних вод. Подача газу в реакційне середовище сприяє утворенню нових зародків кавітації і як наслідок, зростанню швидкості реакції. Велику роль відіграє природа розчинених у воді газів, оскільки саме від природи барботованого газу у кавітаційне поле, залежить склад кінцевих радикальних та молекулярних продуктів розкладу води.

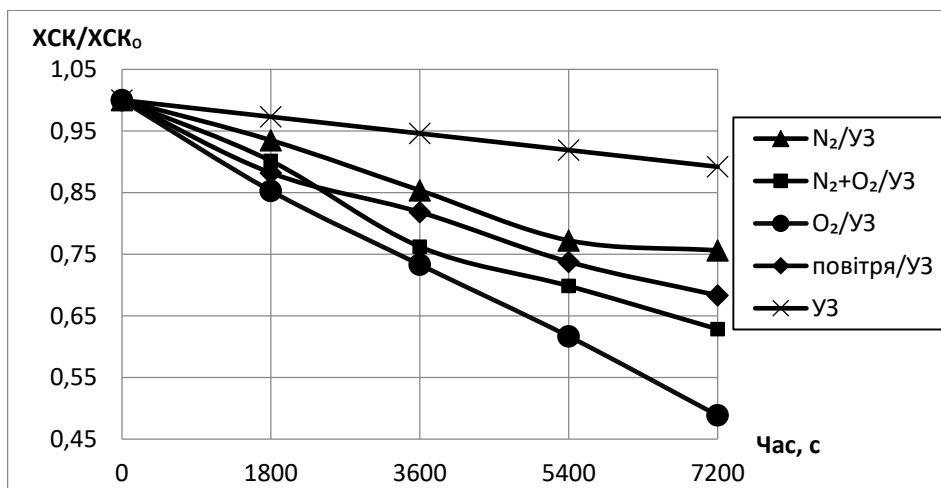


Рис.3.11.Звукохімічна залежність відношення XCK/XCK_0 від часу в атмосфері різних газів для об'єкту 1

На рис.3.11. зображено результати, одержані при дослідженні сумісної дії УЗ з газами різної природи. Найменший ефект отримано при використанні ультразвукових хвиль, значення ХСК знизилось до $1108,8 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, що в 1,12 рази менше від початкового значення. Вплив азоту з УЗ показав дещо кращий результат, значення ХСК зменшується в 1,32 рази від початкового значення. Застосування повітря з УЗ проявляє вищий результат, значення ХСК падає у 1,46 рази від початкового значення. Застосовуючи спільну дію суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 з УЗ, спостерігаємо зниження значення ХСК у 1,59 рази від початкового значення. Проте, найкращого результату досягнуто спільною дією кисню з УЗ, значення ХСК зменшилося у 2,05 рази від початкового значення, що свідчить про найбільш ефективне очищення досліджуваних стічних вод.

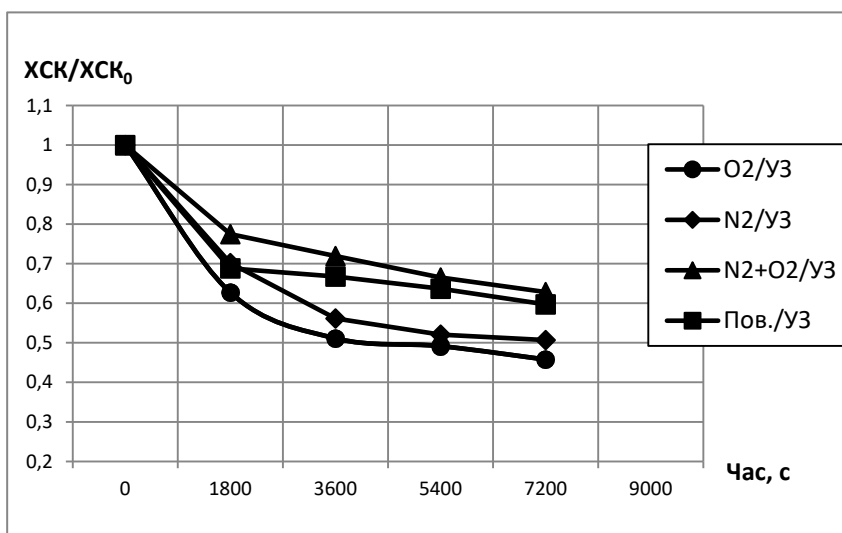


Рис.3.12. Звукохімічна залежність відношення XCK/XCK_0 від часу в атмосфері різних газів для об'єкту 2

Як видно з рис.3.12., найнижчого зменшення значення ХСК в 30 хв проведення дослідів досягнуто при сумісній дії УЗ та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1. Найбільшого зменшення значення ХСК досягнуто при сумісній дії кисню з УЗ. Сумісна дія УЗ з повітрям та УЗ з азотом показали посередні результати. В 90 хв проведення процесу спостерігаємо близькі значення при сумісній дії УЗ з повітрям та сумішшю газів і кисню у співвідношенні 1:1, та сумісній дії УЗ з азотом та киснем. Така тенденція прослідковується і у 120 хв проведення дослідів. В результаті проведення експерименту, найкращого очисного ефекту одержано при спільному застосуванні УЗ і кисню, значення ХСК зменшилось з $2020,16 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ до $924,48 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, що відповідає зменшенню у 2,1 рази від початкового значення. Вплив сумісної дії УЗ та азоту показав дещо нижчі результати, зменшення значення ХСК з $2487,84 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ до $1260,96 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, що відповідає зменшенню у 1,9 разів від початкового значення. Сумісна дія УЗ та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 є найменш ефективною, зменшення значення ХСК з $1848,96 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ до $1161,44 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$.

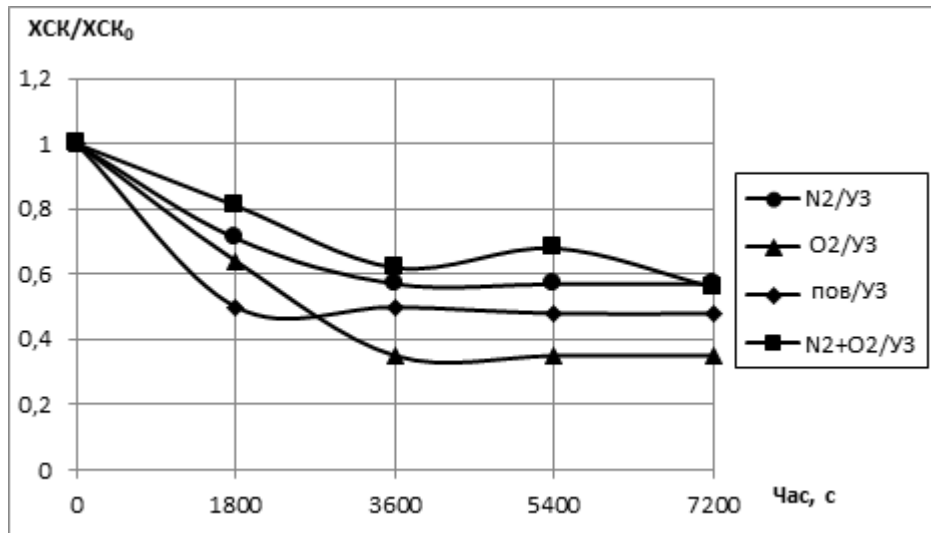


Рис.3.13. Звукохімічна залежність відношення XCK/XCK_0 від часу в атмосфері різних газів для об'єкту 3

Аналізуючи криві, зображені на рис.3.13., спостерігаємо, що одночасна дія повітря з УЗ, азоту з УЗ, кисню з УЗ та суміші газів азоту та кисню у співвідношенні 1:1 з УЗ проявили бажані результати впродовж першої години обробки – зменшення значення ХСК в 2,8, 1,75, 2 та 1,6 рази від початкового значення відповідно. В 90 хв. відбуваються суттєві зміни, а саме, при барботуванні суміші газів азоту та кисню у співвідношенні 1:1 в озвучуваному середовищі, досягнуто зменшення значення ХСК з 1116,16 mgO_2/dm^3 до 767,36 mgO_2/dm^3 , а при спільній дії повітря з УЗ - зменшення значення ХСК з 844,8 mgO_2/dm^3 до 492,8 mgO_2/dm^3 . Найбільш ефективною була дія азоту та кисню в озвучуваному середовищі – зменшення значення ХСК до 522,24 mgO_2/dm^3 та 336 mgO_2/dm^3 відповідно. Дана тенденція зберігається до 120 хв. На кінець дослідження одержано такі результати: дія суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 з УЗ – зменшення значення ХСК в 1,7 разів від початкового значення, дія повітря з УЗ – зменшення значення ХСК в 1,5 разів від початкового значення. Одні з кращих результатів отримано при обробці води УЗ в атмосфері азоту – досягнуто зменшення концентрації органічних сполук в 1,75 разів від початкового значення. Найкращого ефекту досягнуто при використанні кисню в озвучуваному середовищі, адже впродовж двогодинної обробки значення ХСК

зменшилось до $336 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ від початкового значення, що відповідає зменшенню в 2,8 разів і свідчить про зниження концентрації органічних сполук.

Найбільш важливим результатом кавітації, який і є в основі процесу руйнування органічних речовин, є ініціювання вільно-радикальних реакцій.

Як було показано у роботі [108] при дослідженні впливу уз кавітації на руйнування органічних сполук, які містяться у стічних водах пивоварних виробництв, спостерігається зменшення споживання ХСК в достатньо широкому діапазоні значень.

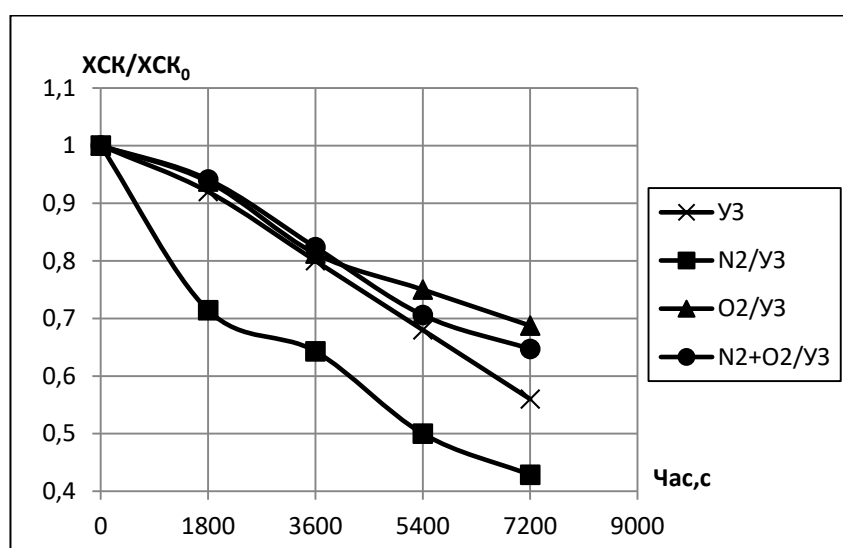


Рис.3.14. Звукохімічна залежність відношення $\text{ХСК}/\text{ХСК}_0$ від часу в атмосфері різних газів для об'єкту 4

При барботуванні газів різної природи в озвучуване середовище рис.3.14., спостерігаємо руйнування органічних забруднень протягом всього часу проведення дослідження. Сумісна дія кисню з УЗ, суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 з УЗ, а також дія самого УЗ проявили наближені результати впродовж однієї години обробки (зменшення в 1,3, 1,2 і 1,4 рази відповідно). Проте, вже з 90 хв вплив кисню з УЗ є менш ефективним (зменшення з $532,48 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $399,36 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$), ніж при барботуванні суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 (зменшення з $544 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $384 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$) і при дії самого УЗ (зменшення з $632,32 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $366,08 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$). Дана тенденція зберігається до 120 хв. В 120 хв одержали такі результати: дія кисню з УЗ –

зменшення в 1,45 рази, до значення ХСК 366,08 мгО₂/дм³; дія суміші газів з УЗ – в 1,54 рази, до значення ХСК 352 мгО₂/дм³; дія самого УЗ – в 1,9 разів, до значення ХСК 332,8 мгО₂/дм³. Обробка досліджуваної води УЗ в присутності азоту є найбільш доцільною, оскільки вже з 30 хв помічаємо значний спад ХСК, в 1,4 рази від початкового значення, що свідчить про зниження концентрації органічних сполук. Двогодинний вплив азоту з УЗ підтверджує доцільність застосування саме їх доповнюючої дії – вдалося досягти очищення води до значення ХСК-199,68 мгО₂/дм³, що відповідає зменшенню в 2,3 рази від початкового значення. [108]

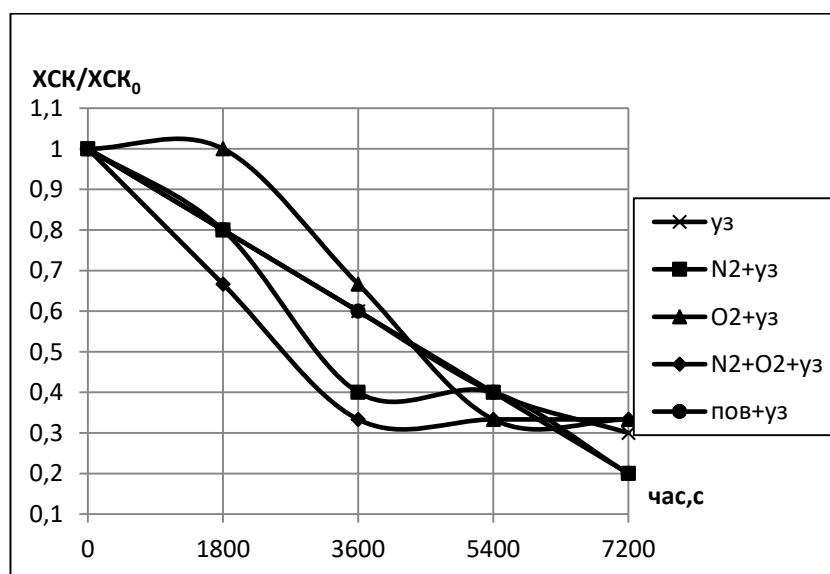


Рис.3.15. Звукохімічна залежність відношення ХСК/ХСК₀ від часу в атмосфері різних газів для об'єкту 5

При вивченні впливу сумісної дії УЗ з газами різної природи (азот, кисень, повітря, суміш азоту і кисню у співвідношенні 1:1) рис.3.15., спостерігаємо, що в 30 хв. проведення дослідів при спільній дії УЗ з киснем не спостерігаємо зменшення кількості органічних забруднень. При сумісній дії повітря з УЗ, азоту з УЗ та дії самого УЗ спостерігаємо аналогічний результат – зменшення в 1,25 рази від початкового значення. При сумісній дії суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 з УЗ спостерігаємо найглибше очищення – зменшення в 1,5 рази від початкового значення. В 90 хв. проведення процесу, одержані результати при всіх досліджуваних умовах процесу є близькими, середній

ступінь очищення води від органічних сполук 62,6%. Проте, вже в 120 хв. очищення стічних вод при сумісній дії азоту з УЗ та повітря з УЗ одержали найвищі результати, зменшення значення ХСК з 320 мгО₂/дм³ до 64 мгО₂/дм³ та з 336 мгО₂/дм³ до 67,2 мгО₂/дм³ відповідно. При сумісній дії кисню з УЗ, суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 одержали ідентичні результати, зменшення значення ХСК з 201,6 мгО₂/дм³ до 67,2 мгО₂/дм³, що є найнижчими результатами. Дія самого УЗ, без подачі газу, є посередньою, зменшення значення ХСК з 326,4 мгО₂/дм³ до 97,92 мгО₂/дм³.

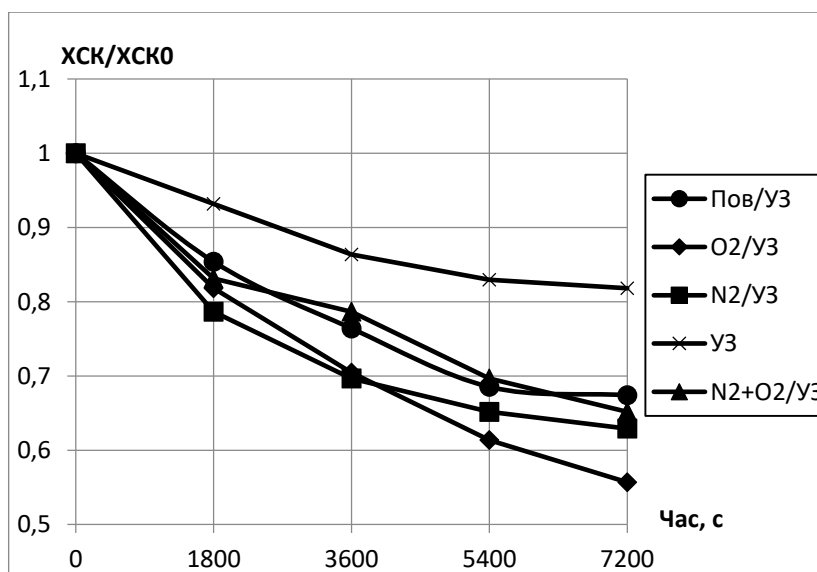


Рис.3.16. Звукохімічна залежність відношення ХСК/ХСК₀ від часу в атмосфері різних газів для об'єкту 6

Аналізуючи графічні залежності на рисунку рис. 3.16., бачимо, що дія самого УЗ є найнижчою впродовж всього часу проведення дослідів, зменшення значення ХСК з 1408 мгО₂/дм³ до 1152 мгО₂/дм³. Вплив сумісної дії УЗ з киснем, УЗ з повітрям та УЗ з азотом в 30 хв проведення дослідів є наближеними, зменшення в середньому в 1,2 рази від початкового значення. В 60 хв проведення дослідів, УЗ з азотом і УЗ з киснем показали майже однакові результати – зменшення значення ХСК до 982 мгО₂/дм³ і 992 мгО₂/дм³ відповідно, а УЗ з повітрям знизив значення ХСК до 1077 мгО₂/дм³. На третьому відрізку кривих бачимо, що кисень з УЗ продовжує активніше окиснювати органічні речовини у воді, ніж азот з УЗ чи повітря з УЗ. Зменшення значення

ХСК до $864 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, $918,7 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ та $966,2 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ відповідно. Значення ХСК в кінці досліду для сумісної дії кисню з УЗ становило $784 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, повітря з УЗ - $950 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, азот з УЗ - $887 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. Найкращих показників вдалося досягнути при сумісній дії УЗ і кисню, знизивши показник ХСК до $784 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, що відповідає зменшення у 1,8 рази від початкового значення.

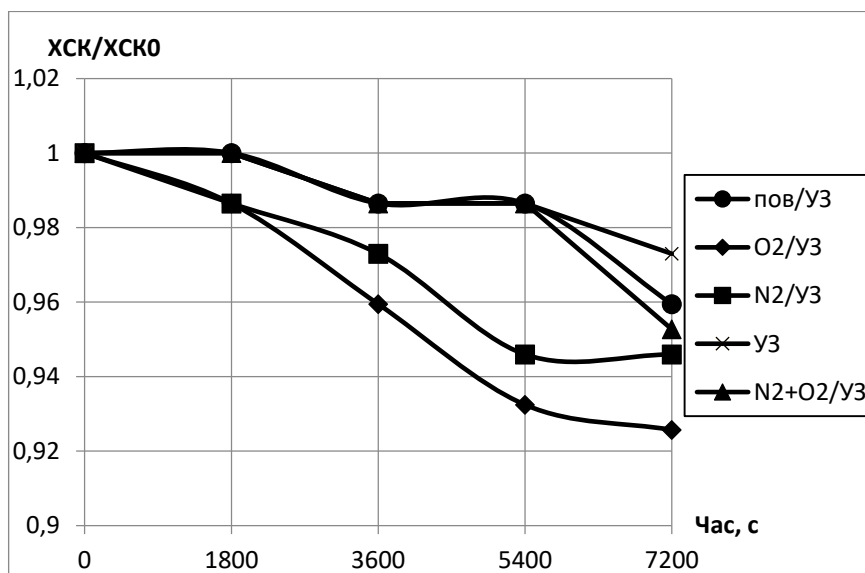


Рис.3.17. Звукохімічна залежність відношення ХСК/ХСК₀ від часу в атмосфері різних газів для об'єкту 7

На рисунку 3.17. зображено вплив сумісної дії УЗ в атмосфері досліджуваних газів, а також ефективність самого УЗ на окиснення бутанолу. Впродовж перших 30 хв проведення досліду не спостерігаємо змін у кількості домішок бутанолу при впливі самого УЗ і при сумісній дії УЗ з повітрям. Сумісна дія УЗ з киснем та УЗ з азотом є ідентичною, зменшення значення ХСК з $2545,6 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $2511,2 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. Впродовж наступних 60 хв проведення досліду, дія УЗ та сумісна дія УЗ з повітря є ідентичною, зменшення значення ХСК з $2545,6 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $2511,6 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. Сумісна дія УЗ з азотом є посередньою, зменшення значення ХСК з $2545,6 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $2408 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. В 90 хв проведення експерименту, найкращого результату досягнуто при сумісній дії УЗ та кисню, зменшення значення ХСК з $2545,6 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $2373,6 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. В результаті проведення досліду, найнижчого результату досягнуто при дії самого УЗ, зменшення значення ХСК до $2476,8 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, що відповідає зменшенню в 1,02

рази від початкового значення. Сумісна дія УЗ з повітрям, при якій спостерігаємо зменшення значення ХСК до $2442,4 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, що відповідає зменшенню в 1,04 рази від початкового значення та сумісна дія УЗ з азотом, при якій спостерігаємо зменшення значення ХСК до $2408 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, що відповідає зменшенню в 1,05 разів від початкового значення, є посередньою. Найкращого результату досягнуто при сумісній дії УЗ з киснем, зменшення значення ХСК до $2356,4 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, що відповідає зменшенню в 1,08 рази від початкового значення.

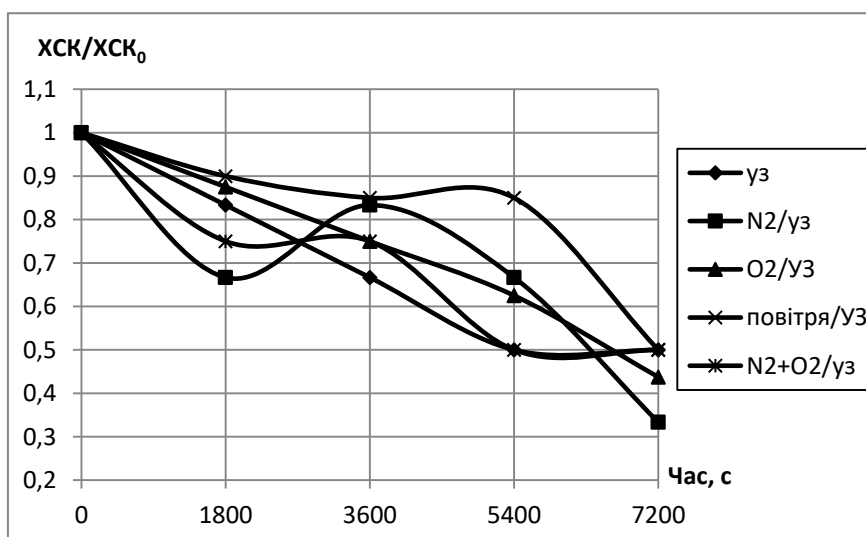


Рис.3.18. Звукохімічна залежність відношення $\text{ХСК}/\text{ХСК}_0$ від часу в атмосфері різних газів для об'єкту 8

На рис.3.18. зображено результати, одержані при дослідженні впливу сумісної дії УЗ з газами різної природи. Впродовж першої години проведення дослідів ідентичні результати одержані при сумісній дії кисню з УЗ та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 з УЗ, зменшення в 1,3 рази від початкового значення, що є посереднім результатом. Сумісна дія повітря з УЗ проявила найнижчий результат, зменшення значення ХСК з $310,4 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $263,8 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, що відповідає зменшенню в 1,17 разів від початкового значення. Сумісна дія азоту з УЗ є незначно вищою, зменшення значення ХСК з $182,4 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $152 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, що відповідає зменшенню в 1,2 рази від початкового значення. Найвищий результат в 60 хв проведення дослідів одержано при дії

самого УЗ, зменшення в 1,5 разів від початкового значення. В 120 хв проведення процесу, найнижчого результату досягнуто при дії УЗ(без подачі газу), при сумісній дії УЗ з повітрям та при сумісній дії УЗ та суміші газів азоту і кисню співвідношенні 1:1. Зменшення значення ХСК з 364,8 мгО₂/дм³ до 182,4 мгО₂/дм³, з 310,4 мгО₂/дм³ до 155,2 мгО₂/дм³ та з 124,16 мгО₂/дм³ до 62,08 мгО₂/дм³ відповідно. Посередній результат одержано при сумісній дії УЗ та кисню, зменшення значення ХСК з 243,2 мгО₂/дм³ до 106,4 мгО₂/дм³. Найкращого очищення стічних вод досягнуто при сумісній дії УЗ та азоту. Зменшення значення ХСК з 182,4 мгО₂/дм³ до 60,8 мгО₂/дм³, що відповідає ступеню руйнування органічних речовин 66,6%.

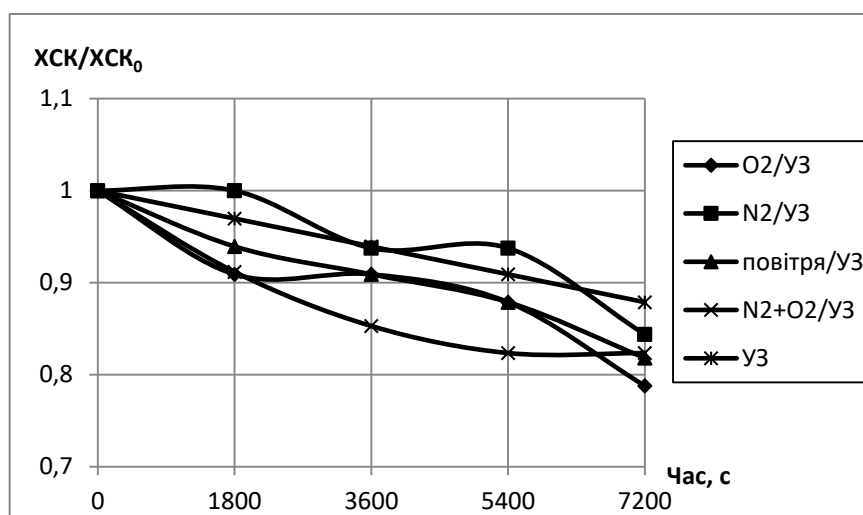


Рис.3.19. Звукохімічна залежність відношення ХСК/ХСК₀ від часу в атмосфері різних газів для об'єкту 9

З рис.3.19. можна зробити висновок, що впродовж перших 30 хв проведення експерименту, не спостерігаємо зменшення значення ХСК при сумісній дії азоту з УЗ. Вплив сумісної дії УЗ з повітрям та дія самого УЗ показали посередній результат, зменшення значення ХСК в 1,06 та 1,03 рази від початкового значення відповідно. Сумісна дія УЗ та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 та УЗ з киснем проявили найвищі результати, зменшення значення ХСК в 1,09 та 1,1 рази від початкового значення відповідно. В 60 хв проведення дослідів спостерігаємо близькі значення при сумісній дії УЗ з киснем та УЗ з повітрям. А також, близькі значення при сумісній дії УЗ з азотом та дією

самого УЗ. Дія УЗ та суміші газів азоту і кисню співвідношенні 1:1 проявили найкращий очисний ефект. В 120 хв проведення експерименту спостерігаємо значно інші результати. Дія самого УЗ дозволила знизити значення ХСК з 1056 мгО₂/дм³ до 928 мгО₂/дм³. Кращого результату досягнуто при сумісній дії азоту з УЗ, зменшення значення ХСК з 1024 мгО₂/дм³ до 864 мгО₂/дм³. При сумісній дії повітря з УЗ та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 з УЗ, досягнуто близькі результати, зменшення значення ХСК з 1056 мгО₂/дм³ до 864 мгО₂/дм³ та з 1142 мгО₂/дм³ до 940 мгО₂/дм³ відповідно. Найвищого результату досягнуто при сумісній дії кисню з УЗ, зменшення значення ХСК з 1056 мгО₂/дм³ до 832 мгО₂/дм³.

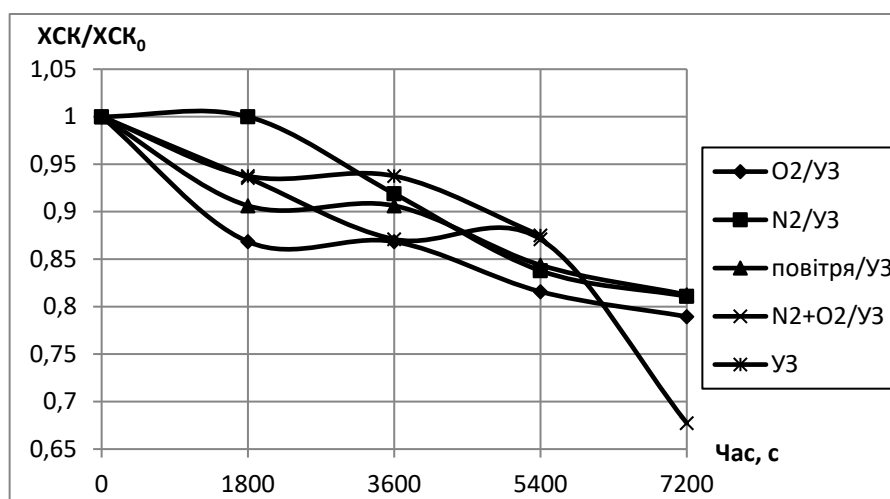
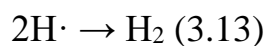
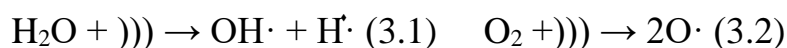


Рис.3.20. Звукохімічна залежність відношення ХСК/ХСК₀ від часу в атмосфері різних газів для об'єкту 10

При дослідженні сумісної дії УЗ з досліджуваними газами на руйнування домішок циклогексанолу у воді, рис.3.20., можна спостерігаємо, що сумісна дія УЗ з азотом впродовж перших 30 хв проведення досліду не проявила очисного ефекту. Сумісна дія УЗ та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 та дія самого УЗ є ідентичною, зменшення кількості домішок циклогексанолу в 1,06 разів від початкового значення. Сумісна дія УЗ та повітря показала дещо кращий результат, зменшення значення ХСК в 1,1 рази від початкового значення. Найкращого результату досягнуто при сумісній дії УЗ з киснем, зменшення значення ХСК в 1,15 рази від початкового значення. Наступні 30 хв проведення

досліді не були продуктивними, оскільки при сумісній дії УЗ з киснем, УЗ з повітрям та при дії самого УЗ не відбулося ніяких змін у кількості домішок циклогексанолу у воді. Сумісною дією УЗ та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 вдалося зменшити кількість органічних домішок в 1,14 рази від початкового значення, а сумісною дією УЗ та азоту в 1,19 від початкового значення. В 120 хв проведення досліді встановлено, що барботування азоту та барботування повітря в кавітаційну зону проявляють близькі результати. Зменшення значення ХСК з 1184 мгО₂/дм³ до 960 мгО₂/дм³ та з 1024 мгО₂/дм³ до 832 мгО₂/дм³ відповідно. Дія кисню з УЗ є посередньою, зменшення значення ХСК з 1216 мгО₂/дм³ до 960 мгО₂/дм³. Найвищого результату досягнуто при спільній дії суміші газів азоту та кисню у співвідношенні 1:1 та УЗ, зменшення значення ХСК з 1041 мгО₂/дм³ до 705, 6 мгО₂/дм³. Дія самого УЗ показала нижчий результат, ніж сумісна його дія з досліджуваними газами. Зменшення значення ХСК з 1024 мгО₂/дм³ до 864 мгО₂/дм³.

УЗ руйнування органічних речовин у водній фазі, включає два основні шляхи проведення реакції – піроліз всередині кавітаційної бульбашки та гідроксильні радикально – опосередковані реакції на межі розділу кавітаційна бульбашка – рідина та / або в масі рідини. Механізм УЗ деградації органічних забруднювачів базується на утворенні короточасних радикалів. Радикали, що утворюються в такій реакції, є високореактивними і швидко взаємодіють з іншими радикалами або хімічними речовинами в розчині. Рекомбінація радикалів під дією УЗ хвиль наведено у рівняннях 3.1-3.13.



Гідроксильні радикали, що утворюються під час кавітації, використовуються при окиснювальному руйнуванні органічних забруднювачів у водному розчині.[109]

Провівши аналіз результатів, одержаних при сумісній дії УЗ та газів різної природи, можна однозначно стверджувати, що незалежно від природи барботованого газу та походження стічних вод, сумісна дія УЗ та газу є значно ефективнішою (21% - 41%), ніж барботування самого лише газу. Значення ХСК в середньому зменшується в 2,3-3,8 рази від початкового значення.

3.3. Порівняння впливу досліджуваних газів на різні об'єкти

Органічні речовини, які містяться у об'єктах дослідження, відрізняються як за будовою, так і за концентрацією, тому ефективність застосування кожного з досліджуваних газів самостійно та у поєднанні з уз хвилями буде різною. Тому, доцільно було навести ступені руйнування органічних речовин для усіх об'єктів, при дії конкретного газу.

Ступені руйнування органічних речовин розраховані в 120 хв (7200 с) проведення процесу.

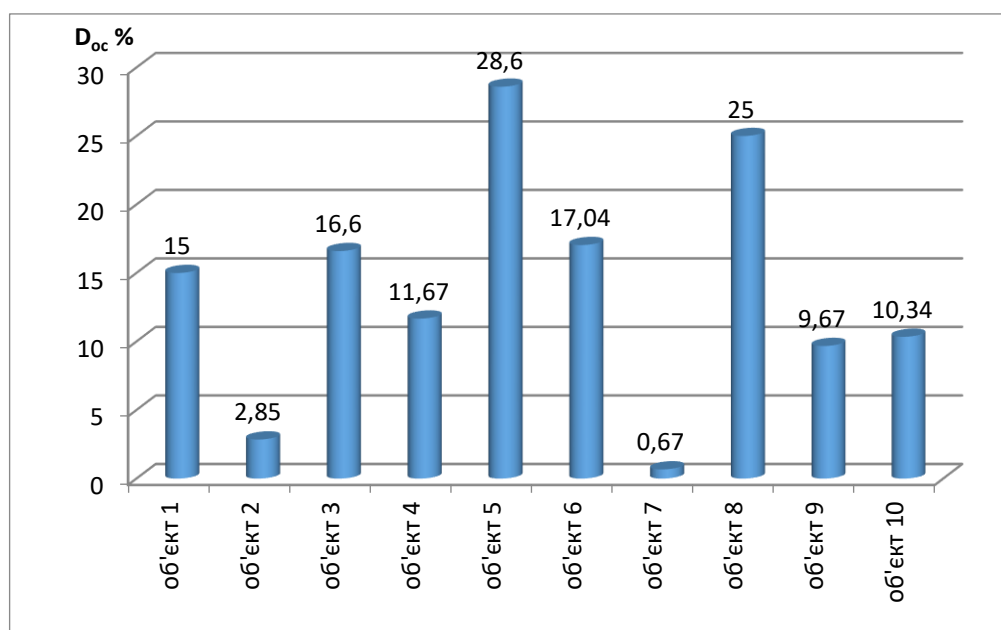


Рис.3.21. Ступені руйнування органічних речовин при барботуванні азоту в 7200 с для різних об'єктів

На рис.3.21. наведено порівняння впливу азоту на досліджувані об'єкти. Найнижчого ступеня руйнування органічних речовин досягнуто для стічних вод з підвищеним вмістом домішок бутанолу, що свідчить про неефективність застосування самого лише азоту. Дещо кращий результат одержано для руйнування органічних домішок, які містяться у стічних водах виробництва кетчупу, ступінь руйнування органічних речовин 2,85%. Наближені значення одержані для стічних вод з підвищеним вмістом домішок циклогексанону і циклогексанолу, а також стічних вод виробництва пива. Це може свідчити про схожість кавітаційної дії на органічні домішки такої природи. Дещо кращий результат одержано для органічних домішок, які містяться у стічних водах виробництва маргарину, ступінь руйнування органічних речовин 15%. Близькі результати досягнуто для руйнування органічних речовин, які містяться у стічних водах виробництва майонезу та стічних вод з підвищеним вмістом домішок етанолу, 16,6 % та 17,04 % відповідно. Значно кращого результату досягнуто для стічних вод з підвищеним вмістом домішок біциліну, ступінь руйнування органічних речовин 25%. Найкращого результату досягнуто для руйнування органічних домішок, які містяться у стічних водах львівських очисних споруд, ступінь руйнування органічних речовин 28,6 %.

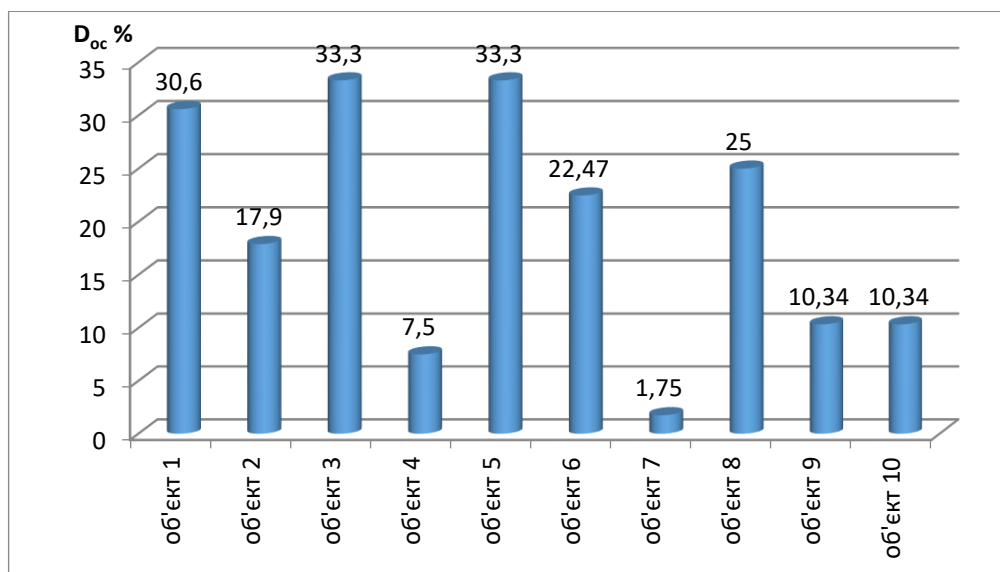


Рис.3.22. Ступені руйнування органічних речовин при барботуванні кисню в 7200 с для різних об'єктів

З рис.3.22. можна зробити висновки про ефективність застосування кисню для руйнування органічних домішок, які містяться у стічних водах різного походження. Найважче окисненню піддається бутанол, ступінь руйнування органічних речовин лише 1,75%. Досліджуючи вплив кисню на стічні води «Пивоварні «Кумпель» вдалося досягнути ступеня руйнування органічних речовин 7,5 %, що є нижчим результатом, в порівнянні з дією азоту, рис.3.21. Ідентичні результати одержані для стічних вод з підвищеним вмістом домішок циклогексанону і циклогексанолу, ступені руйнування органічних речовин 10,34 %, що свідчить про аналогічну дію кисню на домішки різної природи. Окиснюючи киснем органічні домішки, які містяться у стічних водах виробництва кетчупу, вдалося досягнути ступеня руйнування органічних речовин 17,9%. Наближені результати одержано для стічних вод з підвищеним вмістом домішок етанолу та біциліну. Ступені руйнування органічних речовин 22,47% та 25% відповідно. Кращого результату досягнуто для руйнування органічних речовин, які містяться у стічних водах виробництва маргарину, ступінь руйнування органічних речовин 30,6%. Проте, найвищого очищення досягнуто від органічних домішок, які містяться у стічних водах виробництва майонезу та від органічних речовин, які містяться у стічних водах львівських очисних споруд. Ступені руйнування органічних речовин в обидвох випадках становлять 33,3%.

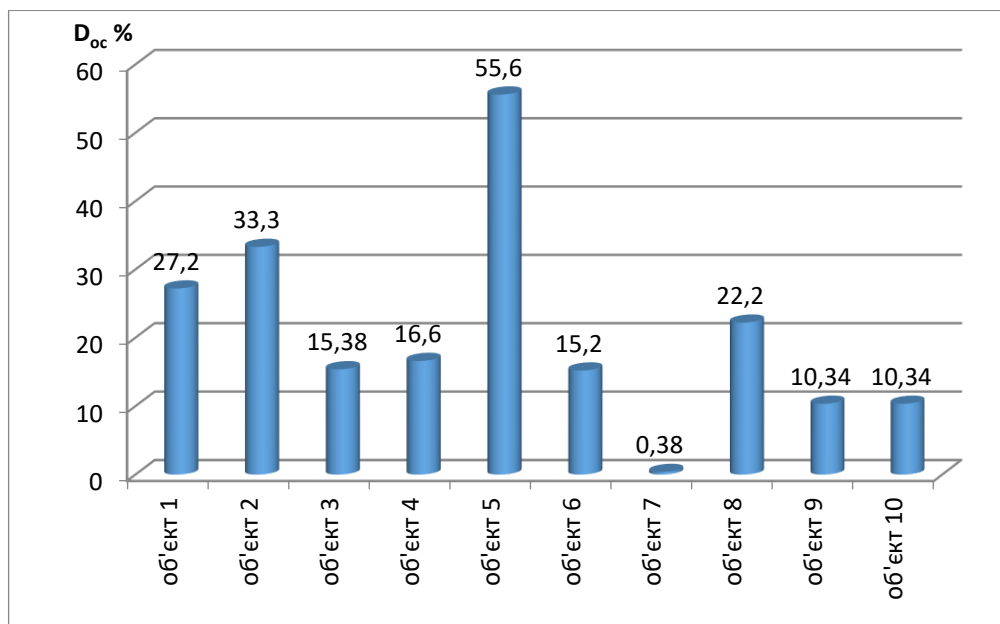


Рис.3.23. Ступені руйнування органічних речовин при барботуванні суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 в 7200 с для різних об'єктів

Аналізуючи результати, зображені на рис.3.23., можна зробити висновок, що барботування суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 практично не впливає на домішки бутанолу у воді, ступінь руйнування органічних речовин лише 0,38%. При руйнуванні домішок циклогексанону і циклогексанолу, одержали ступінь руйнування органічних речовин в обидвох випадках 10,34%. Наближені результати одержані для органічних речовин, які містяться у стічних водах виробництва майонезу та стічних водах виробництва пива. Що може свідчити про наближену хімічну дію досліджуваних газів на органічні речовини різної будови. Дещо кращий результат спостерігаємо для стічних вод з підвищеним вмістом домішок біциліну, ступінь руйнування органічних речовин 22,2%. Барботуючи суміш газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 через стічні води відділення виробництва маргарину, вдалося досягнути ступеня руйнування органічних речовин 27,2%. Для органічних речовин, які містяться у стічних водах виробництва кетчупу досягнуто вищих результатів, ступінь руйнування органічних речовин 33,3%. Найкращого очищення досягнуто від органічних речовин, які містяться у стічних водах львівських очисних споруд, ступінь руйнування органічних речовин 55,6%. Що свідчить про ефективність застосування навіть самого газу для очищення даних стічних вод.

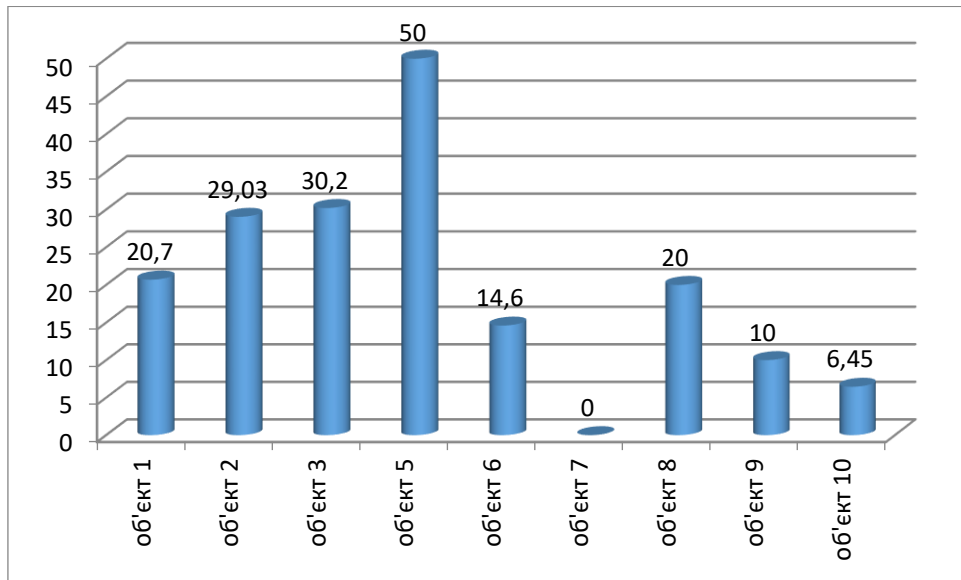


Рис.3.24. Ступені руйнування органічних речовин при барботуванні повітря в 7200 с для різних об'єктів

Вивчаючи вплив повітря на органічні речовини, які містяться у стічних водах різного походження, рис.3.24., можна зробити висновок, що найкраще окисненню під дією повітря піддаються органічні домішки, які містяться у стічних водах львівських очисних споруд, ступінь руйнування органічних речовин 50%. Посередні результати одержано при руйнуванні органічних речовин, які містяться у стічних водах виробництва маргарину, ступінь руйнування органічних речовин 30,2% та для стічних вод виробництва кетчупу, ступінь руйнування органічних речовин 29,03%. Наближені результати одержано для руйнування органічних речовин, які містяться у стічних водах виробництва маргарину та стічних вод з підвищеним вмістом домішок біциліну. Ступені руйнування органічних речовин 20,7% та 20% відповідно. Нижчого результату досягнуто при впливі повітря на домішки етанолу, ступінь руйнування органічних речовин 14,6%. Для стічних вод з підвищеним вмістом домішок циклогексанону, одержано кращий результат, ніж для стічних вод з підвищеним вмістом домішок циклогексанолу. Ступені руйнування органічних речовин 10% та 6,45% відповідно. Домішки бутанолу у воді не вдалося зруйнувати, тобто ми не спостерігаємо ніякого очисного ефекту при дії повітря на даний тип забруднювача.

Як було наведено в роботі [110], при обробці стічних вод виробництва рослинної олії з початковим вмістом органічних забруднювачів 40 % об'ємних, встановлено, що при застосуванні 4 флотаційних апаратів досягнуто 99% відновлення органіки при часі обробки 100 хв. Тому, зменшення вмісту органічних забруднюючих речовин при барботуванні самих лише газів різної природи може бути пов'язано з явищем флотації, що обумовлено високою леткістю органічних сполук, які містяться у стічних водах.

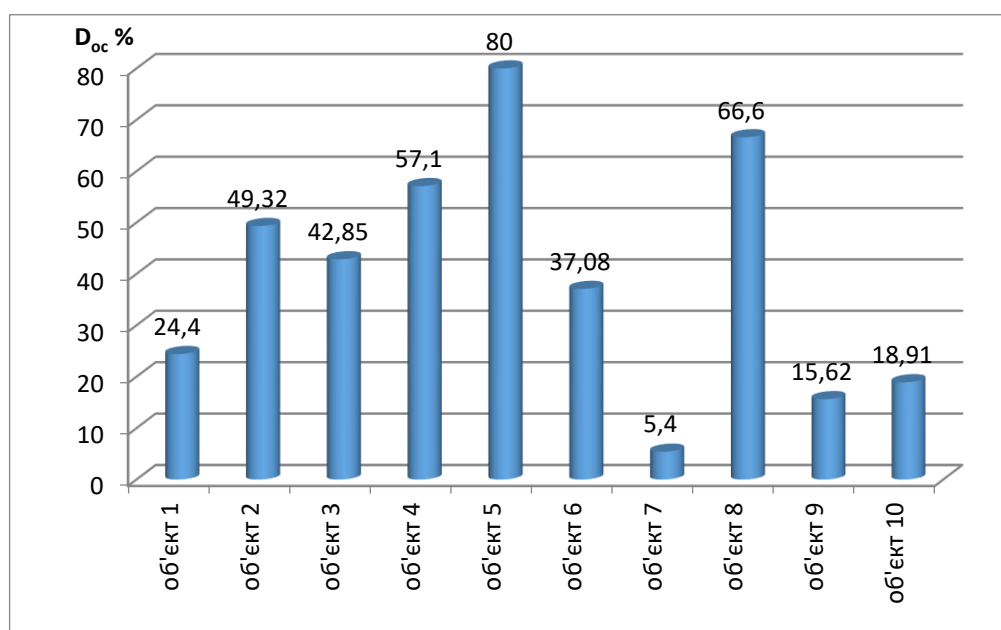


Рис.3.25. Ступені руйнування органічних речовин при сумісній дії УЗ з азотом в 7200 с для різних об'єктів

Вивчаючи сумісну дію УЗ з азотом, рис.3.25., можна однозначно сказати, що УЗ підсилює дію азоту. Оскільки, спостерігаємо вищі результати, ніж при дії самого азоту, рис.21. Як і при дії самого азоту, так і при сумісній його дії з УЗ, найнижчого результату досягнуто для руйнування домішок бутанолу у воді, ступінь руйнування становить 5,4%. При очищенні стічних вод від домішок циклогексанону і циклогексанолу одержано наближені результати, ступені руйнування органічних речовин 15,62% та 18,91% відповідно. Дещо кращий результат одержано при руйнуванні органічних речовин, які містяться у стічних водах виробництва маргарину, ступінь руйнування органічних речовин 24,4%. Лінійного збільшення ступенів руйнування органічних речовин одержано,

досліджуючи вплив сумісної дії УЗ з азотом на домішки етанолу, органічні домішки, які містяться у стічних водах виробництва майонезу та кетчупу. Ступені руйнування органічних речовин відповідно становлять 37,08 %, 42,85% та 49,32%. Значно вищих результатів одержано для стічних вод пивоварної промисловості, ступінь руйнування органічних речовин 57,1% та стічних вод з підвищеним вмістом домішок біциліну, ступінь руйнування органічних речовин 66,6%. Глибокого очищення від органічних речовин досягнуто для стічних вод львівських очисних споруд, ступінь руйнування органічних речовин 80%.

Основними продуктами рекомбінації атомів азоту з гідроксильними радикалами є утворення азотної та азотистої кислот. Окрім них, утворюється ще ряд інших реакційно-здатних радикалів. Сумарне рівняння для утворення первинних продуктів розкладу води та азоту під дією УЗ хвиль має вигляд:

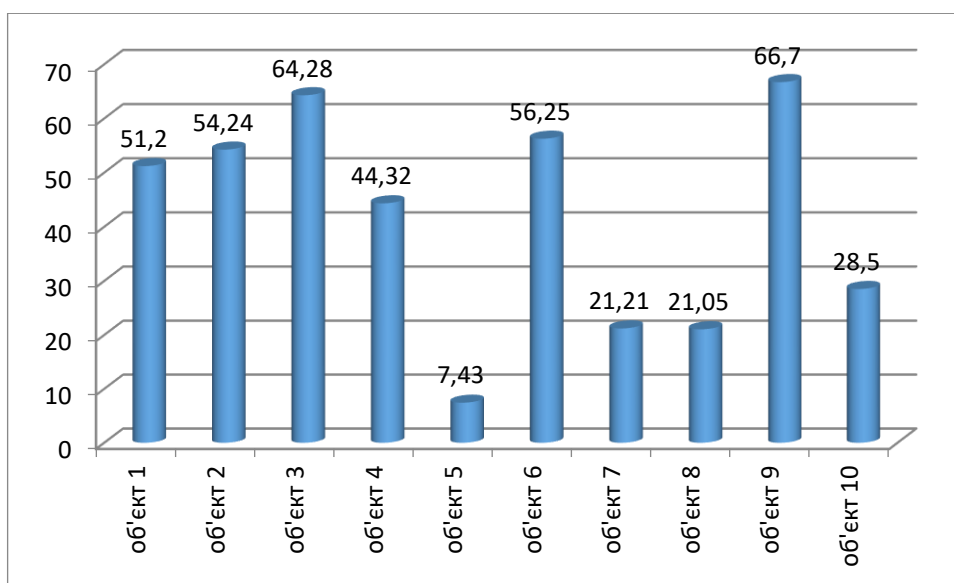
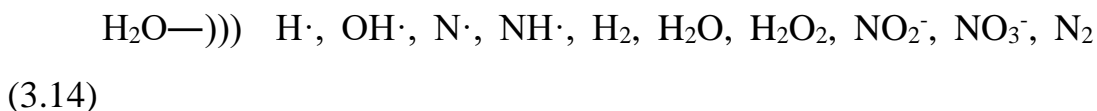


Рис.3.26. Ступені руйнування органічних речовин при сумісній дії УЗ з киснем в 7200 с для різних об'єктів

Порівнюючи вплив сумісної дії УЗ з киснем, рис.3.26., на органічні речовини, які містяться у стічних водах різного походження, домішки бутанолу все ще найважче піддаються окисненню, ступінь руйнування органічних речовин

7,43%. Домішки циклогесанону і циклогексанолу практично ідентично піддаються руйнуванню при сумісній дії УЗ з киснем, ступені руйнування органічних речовин 21,21% та 21,05% відповідно. Посередні результати досягнуто для органічних речовин, які містяться у стічних водах пивоварні, ступінь руйнування органічних речовин 28,5% та стічних вод з підвищеним вмістом домішок етанолу, ступінь руйнування органічних речовин 44,32%. Наближені результати одержано для органічних речовин, які містяться у стічних водах виробництва маргарину, ступінь руйнування органічних речовин 51,2%; для органічних речовин, які містяться у стічних водах виробництва кетчупу, ступінь руйнування органічних речовин 54,24% та стічних вод з підвищеним вмістом домішок біциліну, ступінь руйнування органічних речовин 56,25%. Найкращого очищення від органічних речовин досягнуто для органічних речовин, які містяться у стічних водах виробництва майонезу, ступінь руйнування органічних речовин 64,28% та для стічних вод львівських очисних споруд, ступінь руйнування органічних речовин 66,7%.

Швидкість розкладу води в УЗ умовах, є вищою на 3-4 порядки, ніж швидкість розкладу перексиду.

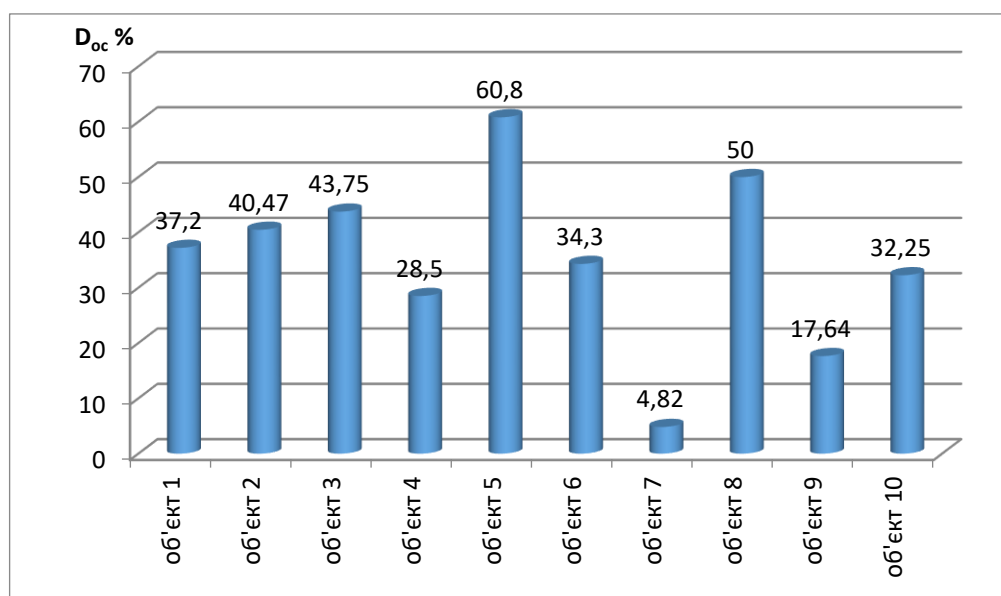


Рис.3.27. Ступені руйнування органічних речовин при сумісній дії УЗ та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 в 7200 с для різних об'єктів

Аналізуючи одержані дані при дослідженні сумісної дії УЗ та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1, рис.3.27., спостерігаємо більш вузький діапазон одержаних результатів, ніж при дослідженні сумісної дії УЗ з іншими газами. Наближені результати одержано для стічних вод з підвищеним вмістом домішок циклогексанолу, ступінь руйнування органічних речовин 32,25%, стічних вод з підвищеним вмістом домішок етанолу, ступінь руйнування органічних речовин 34,3% та стічних вод виробництва маргарину, ступінь руйнування органічних речовин 37,2%. А також, для стічних вод виробництва кетчупу, ступінь руйнування органічних речовин 40,47% та стічних вод виробництва майонезу, ступінь руйнування органічних речовин 43,75%. Нижчого результату досягнуто для стічних вод пивоварні, ступінь руйнування органічних речовин 28,5%. Найнижчого результату при руйнуванні органічних речовин досягнуто для стічних вод з підвищеним вмістом домішок циклогексанону, ступінь руйнування органічних речовин 17,64%. Глибокого очищення досягнуто від домішок біциліну у воді, ступінь руйнування органічних речовин 50%. Проте, найкраще руйнуванню при сумісній дії УЗ та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 піддаються органічні домішки, які містяться у стічних водах львівських очисних споруд, ступінь руйнування органічних речовин 60,8%.

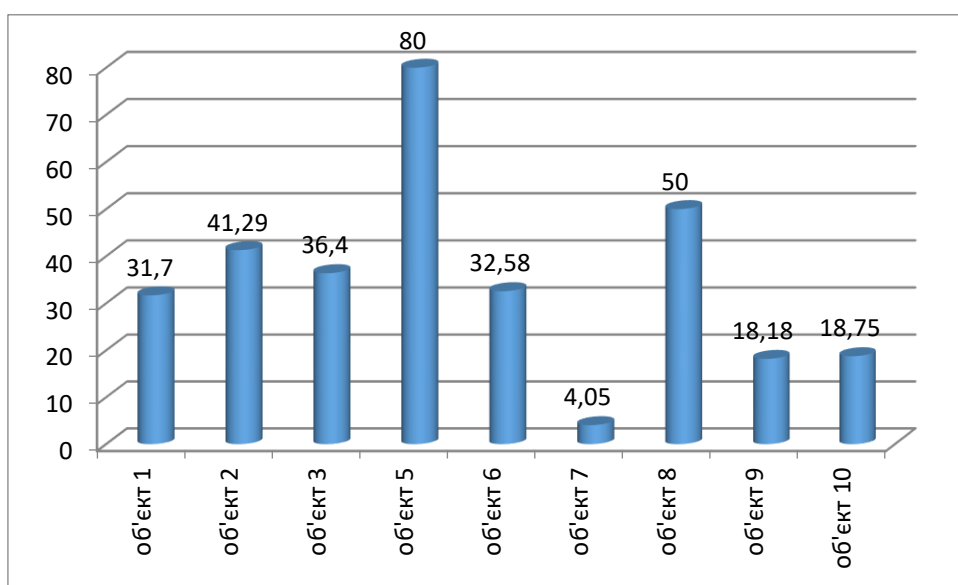


Рис.3.28.Ступені руйнування органічних речовин при сумісній дії УЗ та повітря в 7200 с для різних об'єктів

Згідно з результатами, одержаними при дослідженні сумісного впливу УЗ та повітря, рис.3.28., спостерігаємо найнижчий результат при руйнуванні домішок бутанолу у воді, ступінь руйнування органічних речовин 4,05%. Практично ідентичні результати досягнуто для стічних вод з підвищеним вмістом домішок циклогексанону і циклогексанолу, ступені руйнування органічних речовин 18,18% та 18,75% відповідно. Також, наближені результати одержані при руйнуванні органічних речовин, які містяться у стічних водах виробництв маргарину, ступінь руйнування органічних речовин 31,7%, стічних вод з підвищеним вмістом домішок етанолу, ступінь руйнування органічних речовин 32,58% та для стічних вод виробництва майонезу, ступінь руйнування органічних речовин 36,4%. При впливі сумісної дії УЗ та повітря на органічні домішки, які містяться у стічних водах виробництва кетчупу, одержано посередній результат, в порівнянні з іншими досліджуваними об'єктами, ступінь руйнування органічних речовин 41,29%. Дещо кращого результату досягнуто для стічних вод з підвищеним вмістом домішок біциліну, ступінь руйнування органічних речовин 50%. Найкращого очищення від органічних домішок досягнуто для стічних вод львівських очисних споруд, ступінь руйнування органічних речовин 80%, що свідчить про активне руйнування органічних забруднювачів.

Порівнюючи результати, одержані при барботуванні як самих газів на кожен з досліджуваних об'єктів, так і їх сумісну дію з УЗ, було одержано широкий діапазон ступенів руйнування органічних речовин. Визначивши середнє значення ступеня руйнування органічних речовин для усіх досліджуваних газів, можна провести порівняння ефективності застосування самого газу, та його сумісної дії з УЗ. При барботуванні азоту, середнє значення ступеня руйнування органічних речовин 13,7%, тоді як при сумісній дії азоту з УЗ – 39,7%. При барботуванні кисню – 19,25%, тоді як при сумісній дії кисню з УЗ – 41,5%. При барботуванні суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 – 20,6%, тоді як при їх сумісній дії з УЗ – 34,9%. При барботуванні повітря – 21,5%, тоді як при сумісній дії повітря з УЗ – 30,9%.

3.4. Порівняння впливу досліджуваних газів та сумісної дії ультразвукової кавітації з газами на близькі за походженням об'єкти

Вміст тих чи інших органічних речовин у стічних водах залежить від складу та процесу одержання готового продукту. Тому, при одержанні близьких за складом продуктів, їх стічні води містять деякі органічні речовини, які є однаковими за своєю будовою. Проте, не можна стверджувати, що склад таких стічних вод є ідентичним. Оскільки, різною є концентрація однакових компонентів, а також наявність решти забруднюючих речовин органічного походження. Тому, було проведено порівняння ефективності застосування барботованих газів та їх сумісної дії з уз кавітацією на стічні води, які містять близькі за будовою органічні забруднюючі речовини.

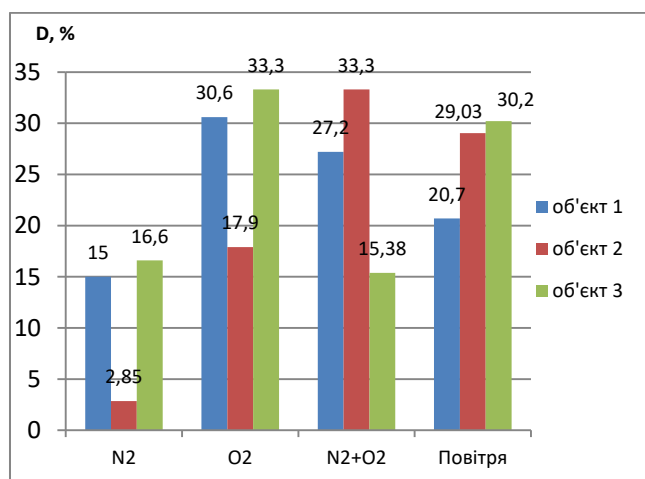


Рис.3.29. Порівняльна характеристика ступенів руйнування органічних речовин від часу для об'єкту 1, об'єкту 2 та об'єкту 3 присутності газів різної природи

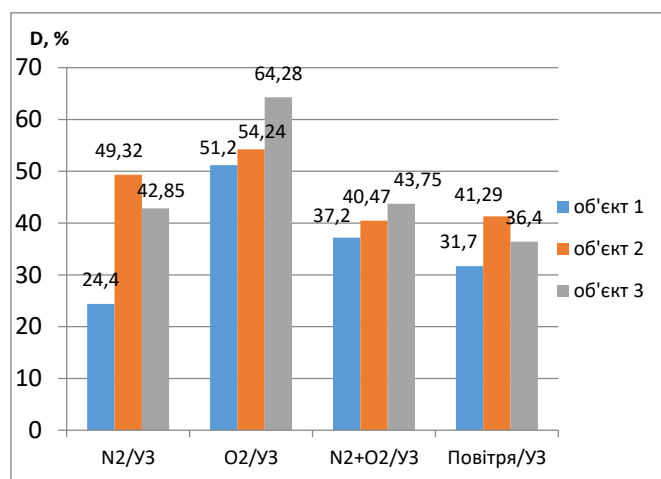


Рис.3.30. Порівняльна характеристика ступенів руйнування органічних речовин від часу для об'єкту 1, об'єкту 2 та об'єкту 3 при сумісній дії УЗ та газів різної природи

Порівнюючи експериментальні дані, наведені на рис.3.29. та рис. 3.30., можна стверджувати, що уз кавітація підсилює дію всіх барботованих газів, не залежно від складу стічних вод. При дії кожного з барботованих газів в поєднанні з уз кавітацією, спостерігаємо підвищення ступеня руйнування органічних речовин для усіх трьох досліджуваних об'єктів. Проте, на величину збільшення

ступеня руйнування органічних речовин при сумісній дії газу та уз кавітації, в порівнянні з дією самого газу, такий впливає природа газу та вміст тих чи інших органічних забруднювачів у стічних водах. Для об'єкту 1 спостерігаємо збільшення ступеня руйнування органічних речовин в середньому на 10 % при дії уз кавітації та азоту, суміші газів азоту та кисню у співвідношенні 1:1 та повітря, що свідчить про ідентичність дії вищезгаданих газів на забруднювачі органічної природи, які наявні в даних стічних водах. При дії уз кавітації та кисню досягнуто збільшення ступеня руйнування органічних речовин на 20,6 %. Для об'єкту 2 ступінь руйнування органічних речовин збільшується в середньому на 9 % при дії уз кавітації і повітря, та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1. При дії уз кавітації та кисню досягнуто збільшення ступеня руйнування органічних речовин на 36,34 % і при дії уз кавітації та азоту - на 46,45 %. Одержані результати свідчать про те, що саме при сумісній дії уз кавітації та азоту, утворюється найбільша кількість реакційно – здатних радикалів, які і окиснюють наявні у стічних водах органічні речовини. Для об'єкту 3 одержано наближені результати при дії уз кавітації з азотом, та з сумішшю газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1, збільшення ступеня руйнування органічних речовин в середньому на 27%. Найкращого результату досягнуто при дії уз кавітації та кисню, збільшення ступеня руйнування органічних речовин на 31 %. Такі результати можуть свідчити про доцільність барботування саме кисню для руйнування органічних забруднень, які містяться у стічних водах об'єкту 3.

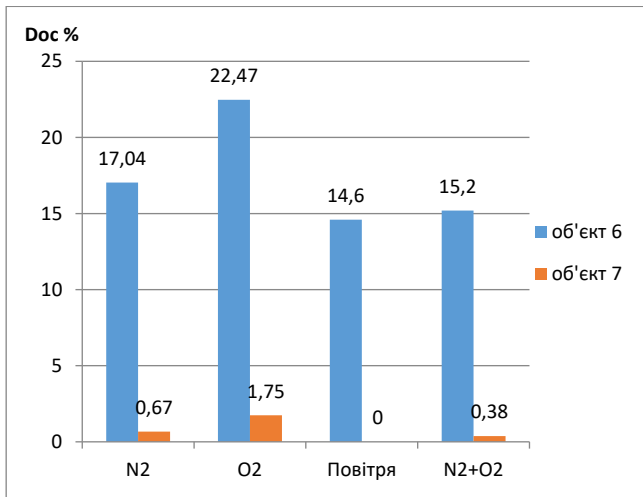


Рис.3.31. Порівняльна характеристика ступенів руйнування органічних речовин від часу для об'єкту 6 та об'єкту 7 в присутності газів різної природи

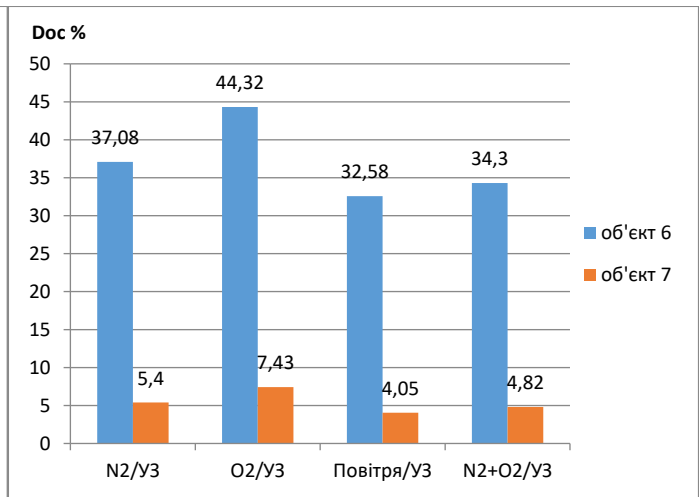


Рис.3.32. Порівняльна характеристика ступенів руйнування органічних речовин від часу для об'єкту 6 та об'єкту 7 при сумісній дії УЗ та газів різної природи

Барботуванням самих лише газів, вдалося досягнути максимального ступеня руйнування органічних речовин для бутанолу лише 1,75 %, тоді як для етанолу – 22,47 %. При сумісній дії газу та уз кавітації максимальний ступінь руйнування органічних речовин для бутанолу становить 7,43 %, а для етанолу – 44,32 %. Вищезгадані результати одержано в атмосфері кисню, що свідчить про його найкращу очисну дію серед досліджуваних газів, саме для цього роду забруднюючих речовин. Можна стверджувати, що при таких умовах проведення процесу, окиснення домішок бутанолу є неефективним і потрібно змінювати робочі умови. Щодо етанолу, то ступінь руйнування органічних речовин, одержаний при сумісній дії уз кавітації та кисню, є достатньо високим, 44,32 %, щоб застосовувати уз очищення, як один з етапів промислового водоочищення.

На рис.3.33 та рис.3.34 наведено порівняння ступенів руйнування органічних речовин при дії самих лише досліджуваних газів та при їх сумісній дії з уз кавітацією на циклогексанон та циклогексанол, які містяться у стічних водах. Для обидвох досліджуваних об'єктів, спостерігаємо наближені результати як при дії самих лише газів, середній ступінь руйнування органічних речовин становить 9,7 %, так і при сумісній дії уз кавітації з барботованими газами, середній ступінь руйнування органічних речовин становить 18,8 %.

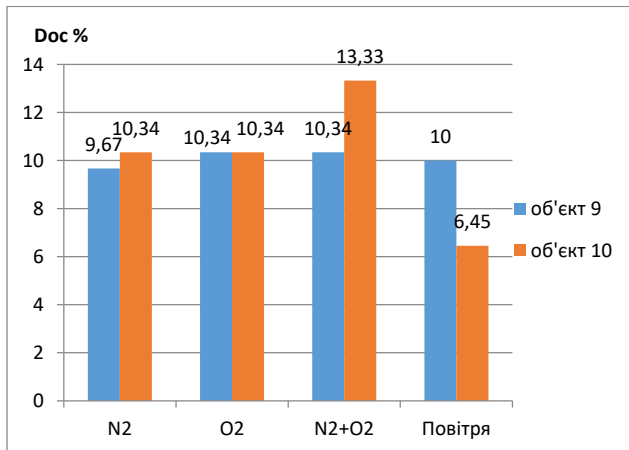


Рис.3.33. Порівняльна характеристика ступенів руйнування органічних речовин від часу для об'єкту 9 та об'єкту 10 в присутності газів різної природи

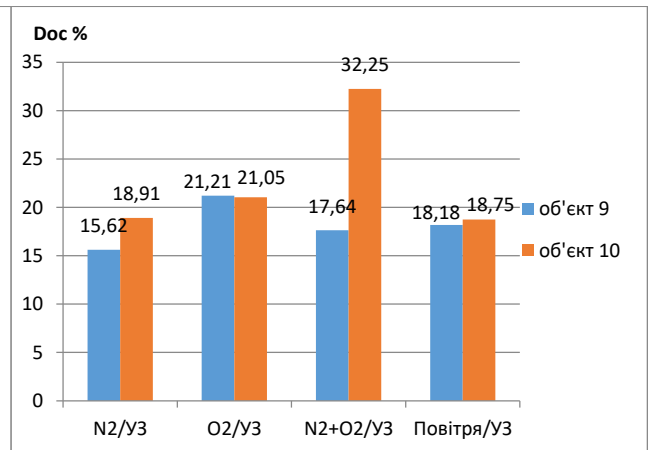


Рис.3.34. Порівняльна характеристика ступенів руйнування органічних речовин від часу для об'єкту 9 та об'єкту 10 при сумісній дії УЗ та газів різної природи

Такі результати ще раз підтверджують залежність між будовою речовини та ефективністю дії на неї уз випромінювання. Обидві досліджувані речовини є циклічними сполуками та мають у своєму складі однакову кількість С-С зв'язків. Відмінним є наявність подвійного С=О зв'язку та ОН – групи. Найкращих результатів досягнуто при дії суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 та їх сумісної дії з уз кавітацією, ступені руйнування органічних речовин відповідно становлять 13,33 % та 32,25 %, що підтверджує те, що спирт легше піддається окисненню, ніж кетон.

3.5. Дослідження кінетики процесу очищення стічних вод різного походження

Визначення порядку реакції

На рис.34. і рис.35. зображено спрямлення кривих в напівлогарифмічних координатах для суміші 1, що свідчить про те, що процес очищення стічних вод від органічних забруднень при барботуванні самих газів та при сумісній дії УЗ з газами, належить до кінетичного рівняння першого порядку.

Для решти досліджуваних сумішей одержано аналогічні результати спрямлення кривих в напівлогарифмічних координатах. Тому, доцільно було навести коефіцієнти апроксимації для всіх сумішей, таблиця 3.1 і таблиця 3.2.

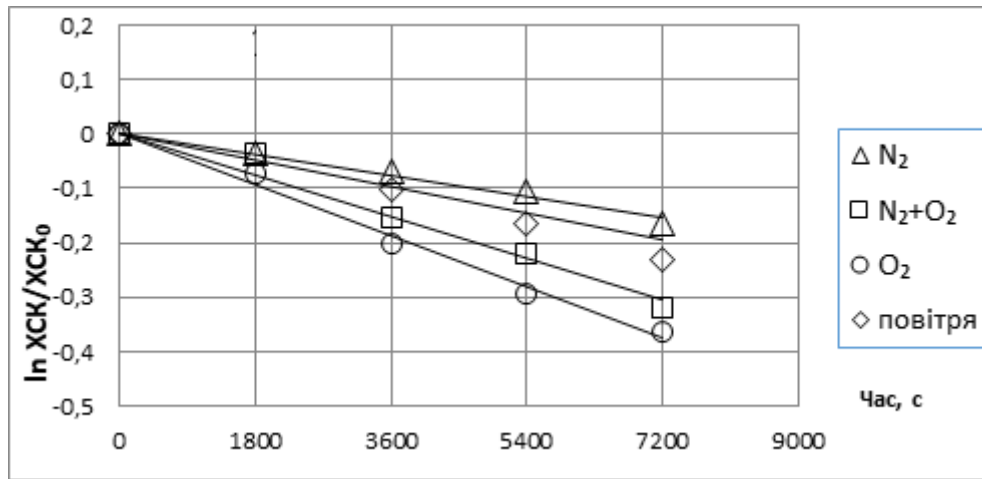


Рис.3.35. Напівлогарифмічна залежність відношення $X_{СК}/X_{СК_0}$ від часу при різних умовах процесу для об'єкту 1

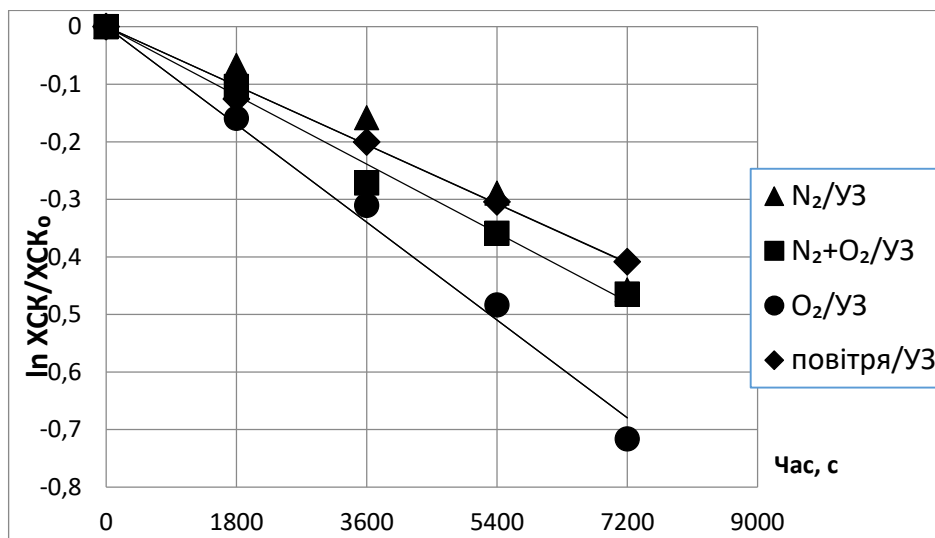


Рис.3.36. Напівлогарифмічна залежність відношення $X_{СК}/X_{СК_0}$ від часу в присутності ультразвуку при різних умовах процесу для об'єкту 1

Таблиця 3.1.

Коефіцієнти апроксимації при барботуванні досліджуваних газів

Умови проведення процесу	R^2									
	об'єкт 1	об'єкт 2	об'єкт 3	об'єкт 4	об'єкт 5	об'єкт 6	об'єкт 7	об'єкт 8	об'єкт 9	об'єкт 10
N ₂	0,95	0,66	0,77	0,97	0,88	0,89	0,86	0,72	0,88	0,7
O ₂	0,99	0,8	0,74	0,98	0,88	0,89	0,69	0,85	0,93	0,93
N ₂ +O ₂	0,97	0,91	0,68	0,97	0,87	0,91	0,89	0,85	0,66	0,83
Повітря	0,7	0,89	0,7	-	0,66	0,94	0	0,71	0,67	0,69

Таблиця 3.2.

Коефіцієнти апроксимації при сумісній дії УЗ та досліджуваних газів

Умови проведення процесу	R ²									
	об'єкт 1	об'єкт 2	об'єкт 3	об'єкт 4	об'єкт 5	об'єкт 6	об'єкт 7	об'єкт 8	об'єкт 9	об'єкт 10
N ₂	0,98	0,8	0,74	0,97	0,93	0,82	0,94	0,69	0,80	0,9
O ₂	0,99	0,79	0,7	0,99	0,86	0,98	0,97	0,94	0,88	0,8
N ₂ +O ₂	0,98	0,85	0,84	0,97	0,89	0,84	0,82	0,89	0,82	0,82
Повітря	0,99	0,82	0,79	-	0,92	0,92	0,76	0,69	0,96	0,91

Визначення ефективних констант швидкості руйнування органічних речовин

Таблиця 3.3.

Ефективні константи швидкості процесу очищення стічних вод

ВП «Львівський жиркомбінат»

Умови проведення процесу	k*10 ⁴ , с ⁻¹ об'єкт 1		k*10 ⁴ , с ⁻¹ об'єкт 2		k*10 ⁴ , с ⁻¹ об'єкт 3	
	без УЗ	з УЗ	без УЗ	з УЗ	без УЗ	з УЗ
	N ₂	0,2	0,6	0	1,0	0,2
O ₂	0,5	0,9	0,2	1,2	0,6	1,5
N ₂ +O ₂	0,4	0,7	0,65	0,8	0,1	0,74
Пов.	0,3	0,6	0,6	0,9	0,66	0,8

Таблиця 3.4.

Ефективні константи швидкості процесу очищення стічних вод з підвищеним вмістом домішок етанолу (6) та бутанолу (7)

Умови проведення процесу	$k \cdot 10^4, c^{-1}$ об'єкт 6		$k \cdot 10^4, c^{-1}$ об'єкт 7	
	без УЗ	з УЗ	без УЗ	з УЗ
N ₂	0,3	0,8	0,02	0,08
O ₂	0,35	0,9	0,03	0,1
N ₂ +O ₂	0,24	0,67	0,005	0,059
Повітря	0,2	0,6	0	0,05

Таблиця 3.5.

Ефективні константи швидкості процесу очищення стічних вод з підвищеним вмістом домішок циклогексанону (9) та циклогексанолу (10)

Умови проведення процесу	$k \cdot 10^4, c^{-1}$ об'єкт 9		$k \cdot 10^4, c^{-1}$ об'єкт 10	
	без УЗ	з УЗ	без УЗ	з УЗ
N ₂	0,14	0,22	0,16	0,28
O ₂	0,14	0,33	0,15	0,36
N ₂ +O ₂	0,17	0,25	0,07	0,42
повітря	0,16	0,3	0,2	0,3

Таблиця 3.6.

Ефективні константи швидкості процесу очищення стічних вод з підвищеним вмістом домішок біциліну (8), стічних вод пивоварні (4) та стічних вод львівських очисних споруд (5)

Умови проведення процесу	$k \cdot 10^4, c^{-1}$ об'єкт 8		$k \cdot 10^4, c^{-1}$ об'єкт 4		$k \cdot 10^4, c^{-1}$ об'єкт 5	
	без УЗ	з УЗ	без УЗ	з УЗ	без УЗ	з УЗ
N ₂	0,31	1,18	0,2	1,2	0,5	2,2
O ₂	0,34	1,0	0,1	0,5	0,6	1,6
N ₂ +O ₂	0,3	1,06	0,3	0,6	1,5	1,6
Пов.	0,4	0,68	-	-	1,3	2,1

Наведені в таблицях 3-6 ефективні константи швидкості руйнування органічних речовин для усіх десяти досліджуваних об'єктів, підтверджують експериментальні дані, наведені в пунктах 3.1.-3.4.

Експериментально доведено синергізм сумісної дії газу певної природи та уз кавітації при очищенні стічних вод як від органічних, так і від мікробіологічних забруднень. Що наголошує на ефективності сумісного застосування газу певної природи та уз кавітації, в порівнянні з дією самого газу та дією уз кавітації.

В табл. 3.7. наведено ефективність впливу природи газу в кавітаційних умовах на процес очищення стічних вод з різним хімічним складом.

Таблиця 3.7.

Відносні ряди ефективності барботування газів різної природи в зону дії кавітації

Барботований газ	Об'єкт	Відносний ряд
O ₂	1	O ₂ >N ₂ +O ₂ >N ₂ ≥ пов.
	2	O ₂ > N ₂ >пов>N ₂ +O ₂
	3	O ₂ >пов.> N ₂ > N ₂ +O ₂
	6	O ₂ > N ₂ > N ₂ +O ₂ >пов.
	7	O ₂ > N ₂ > N ₂ +O ₂ >пов.
	9	O ₂ >пов.> N ₂ +O ₂ >N ₂
N ₂	4	N ₂ > N ₂ +O ₂ > O ₂
	8	N ₂ > O ₂ >N ₂ +O ₂ > пов
	5	N ₂ >пов.> O ₂ ≥ N ₂ +O ₂
N ₂ +O ₂	10	N ₂ +O ₂ > O ₂ >пов.> N ₂

На основі експериментальних даних, було встановлено, що вибір барботованого газу, який у поєднанні з уз кавітацією призведе до найнижчих кінцевих значень ХСК, залежить не лише від фізичних властивостей газу, але і від складу стічних вод.

Висновки до розділу 3

1. Досліджено ефективність барботування газів певної природи на руйнування органічних сполук у стічних водах різного походження як в умовах кавітації, так і без них.
2. Показано, що при низьких вихідних значеннях ХСК для реальних стічних вод (об'єкт 5), ступінь руйнування органічних речовин знаходиться в діапазоні 28,6 % - 55,6 % при барботуванні самих лише газів. Щодо сумісної дії барботованих газів та уз кавітації на досліджуваний об'єкт, ступінь руйнування органічних речовин становить відповідно - 60,8 % - 80 %, що у 1,5-2 рази прискорює швидкість кавітаційного руйнування органічних сполук.
3. Встановлено, що при найвищих вихідних значеннях ХСК серед реальних стічних вод (об'єкт 4), ступінь руйнування органічних речовин знаходиться в діапазоні 7,5 % - 16,6 %, при дії самих газів. При сумісній дії барботованих газів та уз кавітації на даний об'єкт, ступінь руйнування органічних речовин становить 28,5 % - 57,1%, що у 3,4-3,8 раз підвищує ефективність подачі газу в кавітаційну зону.
4. На основі досліджених кінетичних закономірностей встановлено, що процес руйнування органічних сполук у стічних водах можна описати кінетичним рівнянням першого порядку не залежно від природи барботованого газу та природи (будови) забруднюючих сполук органічного походження. Визначені ефективні константи реакції руйнування органічних речовин та коефіцієнти апроксимації.
5. Доведено вплив природи барботованого газу на кавітаційне руйнування органічних сполук у водних розчинах, що дозволяє збільшити швидкість звукохімічної реакції на 10% - 46% (21%-41% згідно висновків 2 і 3) порівняно із дією самих газів.

РОЗДІЛ 4

ЗНЕЗАРАЖЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД МІКРОБІОЛОГІЧНИХ ЗАБРУДНЕНЬ

Стічні води харчової промисловості та побутові стічні води містять у своєму складі окрім органічних речовин, ще і мікробіологічні забруднення, що ускладнює їх очищення. Тому, паралельно із дослідженням впливу газів та їх сумісної дії на органічні речовини, які присутні у стічних водах, проводилося аналогічні дослідження знезараження води від мікробіологічних забруднень. Важливим фактором є те, що всі експериментальні дослідження ефективності сумісного застосування УЗ – хвиль та барботованих газів, а також вплив досліджуваних газів поодиноці на мікробіологічні забруднення, проводилися на реальних стічних водах.

4.1. Вплив природи досліджуваного газу на руйнування біологічних забруднень у стічних водах різного походження

При вивченні впливу природи барботованого газу на знезараження стічних вод, необхідно враховувати те, що серед досліджуваних груп мікроорганізмів є як облигатні, так і факультативні аероби. Такі мікроорганізми будуть по – різному себе проявляти в атмосфері кожного з досліджуваних газів.

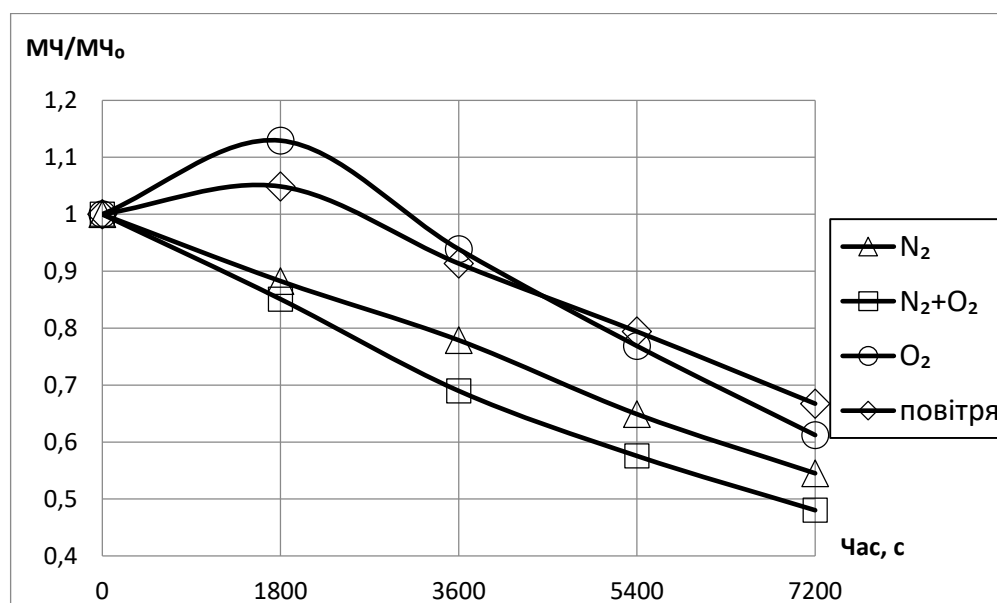


Рис.4.1. Залежність відношення МЧ/МЧ₀, в атмосфері різних газів від часу для об'єкту 1

На рис.4.1., зображено руйнування мікробіологічних забруднень під дією газів різної природи. Найефективнішим виявився вплив суміші газів азоту та кисню у співвідношенні 1:1, спостерігається активний спад кривої впродовж двох годин проведення експерименту. Підтвердженням цього, є зменшення мікробного числа у 2,08 разів від початкового значення. Наближений ефект спостерігаємо при барботуванні азоту в досліджувану воду, мікробне число знизилось у 1,83 рази від початкового значення. Барботування киснем досліджуваної води призводить до суттєвого зростання мікроорганізмів протягом перших 30 хв, з $29,4 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $33,2 \cdot 10^6$ КУО/см³. Проте, протягом наступних 30 хв бачимо спад кривої, що свідчить про зменшення мікробного числа з $33,2 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $27,6 \cdot 10^6$ КУО/см³. В кінцевому результаті, при барботуванні кисню вдалося зменшити МЧ у 1,63 рази. При дії повітря у досліджуваній воді, також збільшується кількість мікроорганізмів. Найбільший приріст спостерігається в перші 30 хв досліджу, мікробне число збільшується з $25,44 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $26,68 \cdot 10^6$ КУО/см³. Проте, протягом наступних 30 хв експерименту бачимо суттєве зменшення з $26,68 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $23,24 \cdot 10^6$ КУО/см³. Під час наступної години видно плавний спад кривої, тобто кількість мікроорганізмів поступово зменшується і в 120 хв проведення досліджу спостерігаємо зменшення МЧ у 1,5 рази.

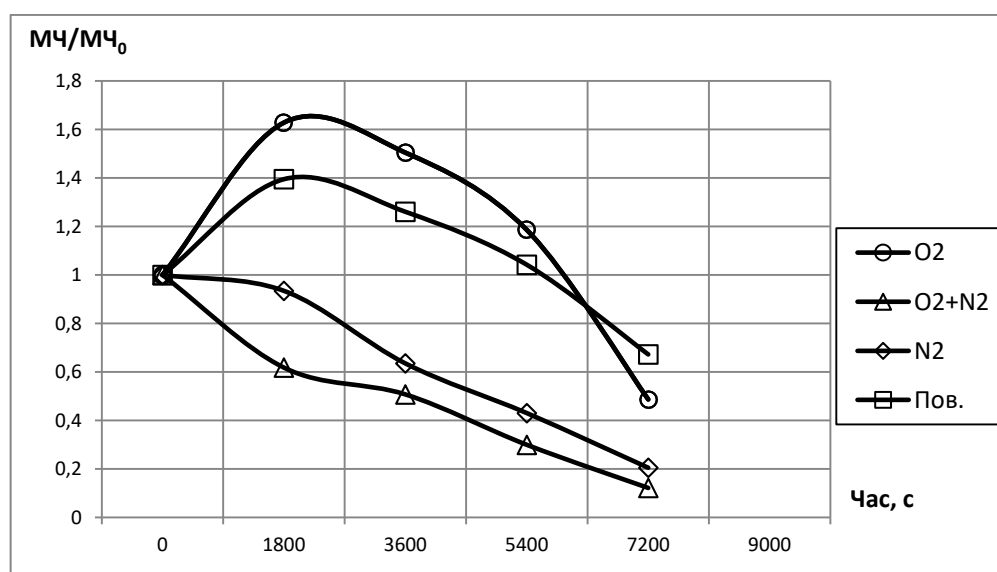


Рис.4.2. Залежність відношення МЧ/МЧ₀ в атмосфері різних газів від часу для об'єкту 2

На рис. 4.2. представлена порівняльна характеристика дії газів для знезараження стічних вод, які утворюються при виробництві кетчупу. При барботуванні у стічні води повітря відбувся приріст мікроорганізмів, таке явище також спостерігалось під час барботування кисню, проте в даному випадку мікробне число зросло (з $119 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $166 \cdot 10^6$ КУО/см³) тобто в 1,3 рази, а за використання кисню (з $113 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $184 \cdot 10^6$ КУО/см³) отже в 1,6 разів. Подача в систему кисню та повітря і наявність у ній аеробів в початковий момент призводить до стрімкого зростання кількості бактеріальних клітин, що зумовлено сприятливими умовами для їх життєдіяльності. Подальше барботування даних газів сприяє перенасиченню системи газами, що спричинює летальні умови для існування мікроорганізмів.

В подальшому проведенні дослідів, кращого знезараження було досягнуто під час барботування киснем, МЧ зменшилось (з $113 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $55 \cdot 10^6$ КУО/см³), а у випадку з повітрям (з $119 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $80 \cdot 10^6$ КУО/см³). З рис. 38. бачимо, що використання суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1, забезпечило нам краще очищення, ніж застосування виключно азоту. Також у цих двох випадках ми не спостерігаємо зростання кількості мікроорганізмів, що також можна вважати позитивним фактором такого знезараження. Барботування суміші азоту і кисню у співвідношенні 1:1 дозволило зменшити МЧ у 8,2 рази, а використання самого азоту у 4,8 рази.

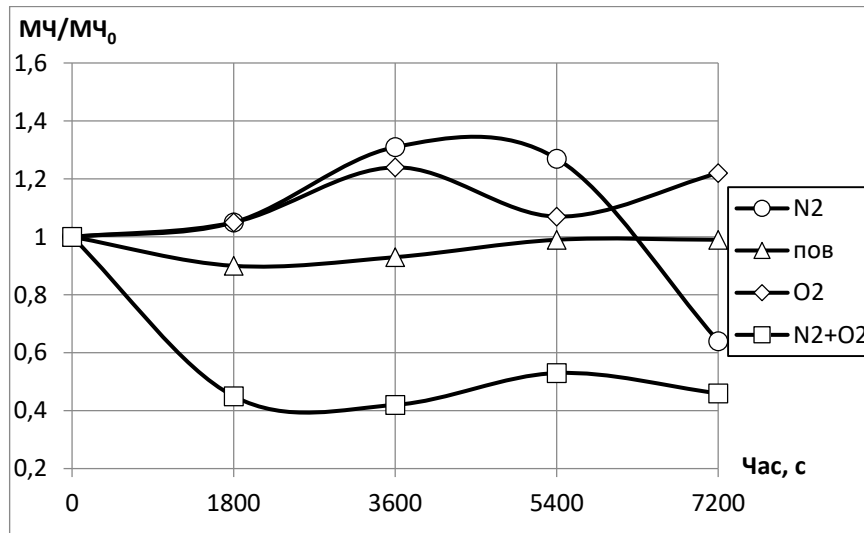


Рис.4.3. Залежність відношення МЧ/МЧ₀ в атмосфері різних газів від часу для об'єкту 3

При дослідженні стічної води на руйнування біологічних забруднень (рис.4.3.), ми одержали дані, які свідчать, що впродовж однієї години барботування азоту і при дії самого кисню досягається однотипний ефект – збільшення МЧ з $2462 \cdot 10^3$ КУО/см³ до $3244 \cdot 10^3$ КУО/см³ і з $2350 \cdot 10^3$ КУО/см³ до $2936 \cdot 10^3$ КУО/см³ відповідно, що відповідає збільшенню в 0,8 рази в обидвох випадках. При барботуванні повітря і суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1, впродовж однієї години, спостерігаємо значно кращі результати - МЧ зменшується з $4080 \cdot 10^3$ КУО/см³ до $2840 \cdot 10^3$ КУО/см³ для повітря і з $6300 \cdot 10^3$ КУО/см³ до $2702 \cdot 10^3$ КУО/см³ для суміші газів, що в 1,4 та 2,3 рази менше, відповідно, від початкового значення. При подальшій обробці води, барботування кисню проявляє найменшу знезаражувальну дію – зменшення до $2890 \cdot 10^3$ КУО/см³. Барботування повітря впродовж наступної години проведення дослідження проявляє наближені результати – зменшення до $2724 \cdot 10^3$ КУО/см³. Дещо кращі результати при барботуванні азоту – зменшення в 1,5 рази, що відповідає кінцевому значенню МЧ - $1596 \cdot 10^3$ КУО/см³. Найкращого результату знезараження води отримано при використанні суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 – зменшення МЧ в 2,1 рази від початкового значення.

У роботі [108] показано, що при барботуванні газів різної природи у стічні води пивоварних виробництв, спостерігаємо незначне зменшення вмісту мікробіологічних забруднень.

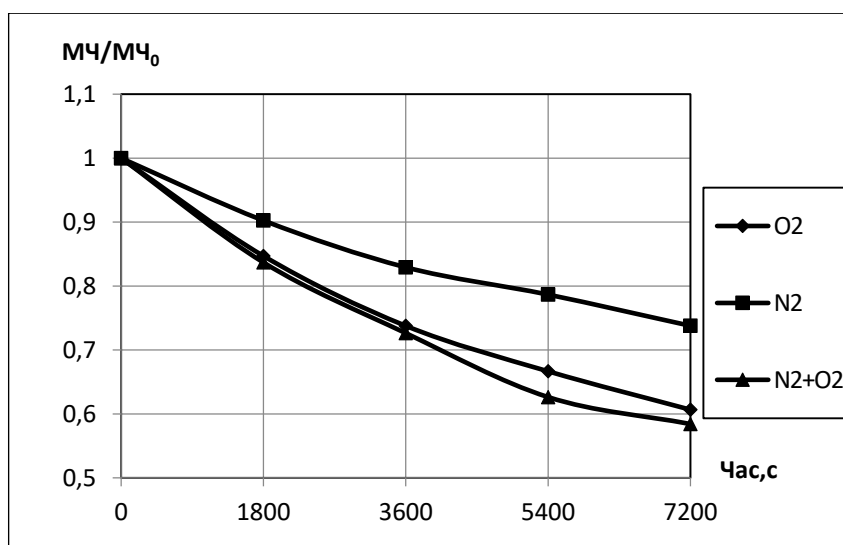


Рис.4.4. Залежність відношення МЧ/МЧ₀ в атмосфері різних газів від часу для об'єкту 4

При дослідженні стічної води пивоварні на руйнування біологічних забруднень (рис.4.4.), ми одержали дані, які свідчать, що впродовж однієї години барботування азоту спостерігаємо зменшення кількості мікроорганізмів з $16,4 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $13,6 \cdot 10^6$ КУО/см³, що відповідає зменшенню в 1,2 рази від початкового значення. При барботуванні кисню і суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1, також впродовж однієї години, спостерігаємо ідентичні результати - МЧ зменшується з $18,3 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $13,5 \cdot 10^6$ КУО/см³ для кисню і з $19 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $13,8 \cdot 10^6$ КУО/см³ для суміші газів, що в 1,35 рази менше від початкового значення. При подальшій обробці води, барботування азоту проявляє найменшу знезаражувальну дію – зменшення до $12,1 \cdot 10^6$ КУО/см³ в 120 хв проведення досліду, що відповідає зменшенню лише в 1,35 разів). Барботування кисню впродовж наступної години проведення досліду сприяє зменшенню МЧ в 1,64 рази. Дещо кращі результати при барботуванні суміші газів – зменшення в 1,72 рази, що відповідає кінцевому значенню МЧ - $11,1 \cdot 10^6$ КУО/см³. [108]

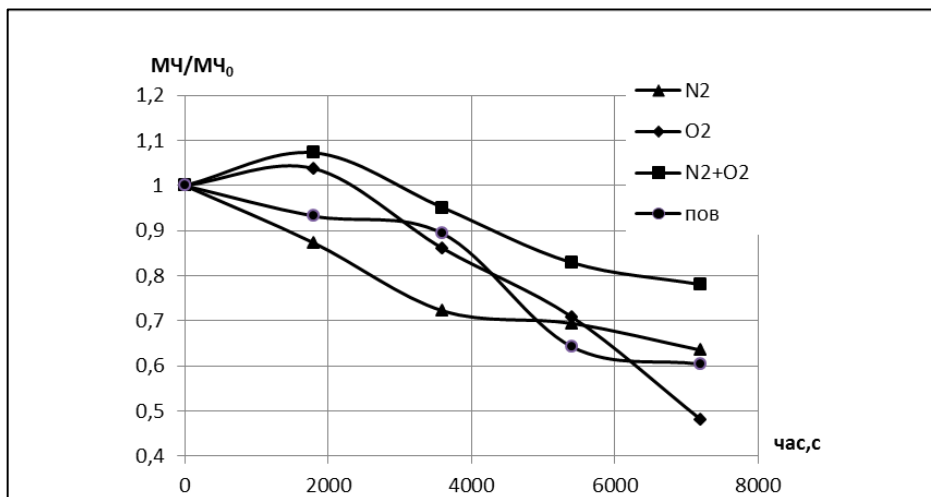


Рис.4.5. Залежність відношення МЧ/МЧ₀ в атмосфері різних газів від часу для об'єкту 5

На рис.4.5. зображено результати впливу газів різної природи на руйнування біологічних забруднень у стічних водах Львівських очисних споруд. Впродовж проведення дослідів найменш ефективним є барботування суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 в реакційне середовище, кінцевий ступінь знезараження води 21,9%. Вплив решти досліджуваних газів, а саме азоту, кисню і повітря, не є настільки чітким, тому його слід дослідити детальніше. В 60 хв. проведення дослідів найбільш ефективним є вплив повітря, зменшення в 1,1 рази від початкового значення; найменш ефективним є вплив азоту, зменшення в 1,3 рази від початкового значення; вплив кисню є посереднім, зменшення в 1,16 рази від початкового значення. Проте, вже в 90 хв. проведення процесу спостерігаємо дещо інші результати. Найбільше зменшення кількості біологічних забруднень при дії повітря, зменшення в 1,5 рази від початкового значення. Результати, одержані при впливі азоту і кисню є практично ідентичними, зменшення в 1,4 рази від початкового значення. В 120 хв. проведення процесу найменшу очисну дію проявляє азот, ступінь знезараження води 36,5 %(зменшення з 2520 КУО/см³ до 1600 КУО/см³). Дещо кращий результат при барботуванні повітря, ступінь знезараження води 39,6 %(зменшення з 414 КУО/см³ до 250 КУО/см³). Найглибшого очищення досягнуто при дії кисню, ступінь знезараження води 51,9 %(зменшення з 790 КУО/см³ до 380 КУО/см³).

Порівнюючи дію усіх досліджуваних газів на кожен об'єкт, спостерігаємо, що для знезараження стічних вод виробництва кетчупу, майонезу, маргарину та стічних вод пивоварні, найбільш доцільно застосовувати суміш газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1, а для стічних вод львівських очисних споруд – барботування кисню.

4.2. Вплив сумісної дії газу та ультразвукової кавітації

Інактивація мікробіологічних забруднень під дією уз - хвиль пов'язана з фізичними, механічними та хімічними ефектами, які виникають при акустичній кавітації. Реакційно-здатні радикали атакують хімічну структуру стінок мікробіологічних забруднень та послаблюють її, що призводить до деструкції клітини. Паралельно відбуваються процеси механічного руйнування клітин під дією хвиль високої частоти.

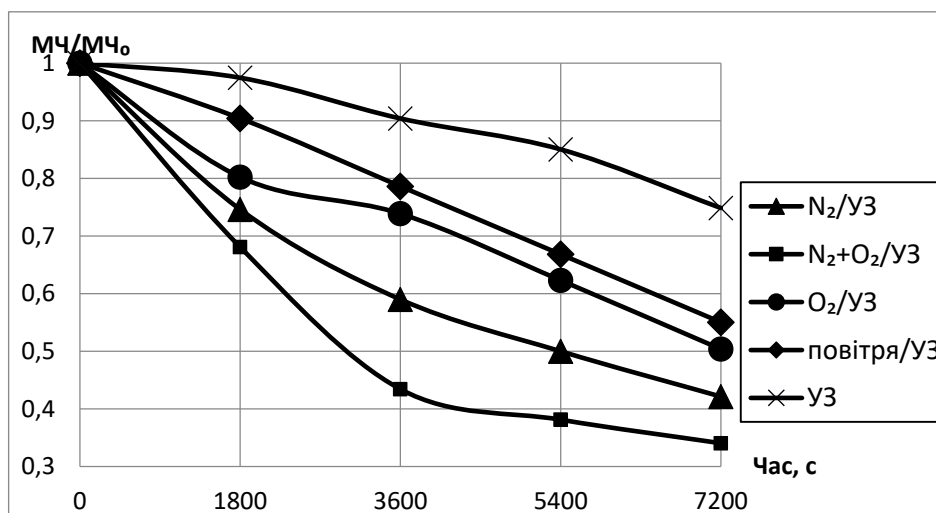


Рис.4.6. Звукохімічна залежність відношення $MЧ/MЧ_0$ в атмосфері різних газів від часу для об'єкту 1

Аналізуючи рис.4.6., можна зробити висновок, що найменш ефективним є вплив УЗ хвиль. При дії азоту з УЗ видно, що кількість мікроорганізмів плавно йде на спад, а МЧ зменшується в 1,8 рази, з $17,8 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $7,5 \cdot 10^6$ КУО/см³. Обробка досліджуваних стічних вод киснем з УЗ дає порівняно кращий результат, при цьому МЧ спадає в 1,98 рази, з $26,8 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $13,5 \cdot 10^6$

КУО/см³. При сумісній дії повітря з УЗ вдалося зменшити значення МЧ з 25,44 *10⁶ КУО/см³ до 14*10⁶ КУО/см³, тобто у 1,8 рази. Найкращого ефекту досягнуто використовуючи суміш газів азоту та кисню у співвідношенні 1:1 з УЗ, протягом першої години кількість мікроорганізмів різко спадає. В 120 хв проведення дослідів, МЧ зменшується у 2,94 рази, з 26,44 *10⁶ КУО/см³ до 9*10⁶ КУО/см³.

Впливу уз-хвиль піддаються дріжджі, а також різного роду бактерії. Вони є різні за формою, розміром, забарвленням за Грамом та типом дихання. Проте, незважаючи на їх відмінності, усі вони зазнають руйнування під дією уз кавітації. Що є важливим фактом при виборі оптимальним методів водоочищення стічних вод від мікробіологічних забруднень.

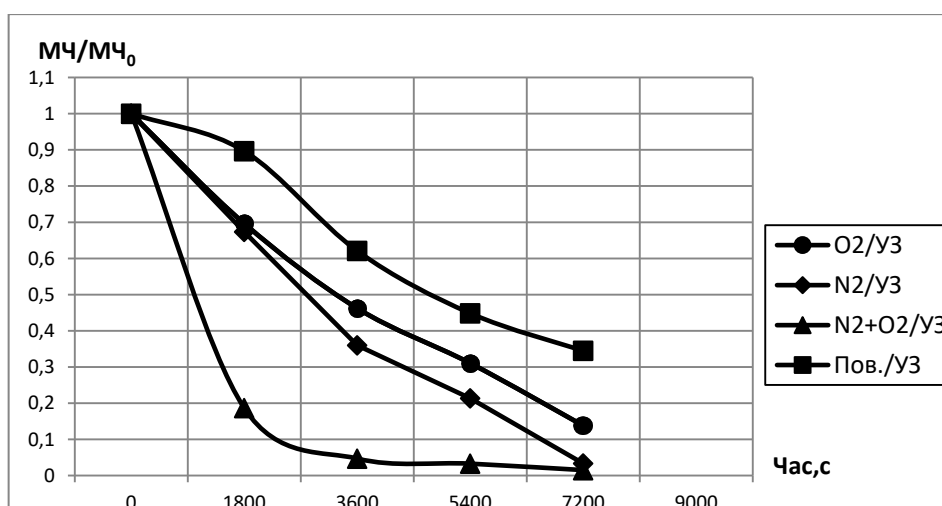


Рис.4.7. Звукохімічна залежність відношення МЧ/МЧ₀ в атмосфері різних газів від часу для об'єкту 2

На рис.4.7., наведено порівняння ефективності застосування УЗ з досліджуваними газами для руйнування біологічних забруднень, які містяться у стічних водах виробництва кетчупу. Найнижчий результат одержано при сумісній дії УЗ з повітрям, зменшення МЧ з 145*10⁶ КУО/см³ до 50*10⁶ КУО/см³, що відповідає зменшенню у 2,9 разів від початкового значення. Вплив сумісної дії УЗ з киснем та УЗ з азотом, впродовж перших 30 хв проведення дослідів є близькими, МЧ зменшилось з 145*10⁶ КУО/см³ до 101*10⁶ КУО/см³ для O₂/УЗ, та з 150*10⁶ КУО/см³ до 101*10⁶ КУО/см³, для N₂/УЗ, що становить відповідно зменшення в 1,43 та 1,48 рази. Але у подальшому ході експерименту,

барботування кисню є менш ефективним, значення МЧ зменшилось з $145 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $20 \cdot 10^6$ КУО/см³, ніж барботування азоту в кавітаційне поле, значення МЧ зменшилося з $150 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $5 \cdot 10^6$ КУО/см³. Проте, найкращий результат одержано при сумісній дії УЗ та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1, значення МЧ знизилось з $1068 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $16 \cdot 10^6$ КУО/см³.

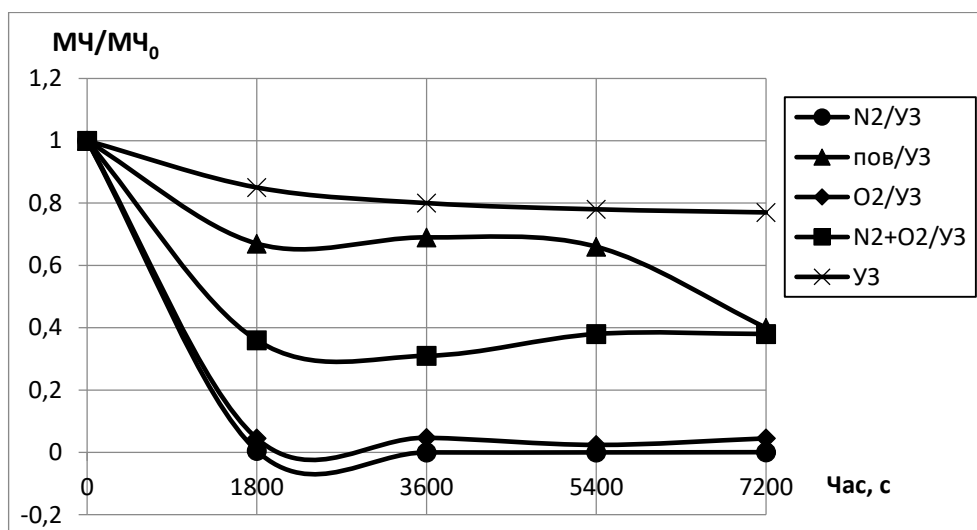


Рис.4.8. Звукохімічна залежність відношення МЧ/МЧ₀ в атмосфері різних газів від часу для об'єкту 3

На рис. 4.8. представлено порівняльну характеристику дії кавітації на процес знезараження води в атмосфері досліджуваних газів. Дія самого УЗ впродовж всього часу проведення дослідження проявляє найменшу очисну дію, зменшення МЧ до $4672 \cdot 10^3$ КУО/см³. Вплив сумісної дії суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 та УЗ та сумісної дії повітря з УЗ впродовж двох годин проведення дослідження відрізнявся, проте в кінці дослідження результати є наближені. Впродовж перших 30 хв. кращого та майже ідентичного ефекту досягнуто при барботуванні азоту та кисню в озвучуваному середовищі. При сумісній дії кисню з УЗ вдалося зменшити значення МЧ з $2014 \cdot 10^3$ КУО/см³ до $92 \cdot 10^3$ КУО/см³. Щодо дії азоту в озвучуваному середовищі, то вдалося досягнути зменшення МЧ з $1357 \cdot 10^3$ КУО/см³ до $7 \cdot 10^3$ КУО/см³ У кінцевому результаті, в 120 хв. проведення дослідження, найвищого бактерицидного

ефекту було досягнуто при спільній дії азоту з УЗ, МЧ становить лише $1 \cdot 10^3$ КУО/см³. Проаналізувавши результати дослідження, можна зробити висновок, що кращого знезаражувального ефекту можна досягнути при дії азоту в озвучуваному середовищі вже протягом перших 30 хв., подальша сумісна дія N₂ та УЗ сприяє майже повному знезараженню води до 96%.

Аналогічно, як для руйнування органічних речовин, так і для руйнування мікробіологічних забруднень, при сумісній дії уз кавітації з газами різної природи, спостерігаємо значне зменшення кількості мікробіологічних забруднень. [108]

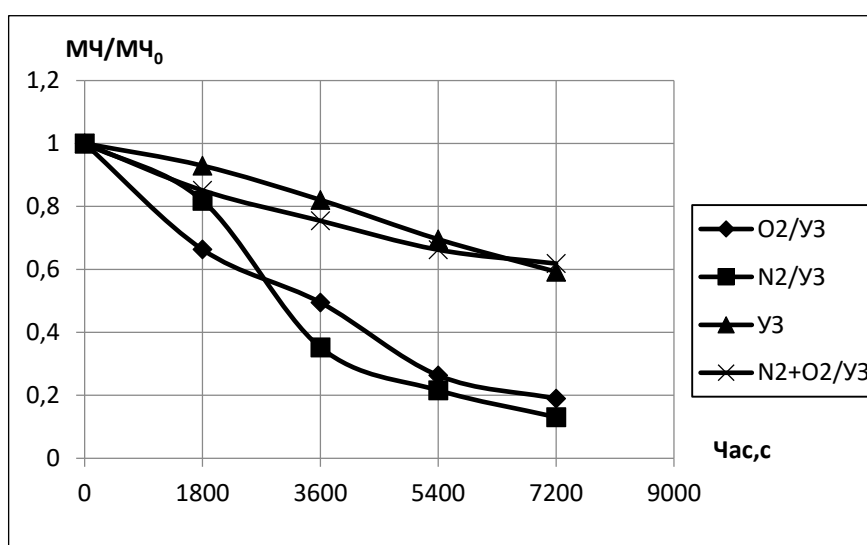


Рис.4.9. Звукохімічна залежність відношення МЧ/МЧ₀ в атмосфері різних газів від часу для об'єкту 4

Порівнюючи одержані результати знезараження стічних вод пивоварні від мікробіологічного забруднення (рис.4.9.), можна зробити висновок, що озвучування води без подачі газу і спільне використання УЗ з сумішшю газів є ідентичними (зменшення в 1,6 разів від початкового значення) і найменш ефективними. Порівнюючи вплив сумісної дії УЗ з азотом та УЗ з киснем, можна зробити висновок, що впродовж перших 30 хв кращого ефекту досягнуто при барботуванні кисню в озвучуване середовище, зменшення значення МЧ з $19 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $12,6 \cdot 10^6$ КУО/см³, тоді як при барботуванні азоту в озвучуване середовище зменшення значення МЧ з $17,6 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $14,4 \cdot 10^6$ КУО/см³.

З 60 хв спостерігаємо кардинально інші результати – при дії кисню зменшення в 2 рази, до $9,4 \cdot 10^6$ КУО/см³, а при дії азоту в 2,8 разів, до $6,2 \cdot 10^6$ КУО/см³. Через 30 хв, азот проявляє вищу знезаражувальну дію, зменшення в 4,6 разів, ніж кисень, зменшення в 3,8 рази, в УЗ умовах. У кінцевому результаті, в 120 хв дослідження, найвищого очисного ефекту було досягнуто при спільній дії азоту з УЗ, МЧ - $2,3 \cdot 10^6$ КУО/см³, що в 7,6 разів менше від початкового значення. Барботування кисню в кавітаційних умовах є менш ефективним, оскільки кінцеве значення МЧ становить $3,6 \cdot 10^6$ КУО/см³, що відповідає зменшенню в 5,2 рази.

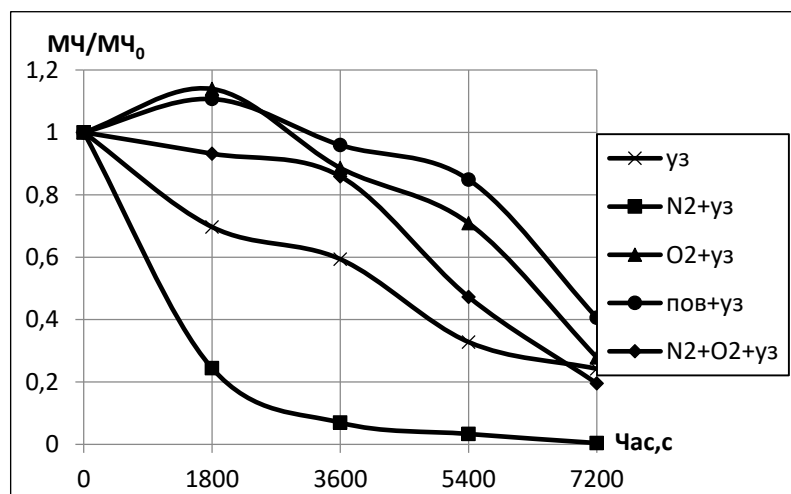


Рис.4.10. Звукохімічна залежність відношення МЧ/МЧ₀ в атмосфері різних газів від часу для об'єкту 5

При дослідженні впливу газів різної природи в УЗ середовищі на руйнування біологічних забруднень у стічних водах Львівських очисних споруд рис.4.10., встановлено, що при барботуванні в кавітаційних умовах кисню та повітря спостерігається незначне зростання МЧ впродовж перших 30 хвилин обробки, що обумовлено наявністю аеробних умов, що є сприятливими для життєдіяльності мікроорганізмів та розбиванням їх на дрібні агломерати під дією уз хвиль. Однак, подальша сумісна дія уз та даних газів сприяє стрімкому зменшенню МЧ і відповідно, руйнуванню мікроорганізмів, що є бажаним для даної системи. Впродовж першої години проведення дослідів, ідентичні значення спостерігаються при подачі кисню і суміші газів азоту і кисню у

співвідношенні 1:1 в кавітаційне середовище, зменшення приблизно в 1,1 рази від початкового значення. В 90 хв. проведення процесу, одержані результати вже не є настільки подібними, при барботуванні кисню зменшення в 1,4 рази від початкового значення, при барботуванні суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 зменшення кількості біологічних забруднень в 2,1 рази від початкового значення. При подачі повітря в кавітаційне середовище, результат нижчий, зменшення в 1,17 рази від початкового значення. В 120 хв. проведення досліду, найнижчий очисний ефект одержано при сумісній дії повітря з УЗ, зменшення значення МЧ з 542 КУО/см³ до 220 КУО/см³. При сумісній дії кисню з УЗ і суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 з УЗ одержали посередні результати, зменшення значення МЧ з 790 КУО/см³ до 380 КУО/см³ та зменшення значення МЧ з 440 КУО/см³ до 86 КУО/см³ відповідно. При дії самого УЗ, досягнуто зменшення значення МЧ з 1280 КУО/см³ до 310 КУО/см³, що є посереднім результатом. При сумісній дії азоту з УЗ спостерігаємо зменшення кількості біологічних забруднень впродовж всього процесу проведення досліду. Проте, найбільш видимий ефект спостерігається в 30 хв проведення досліду, зменшення в 4,1 рази від початкового значення. Впродовж наступних 1,5 год. проведення досліду, очисна дія покращується, але не так різко. В 120 хв. спостерігаємо зменшення значення МЧ 1376 КУО/см³ до 310 КУО/см³, що є найкращим результатом.

Окрім дослідження впливу природи барботованого газу та його сумісної дії з уз на бактерії роду *Micrococcus*, *Pseudomonas* та *Sarcina*, проводилося дослідження знезараження модельних розчинів від патогенних МО, а саме *E.Coli*. Експерименти проводилися в умовах барботування найбільш ефективного газу – азоту.

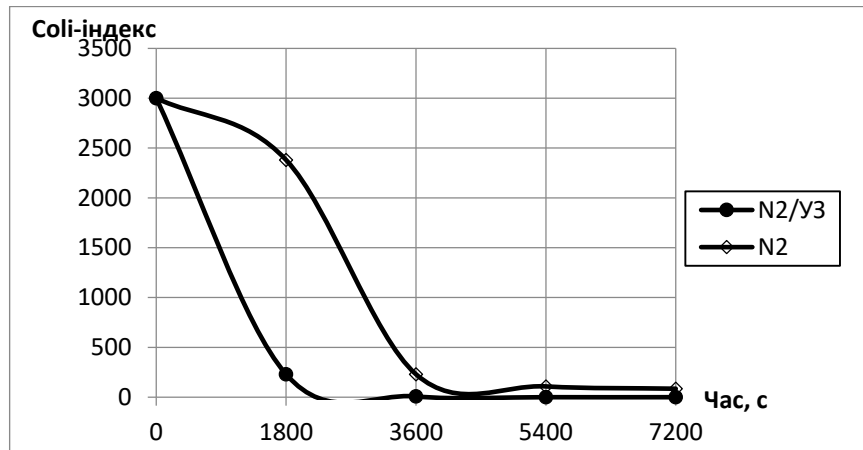


Рис.4.11. Залежність Coli-індексу від часу в умовах барботування азоту та його спільної дії з ультразвуковою кавітацією

Як видно з рис.4.11. при сумісній дії азоту з уз, colі-індекс зменшується впродовж перших 60 хв у 375 раз відносно початкового значення, тоді як при барботуванні самого газу – лише в 13 разів. Вже в 90 хв проведення експерименту, при сумісній дії азоту та уз, досягнуто повного знезараження води від патогенних МО кишкової групи. Барботування самого азоту проявило значно нижчу очисну дію. Впродовж 30 хв проведення експерименту спостерігаємо зменшення кількості МО в 1,3 рази від початкового значення; впродовж 60 хв проведення експерименту – у 13 разів від початкового значення; впродовж 90 хв проведення експерименту - у 27,7 разів від початкового значення; у 120 хв проведення експерименту досягнуто зменшення кількості кишкової палички у 33,3 рази від початкового значення. Проте, кількість патогенних МО все ще перевищує допустимий рівень. При такому високому вихідному значенні colі-індексу, сумісна дія азоту та уз кавітації сприяє одержанню позитивних результатів та стрімкому зменшенню colі-індексу впродовж перших 30 хв і відповідно, можливості кавітаційної обробки стічних вод з метою досягнення ГДК та скиданню їх в природні водойми.

Аналізуючи результати, одержані при дослідженні впливу сумісної дії газів різної природи та УЗ на стічні води різного походження, спостерігаємо дещо інші результати, ніж при дії самих лише газів. Стічні води виробництва маргарину найбільш доцільно очищати за допомогою сумісної дії УЗ та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1. Для стічних вод виробництва кетчупу

ефективною буде як сумісна дія УЗ та кисню, так і сумісна дія УЗ та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1. Біологічні забруднення, які містяться у стічних водах виробництва майонезу, стічних водах пивоварні та львівських очисних споруд, найкраще піддаються руйнуванню при впливі сумісної дії УЗ та азоту.

Одними із параметрів, від яких залежить ефективність дії УЗ-хвиль на мікроорганізми є різний якісний склад стічних вод та морфологічні властивості досліджуваних МО. Більші за розміром клітини, легше піддаються руйнуванню при сумісній дії уз-хвиль та газу.

4.3. Порівняння впливу досліджуваних газів на різні об'єкти

Для визначення ефективності застосування кожного з барботованих газів та його сумісну дію з уз-хвилями на досліджувані об'єкти, було проведено розрахунок ступеня знезараження води від мікробіологічних забруднень. Результати наведені для 120-ої хв проведення експерименту.

На рис. 4.12. наведено порівняння впливу азоту та сумісної дії УЗ з азотом на досліджувані об'єкти. Найнижчий результат як при дії самого азоту, так і при сумісній його дії з УЗ одержано для руйнування біологічних забруднень, які містяться у стічних водах виробництва маргарину, ступені знезараження води відповідно становлять 15% та 24,4%. Значно кращого результату досягнуто для руйнування біологічних речовин, які містяться у стічних водах пивоварні, ступінь знезараження води при барботуванні азоту 26,22%, тоді як при сумісній його дії з УЗ 86,93%.

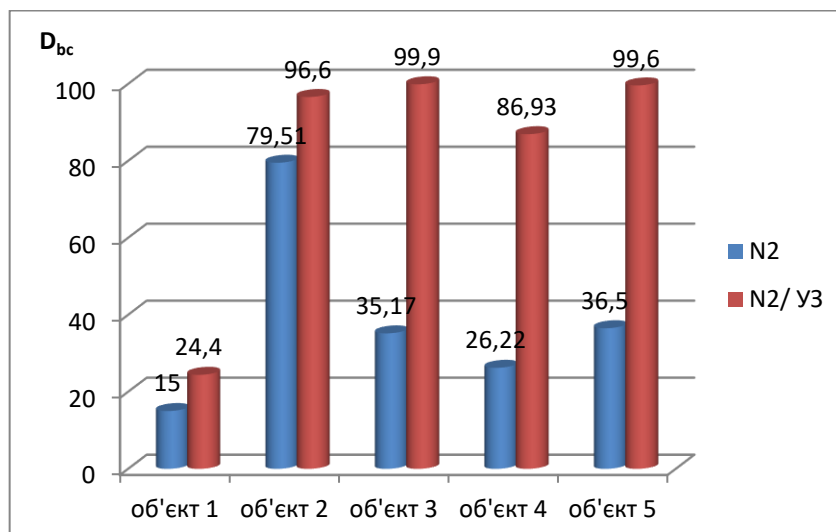


Рис.4.12. Ступені знезараження стічних вод при дії азоту та при сумісній дії УЗ з азотом в 7200 с для різних об'єктів

Наближені результати при барботуванні азоту одержано для стічних вод виробництва майонезу, ступінь знезараження води 35,17% та стічних вод львівських очисних споруд, ступінь знезараження води 36,5%. Аналогічно, наближені результати одержано для цих двох об'єктів і при сумісній дії азоту з УЗ. Ступені знезараження води відповідно становлять 99,9%, для об'єкту 3, та 99,6%, для об'єкту 5. Найвищого результату при барботуванні самого азоту одержано при руйнуванні біологічних забруднень, які містяться у стічних водах виробництва кетчупу, ступінь знезараження води 79,51%. При сумісній дії УЗ з азотом для об'єкту 2, ступінь знезараження води становить 96,6%.

Досліджуючи вплив кисню, рис.4.13., на руйнування біологічних забруднень, найнижчого результату досягнуто для біологічних речовин, які містяться у стічних водах виробництва майонезу, ступінь знезараження води 22,97%. Посередні результати ступенів знезараження води одержано для стічних вод виробництва маргарину (30,6%) та стічних вод пивоварні (39,34%). Близькі результати одержано для руйнування біологічних домішок у стічних водах виробництва кетчупу та стічних водах львівських очисних споруд. Ступені руйнування органічних речовин відповідно становлять 51,33% та 51,9%.

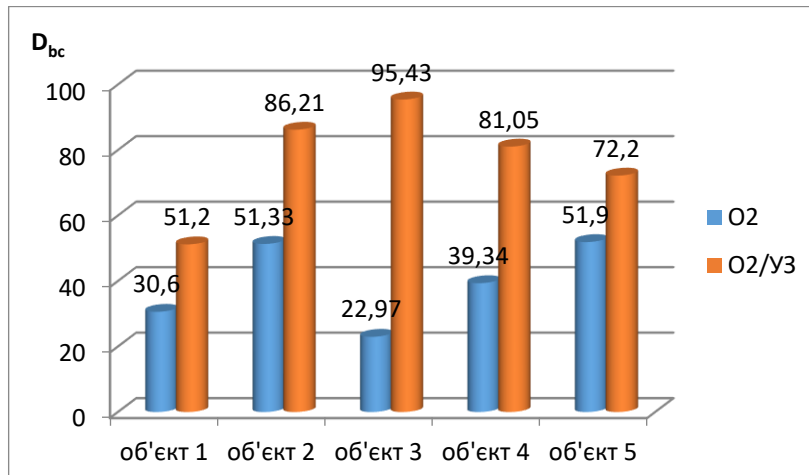


Рис.4.13. Ступені знезараження води при дії кисню та при сумісній дії УЗ з киснем в 7200 с для різних об'єктів

Досліджуючи сумісну дію УЗ з киснем спостерігаємо дещо іншу тенденцію. Найменш ефективною сумісна дія УЗ з киснем є для стічних вод виробництва майонезу, ступінь знезараження води 51,2%. Значно кращий результат одержано при руйнуванні біологічних речовин, які містяться у стічних водах львівських очисних споруд, ступінь знезараження води 72,2%. Посередні результати одержано для стічних вод пивоварні, ступінь знезараження води 81,05% та стічних вод виробництва кетчупу, ступінь знезараження води 86,21%. Найкращого результату досягнуто для очищення стічних вод виробництва майонезу, ступінь знезараження води 95,43%.

На рис.4.14. наведено порівняння впливу суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 та їх сумісну дію з УЗ на досліджувані об'єкти. Найнижчого результату при барботуванні суміші газів, ступінь знезараження води 22%, проте, одного з найвищих результатів при сумісній дії УЗ та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1, ступінь знезараження води 80,5%, одержано при руйнуванні біологічних забруднень, які містяться у стічних водах львівських очисних споруд.

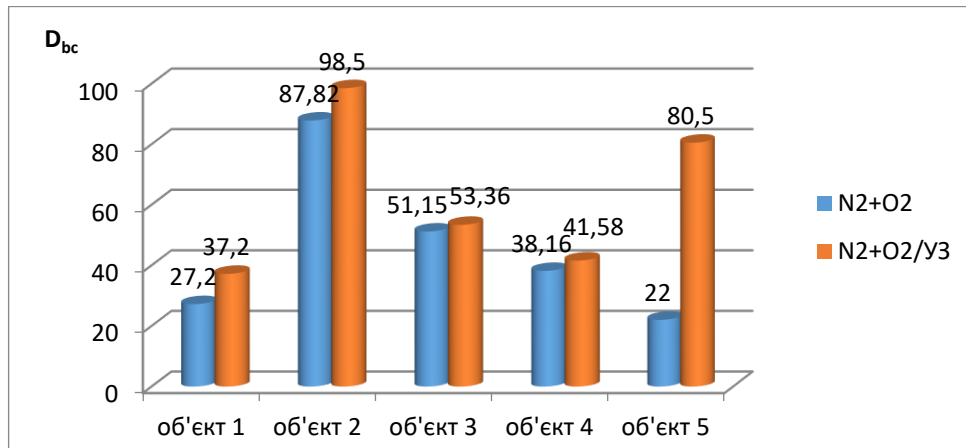


Рис.4.14. Ступені знезараження води при дії суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 та при сумісній дії УЗ і суміші газів азоту та кисню у співвідношенні 1:1 в 7200 с для різних об'єктів

При знезараженні стічних вод виробництва маргарину від біологічних забруднень, барботуючи лише суміш газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 вдалося досягти ступеня знезараження води 27,2%, тоді як при сумісній дії УЗ та суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1, ступінь знезараження води становить 37,2%. Посередні результати як при дії самої лише суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1, так і при сумісній її дії з УЗ, одержано для стічних вод пивоварні. Ступені знезараження води відповідно становлять 38,16% та 41,58%. Та для стічних вод виробництва майонезу, ступені знезараження води відповідно становлять 51,15% та 53,36%. Найкращого результату досягнуто при руйнуванні біологічних забруднень, які містяться у стічних водах виробництва кетчупу. Ступінь знезараження води при барботуванні суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 становить 87,82%, а при сумісній дії суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 ступінь знезараження становить 98,5%.

Порівнюючи ефективність застосування повітря, рис.4.15., для очищення стічних вод різного походження від біологічних забруднень, встановлено, що найнижчий результат одержано для біологічних забруднень, які містяться у стічних водах виробництва майонезу, ступінь знезараження води 9,41%.

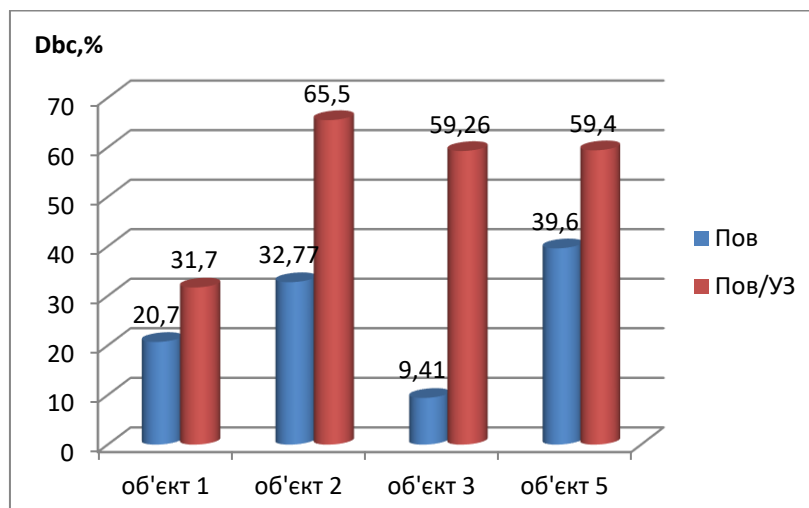


Рис.4.15. Ступені знезараження води при дії повітря та при сумісній дії УЗ з повітрям в 7200 с для різних об'єктів

Вищого результату досягнуто при барботуванні повітря через стічні води виробництва маргарину, ступінь знезараження води становить 20,7%. Наближені результати одержано при руйнуванні біологічних забруднень, які містяться у стічних водах виробництва кетчупу, ступінь знезараження води 32,77% та стічних вод львівських очисних споруд, ступінь знезараження води 39,6%, що є найвищим результатом при дії самого лише повітря. При сумісній дії УЗ та повітря, найнижчий результат одержано при руйнуванні біологічних забруднень, які містяться у стічних водах виробництва маргарину, ступінь знезараження води 31,7%. Практично ідентичні результати одержано для об'єкту 3, ступінь знезараження води 59,26% та об'єкту 5, ступінь знезараження води 59,4%. Найкращого очищення від біологічних забруднень досягнуто для стічних вод виробництва кетчупу, ступінь знезараження води 65,5%.

4.4. Дослідження кінетики процесу очищення стічних вод різного походження

Визначення порядку реакції

На рис.4.16. і рис.4.17. зображено спрямлення кривих в напівлогарифмічних координатах для суміші 1, що свідчить про те, що процес очищення стічних вод від органічних забруднень при барботуванні самих газів та при сумісній дії УЗ з газами, належить до кінетичного рівняння першого

порядку. Для решти досліджуваних сумішей одержано аналогічні результати спрямлення кривих в напівлогарифмічних координатах. Тому, доцільно було навести коефіцієнти апроксимації для всіх сумішей, таблиця 7.

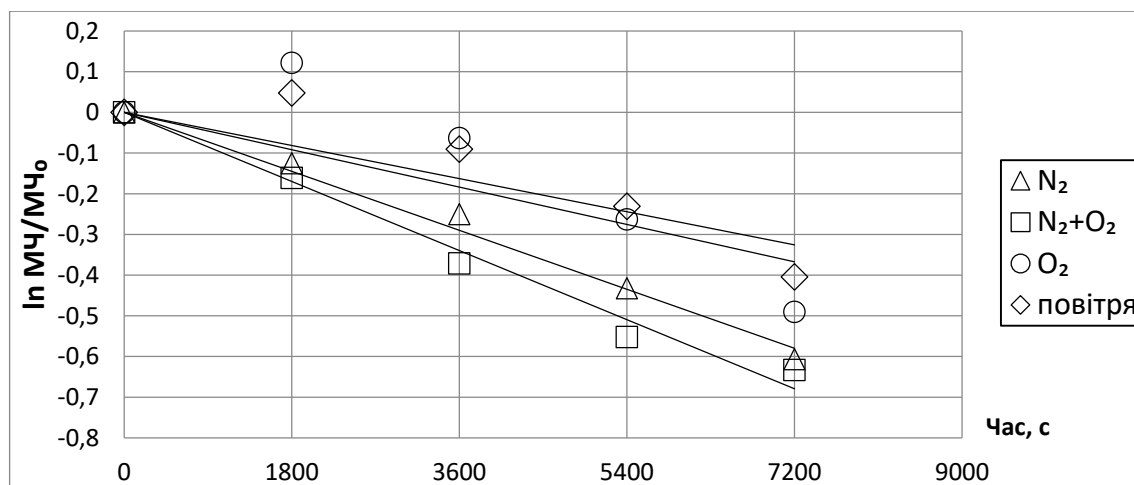


Рис.4.16. Напівлогарифмічна залежність відношення $MЧ/MЧ_0$ від часу при різних умовах процесу для об'єкту 1

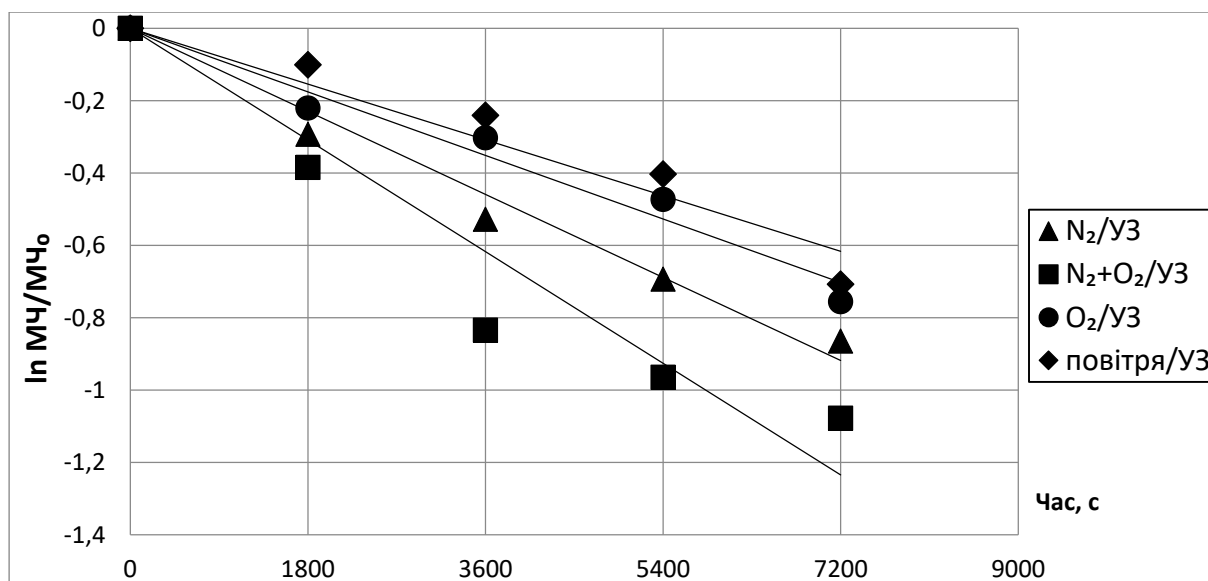


Рис.4.17. Напівлогарифмічна залежність відношення $ХСК/ХСК_0$ від часу в присутності ультразвуку при різних умовах процесу для об'єкту 1

Таблиця 4.1.

Коефіцієнти апроксимації при різних умовах проведення досліду для об'єкту 1, об'єкту 2, об'єкту 3, об'єкту 4 та об'єкту 5

Умови проведення процесу	R^2									
	об'єкт 1		об'єкт 2		об'єкт 3		об'єкт 4		об'єкт 5	
	Без УЗ	З УЗ	Без УЗ	З УЗ	Без УЗ	З УЗ	Без УЗ	З УЗ	Без УЗ	З УЗ
N ₂	0,97	0,98	0,91	0,88	-	0,17	0,97	0,97	0,94	0,98
O ₂	0,67	0,96	0,32	0,88	-	0,53	0,97	0,96	0,78	0,62
N ₂ +O ₂	0,91	0,98	0,9	0,66	0,61	0,4	0,97	0,97	0,7	0,75
Повітря	0,79	0,93	0,37	0,87	-	0,8	-	-	0,87	0,64
УЗ	-	0,97	-	0,75	-	0,8	-	0,95	-	0,97

Таблиця 4.2.

Ефективні константи швидкості процесу очищення стічних вод від мікробіологічних забруднень при різних умовах проведення досліду для об'єкту 1, об'єкту 2, об'єкту 3, об'єкту 4 та об'єкту 5

Умови проведення процесу	$k \cdot 10^4, c^{-1}$									
	об'єкт 1		об'єкт 2		об'єкт 3		об'єкт 4		об'єкт 5	
	Без УЗ	З УЗ	Без УЗ	З УЗ	Без УЗ	З УЗ	Без УЗ	З УЗ	Без УЗ	З УЗ
N ₂	0,85	1,5	2	4	-	5,13	0,4	2,8	0,7	7,2
O ₂	0,54	1,2	0,2	2	-	3,79	0,7	2,3	0,8	1,2
N ₂ +O ₂	0,93	1,5	3	3	1,4	1,05	0,8	0,7	0,3	1,7
Повітря	0,51	0,98	0,1	1	-	1,03	-	-	0,7	0,8
УЗ	-	1,0	-	0,8	-	0,34	-	0,7	-	1,9

Ефективні константи швидкості очищення води від мікробіологічних забруднень, так само як і від органічних забруднень, підтверджують попередні експериментальні результати. А тому, можна зробити висновок, що ефективна константа швидкості руйнування як біологічних, так і органічних забруднень, залежить від природи барботованого газу.

На основі одержаних значень ефективних констант швидкості руйнування мікробіологічних забруднень, було встановлено ряди ефективності барботованих газів. Лідером для усіх п'яти досліджуваних об'єктів є азот. Такий ефект пояснюється тим, що барботування азоту в зону дії кавітації призводить до зниження значення рН, а в кислому середовищі мікроорганізми гинуть ефективніше, що призводить до глибшого знезараження стічної води.

Таблиця 4.3.

Відносні ряди ефективності барботування газів різної природи в зону дії кавітації

Об'єкт	Відносний ряд ефективності
1	$N_2 \geq N_2+O_2 > O_2 > \text{пов}$
2	$N_2 \geq N_2+O_2 > O_2 > \text{пов.}$
3	$N_2 > O_2 > N_2+O_2 > \text{пов}$
4	$N_2 \geq O_2 > N_2+O_2.$
5	$N_2 > N_2+O_2 > \text{пов} > O_2$

Отже, можна стверджувати, що для всіх досліджуваних стічних вод, незалежно від їх походження, для знезараження води від мікробіологічних забруднень, доцільно застосовувати сумісну дію азоту та уз – кавітації.

4.5. Визначення оптимальної температури проведення процесу руйнування органічних та біологічних забруднень

Явище кавітації у рідині визначається двома складовими – швидкістю термічного та звукохімічного ініціювання [111]. З підвищенням температури проведення процесу, підвищується швидкість випаровування рідини і відповідно, підвищується парціальний тиск всередині кавітаційної порожнини, що покращує ефективність кавітаційного руйнування органічних та біологічних

домішок у воді. Внаслідок подальшого підвищення температури, а отже, і підвищення парціального тиску в середині кавітаційної порожнини, затрудняється стадія сплескування кавітаційних бульбашок, що знижує ефект кавітації. Тому, підвищення температури вище певного оптимального значення, є недоцільним. Оскільки явище кавітації переходить в процес термічного руйнування органічних та мікробіологічних забруднень.

Для визначення величини температури, вище якої подавляється кавітація, проведено екстраполяцію кривих до їх перетину(рис. 4.18. - 4.20). Експерименти проводилися для об'єкту 2 та об'єкту 4, де присутні як органічні, так і мікробіологічні забруднення та для об'єкту 8, де присутні лише органічні забруднення.

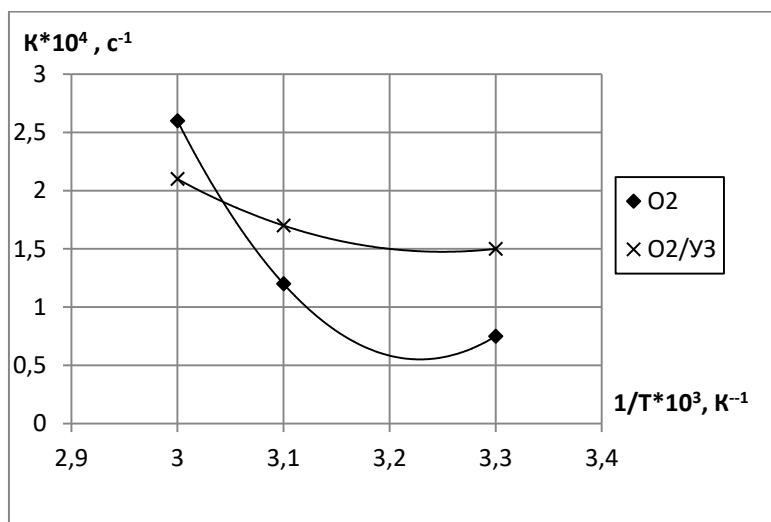


Рис.4.18. Залежність ефективного коефіцієнта швидкості руйнування органічних сполук в атмосфері азоту при різних умовах експерименту для об'єкту 2

Згідно з експериментальними даними, зображеними на рис. 4.18., температура, вище якої проходить вже термічне руйнування органічних речовин, присутніх у досліджуваних стічних водах (об'єкт 2) становить 319+3 К.

Провівши аналіз кривих на рис.4.19. було визначено, що вище 322+3 К при атмосферному тиску, вже проходить процес термічного руйнування органічних забруднень у стічних водах. Тому, підвищення температури вище встановленого значення, є недоцільним.

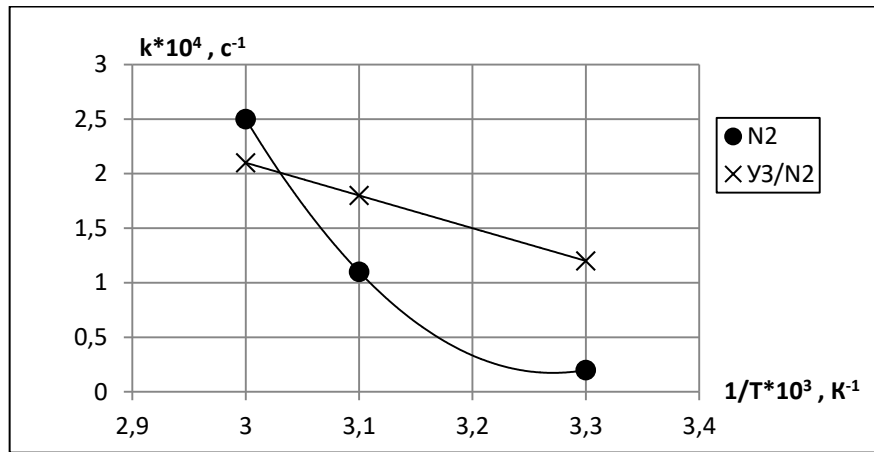


Рис.4.19.Залежність ефективної константи швидкості руйнування органічних сполук в атмосфері азоту при різних умовах експерименту для об'єкту 4

Представлені діапазони температур наведені для руйнування органічних забруднюючих речовин, і не показано графічно для біологічних забруднень, оскільки температура руйнування клітинних стінок досліджуваних МО становить 309 – 311 К. Тому, говорити про вплив чи кавітаційного, чи термічного руйнування при температурі, вищій температури загибелі мікробіологічних об'єктів, є недоцільним.

У стічних водах об'єкту 8 присутні лише органічні забруднення. Проте, ці органічні сполуки мають значно складнішу будову, ніж органічні речовини, присутні у стічних водах об'єкту 4 та об'єкту 3. Одержана на основі експериментальних даних, рис.4.20., оптимальна температура проведення процесу становить 327 ± 3 К.

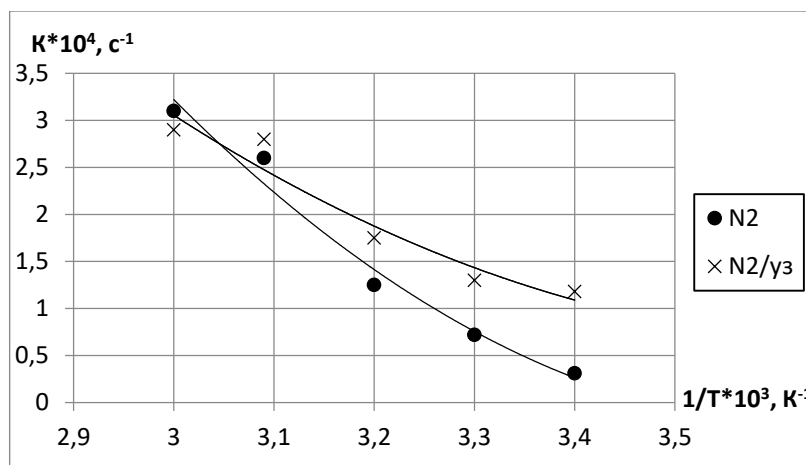


Рис.4.20.Залежність ефективної константи швидкості руйнування органічних сполук в атмосфері азоту при різних умовах експерименту для об'єкту 8

При звукохімічному руйнуванні органічних сполук в УЗ полі від температури процесу, залежність швидкості реакції не підлягає рівнянню Арреніуса, а визначається фізичними властивостями рідини (температура кипіння, в'язкість) та умовами проведення процесу (природа газу та його тиск). Ось чому подальші підвищення температури при руйнуванні домішок в УЗ полі є недоцільними, оскільки швидкість термічної реакції деструкції речовин з ростом температури підвищується швидше, ніж звукохімічної. Не зважаючи на склад стоків як органічного, так і мікробіологічного походження, при зростанні температури звукохімічної реакції, відбувається одночасне руйнування обох складових стоків до певного оптимального значення, вище якого відбувається подавлення кавітаційних явищ. Отже, можна стверджувати, що в діапазоні температур $319 \pm 3 \text{ K} - 327 \pm 3 \text{ K}$, відбувається повне подавлення процесу кавітації, залежно від природи барботованого газу незалежно від природи органічних речовин, які містяться у досліджуваних об'єктах 1 -10.

4.6. Зміна величини рН водних розчинів при дії кавітації

На ефективність очищення води при дії УЗ-кавітації впливають три основні фактори: параметри УЗ установки, фізико – хімічні властивості забруднюючих органічних речовин та властивості досліджуваного розчину. При вивченні властивостей досліджуваних розчинів процесу уз очищення стічних вод, велику увагу приділяють значенню величини рН. Стічні води різного походження мають різне значення рН і цей параметр найлегше регулювати в процесі експериментального дослідження. В таблиці 4.4. наведено зміну величини рН середовища для трьох досліджуваних об'єктів, в залежності від природи барботованого газу в кавітаційну зону.

Зміна величини рН середовища залежно від природи барботованого газу в умовах кавітації

Барботований газ	Об'єкт дослідження	рН _{поч}	рН _{кінц.}	ХСК ₀ , мгО ₂ /дм ³	МЧ ₀ , КУО/см ³
N ₂	3	6,5	5,2+ ₋ 0,1	913,2	1357*10 ³
	4		5,0+ ₋ 0,2	1216	15,4*10 ⁶
	8		4,8+ ₋ 0,1	182,4	-
O ₂	3	6,5	6,4+ ₋ 0,1	844,8	2014*10 ³
	4		6,2+ ₋ 0,1	736	17,8*10 ⁶
	8		6,3+ ₋ 0,1	243,2	-
пов	3	6,5	6,2+ ₋ 0,1	1080,2	4080*10 ³
	4		-	-	-
	8		6,3+ ₋ 0,1	310,4	-
N ₂ +O ₂	3	6,5	6,0+ ₋ 0,1	1116,16	3421*10 ³
	4		6,2+ ₋ 0,1	1152	18,2*10 ⁶
	8		6,25+ ₋ 0,1	124,16	-

Різні шляхи утворення вільних радикалів при різному рН створюють різну кількість реакційно - здатних Н° і °ОН радикалів під час обробки уз, тим самим змінюючи кінетику руйнування органічних забруднювачів. Значення рН має значний вплив на кінетику деградації неіонізованих органічних забруднювачів, які містяться у стічних водах, змінюючи кількість та реакційну здатність радикалів. В кислому рН, органічна речовина накопичується на межі пухирця з водою і дифундує в середину кавітаційних бульбашок, що призводить до реакції окиснення та термолізу, тоді як ОС⁻ у депротонованій формі, при лужному рН залишається в об'ємі розчину, де основним є радикальне окиснення. Іонізована форма летючої або напівлетючої сполуки, також проявляє себе по різному, при різних значеннях рН. При високому рН, органічна речовина залишається в об'ємі розчину під час дії уз кавітації. Тоді як, при низьких значеннях рН, відбувається дифундування на межі поверхні бульбашка-вода і випаровування в газоподібній фазі, де спостерігається процес термолізу та окиснення.[112]

Відповідно, природа барботованого газу, який подається в зону кавітаційної обробки досліджуваної води, має вплив на зміну значення рН. В таблиці 4.5. наведено термодинамічні властивості барботованих газів.

Таблиця 4.5.

Порівняльна характеристика термодинамічних властивостей досліджуваних газів

Барботований газ	Молекулярна маса, (Mr)	Розчинність у 100 г води при 20°C, см ³	Відношення питомих теплоємностей C_p/C_v	Питома теплоємність, Дж/(К·моль)
N ₂	28,013	1,51	1,404	1,051
Повітря	28,98	2,91	1,4032	1,006
O ₂	31,99	3,1	1,401	0,916

Згідно з даними, наведеними у таблиці 4.5., спостерігаємо прямопропорційну залежність між молекулярною масою досліджуваного газу та його розчинністю у воді. Тобто, ефективність кавітаційного руйнування органічних забруднювачів підвищується, для газу з найвищою молекулярною масою та найнижчою питомою теплоємністю. А для руйнування мікробіологічних забруднень, характерною є найнижча розчинність барботованого газу та найвижча питома теплоємність.

Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що для усіх п'яти досліджуваних об'єктів, незалежно від природи мікробіологічного забруднення, паралельно з руйнуванням органічних речовин, відбувалося і знезараження стічних вод.
2. Досліджено, що при сумісній дії барботованого газу та уз кавітації, руйнуванню піддаються як непатогенні, так і патогенні мікроорганізми.
3. При сумісній дії барботованих газів та уз кавітації, досягнуто практично повного очищення від мікробіологічних забруднень для об'єктів 2-5, середній ступінь знезараження становить 95,75 %.
4. Встановлені діапазони температур, $319 \pm 3 \text{ K}$ – $327 \pm 3 \text{ K}$, вище яких, для стічних вод різного походження, при атмосферному тиску відбувається термічне руйнування органічних та біологічних забруднюючих речовин, а не звукохімічне руйнування.
5. Встановлено, що при барботуванні азоту в кавітаційну зону спостерігається зменшення величини рН, що сприяє збільшенню очисного ефекту.

РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА

Біологічне очищення є одним з найважливіших етапів традиційного водоочищення. Це невід'ємний етап будь-якої технологічної схеми, де потрібно досягнути глибокого очищення стічних вод. Найпоширенішими спорудами, де відбувається біологічне очищення є аеротенки. Перевагами аеротенків є здатність видаляти органічні та біологічні забруднюючі речовини, сполуки азоту і фосфору та можливість обробляти великі об'єми стічних вод. Недоліками аеротенків є їх великі розміри та вартісна енергозатратність технології водоочищення. Зокрема безперервна подача повітря для життєдіяльності мікроорганізмів та необхідність дотримання певної вихідної концентрації органічних речовин при подачі на біологічне очищення.

Таким чином, питання інтенсифікації очисних споруд є актуальним і вищезгаданих недоліків можна уникнути, застосовуючи пристрої для збурення кавітації у стічних водах різного походження. Застосування кавітаційної установки не вимагає чіткого контролю за вихідною концентрацією органічних речовин у стічних водах. Обробці піддаються як низько-, так і висококонцентровані стоки. При роботі кавітаційної установки, можна, опираючись на експериментальні дані, обирати який саме газ барботувати в реакційну зону та контролювати температуру в реакторі. Це дає змогу досягнути максимальних ступенів очищення як від органічних, так і мікробіологічних забруднень у стічних водах різного походження.

5.1. Характеристика дослідної віброрезонансної установки

Світлина дослідної віброрезонансної установки для дослідження процесів кавітаційного очищення стічних вод відображена на рис.5.1



Рис.5.1. Світлина дослідної установки

Основними елементами цієї установки є віброрезонансний кавітатор з корпусом *1* та системи подачі в його робочу камеру досліджуваної стічної води та дослідних газів (Рис.5.2). До складу віброрезонансного кавітатора входять розташовані у корпусі *1* збурювачі кавітації *2*, що закріплені на коливних дисках *3*. Коливні диски *3* розміщені співвісно і віддалені один від другого на віддаль, що перевищує на розмах їх коливань подвійну висоту їх збурювачів кавітації *2*. Для активного перемішування оброблюваної стічної води в робочій камері віброкавітатора коливні диски *3* оснащені наскрізними отворами конічної форми. Ці отвори поряд із забезпеченням протікання рідини та її перемішування, додатково сприяють формуванню в ній кавітаційних мікропотоків. За допомогою штоків *4* та муфти *5* диски *3* з'єднано із нерухомо розміщеними на рамі вібромоторами ВМ, позначеними на рисунку позицією *6*. Для забезпечення герметичності робочої камери *1* на ділянках коливних штоків *4*, що межують із торцевими стінками, розміщені стандартні герметизуючі ущільнення *7*. Коливні диски *3* із збурювачами кавітації *2* встановлені у робочій камері за допомогою пружних елементів *8* та *9*. Ці пружні елементи забезпечують коливні процеси дисків *3* у резонансних режимах. Для охолодження електромагнітів вібромоторів ВМ вони розміщені у герметизованих корпусах *10* і оснащені індивідуальними системами охолодження. Ці охолоджувальні системи включають накопичувальну ємність *11* із охолоджувальною рідиною, насос *12* для подачі рідини у кожух вібромотора, холодильник *13* для охолодження рідини та регульовальні вентилі *14* для регулювання витрат охолоджувальної рідини.

Робоча камера 1 дослідної установки оснащена системами подачі забрудненої та відведення очищеної стічної води та системою подачі в робочу камеру досліджуваних газів. Система подачі рідини включає накопичувальну ємність 15 із належною для обробки стічною водою, насос її подачі 12 та регульовальний вентиль 14. Система відведення обробленої стічної води складається із накопичувальної ємності 16 кавітаційно обробленої води та регульованого вентиля 14 її витрати.

Система подачі у робочу камеру досліджуваних газів включає балон 17 із запасом газу, регульований вентиль 18 подачі газу, компресор 19 та насос 20 відбору відпрацьованого газу і втравлювання його або в накопичувальну ємність, або в атмосферу.

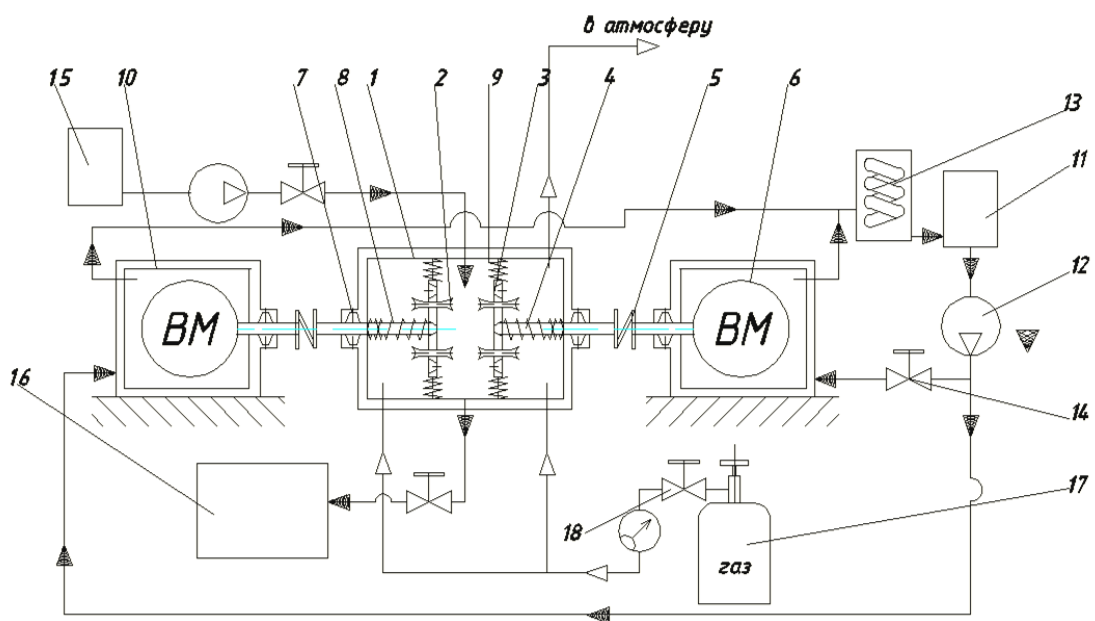


Рис.5.2. Технологічна схема дослідної установки для віброкавітаційної обробки стічних вод

Робота дослідної установки кавітаційного очищення стічної води здійснюється наступним чином. Робочу камеру 1 об'ємом 2 літри на 0,75 її вмістимості заповнюють досліджуваною стічною водою, поданою із накопичувальної ємності 15 насосом 12. Вентиль 14 відбору обробленої води при цьому закритий. Вмикають мережу електричного живлення електромагнітів

вібраторів 6 і надають розміщеним у робочій камері 1 дискам 3 із збурювачами кавітації протифазних коливних переміщень вздовж осі штоків 4, що з'єднуюють їх із приводом ВМ. Протифазність коливних рухів дисків 3 із збурювачами кавітації 2, їх частоту коливань $f(\Gamma\text{ц})$ та амплітуду коливань $A(m)$ забезпечують регулювальною апаратурою пульта керування дослідною установкою (на рис. не відображений). Зокрема, протифазність переміщень дисків 2 забезпечується паралельністю електричного під'єднання електромагнітів віброметрів ВМ, регулювання частоти коливань збурювачів кавітації здійснюють встановленим у пульті керування стандартним регулятором частоти, наприклад, моделі... Амплітуду коливань збурювачів кавітації 2 регулюють зміною величини сили струму живлення електромагнітів віброметрів 6, яку здійснюють вмонтованим у мережу живлення реостатом. На таймері пульта керування роботою установки встановлюють часову тривалість кавітаційної обробки стічної води. По її завершенню вимикають віброметри приводу та, відкривши зливний вентиль 14, зливають із робочої камери 1 кавітаційно оброблену стічну воду в її накопичувальну ємність для подальших досліджень обробленої води. При цьому впродовж всієї тривалості кавітаційної обробки води функціонує система охолодження віброметрів ВМ віброприводу установки.

Незаперечним є той факт, що інтенсивність формованої гідродинамічною кавітацією кавітаційної зони обумовлюється швидкістю та геометричною формою переміщуваних у рідинному потоці твердих тіл, що відіграють роль збурювачів кавітації. Це підтверджено низкою науковців-дослідників та описано у їх наукових працях. Зокрема в роботах таких провідних українських дослідників кавітації як Вітенько Т.М. [113,114,115] та Старчевського В.Л. [116, 117]. У конструктивній схемі даної дослідної установки швидкість просторових переміщень збурювачів кавітації у рідинному потоці, при частотах їх коливань в межах $75\div 100\text{Гц}$ та амплітудах $2\div 2,5\text{мм}$, сягає $1,5\div 2,0\text{м/с}$. Цього цілком достатньо для збурення коливними дисками кавітаційних зон у оброблюваній рідині. Однак інтенсивність збурюваної у цьому випадку кавітації, а відповідно і її хімічна та очисна спроможність можуть

бути суттєво підвищеними завдяки геометричному профілюванню поверхні збурювачів кавітації. Зокрема, це доведено у роботах Гордєєва А.І. [118,119]

Враховуючи це, було проведено низку досліджень, спрямованих на оптимізацію зовнішньої форми та поверхні збурювачів кавітації. Зокрема були досліджені такі поверхні першого порядку (обертання прямої лінії навколо нерухомої осі) як циліндрична та конічна поверхні. А також поверхні другого порядку, що сформовані обертанням кривих ліній другого порядку (параболи, гіперболи, еліпса та кола) навколо їх власних нерухомих осей. Здатність наведених поверхонь до формування кавітаційних явищ, оцінювали по інтенсивності утворюваних турбулентних потоків при омиванні їх поверхонь рідинними струменями при сталих тисках та швидкостях їх омивання досліджуваних поверхонь. Ступінь інтенсивності формованих досліджуваними поверхнями турбулентних потоків оцінювали по світлинах високошвидкісної фотозйомки.

Згідно проведеному дослідженню оптимальною для збурення кавітаційних мікропотоків в рідинному середовищі при низькочастотній віброрезонансній кавітаційній обробці є відображена на рис.5.3 конфігурація зовнішньої та внутрішньої поверхонь збурювачів кавітації. На цьому ж рисунку схематично відображено і формування кавітаційних зон та потоків при коливних переміщеннях збурювачів кавітації.

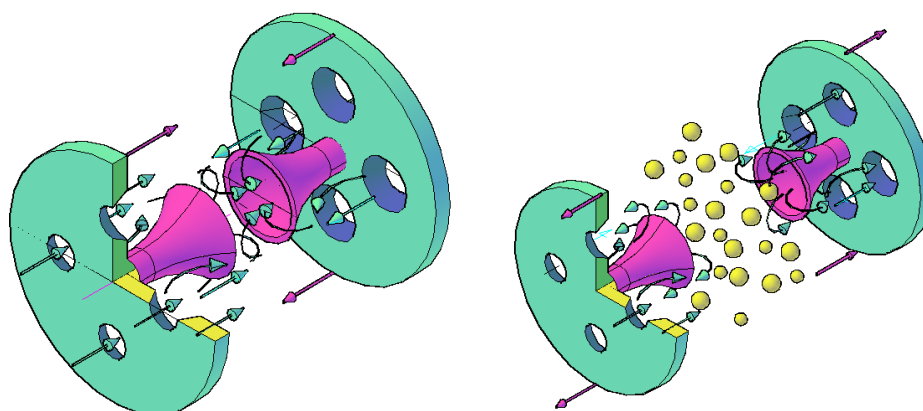


Рис. 3. Формування кавітаційних зон та потоків при низькочастотних коливаннях збурювачів кавітації у рідинних потоках

Результати цих досліджень дозволяють рекомендувати як оптимальну для збудження кавітації гіперболоїдну зовнішню поверхню збудувачів кавітації із її переходом на робочому торці в увігнуту всередину збудувальну сферичну поверхню. Геометричні розміри збудувача кавітації при цьому доречно ув'язати із таким параметром коливного процесу як його амплітуда. Тоді висота збудувачів кавітації повинна бути рівною $10\div 15$ значенням амплітуди їх коливань, діаметр у найтоншому перерізі, тобто в місці з'єднання із коливним диском, має бути рівний розмаху коливань, а максимальний діаметр рівний $5\div 6$ значенням амплітуди. Радіус сферичної заглибини у робочому торці збудувача кавітації повинен бути рівним висоті цього збудувача, а його заглиблення в тіло збудувача рівне $2\div 2,5$ значенням амплітуди коливань.

5.2. Характеристика промислової віброрезонансної установки

Принципова схема промислової установки для очищення стічних вод від органічних забруднювачів відображена на рис.5.4. На рис.5.5 відображена твердотільна модель динамічних переміщень оснащеного збудувачами кавітації коливного ротора цієї установки.

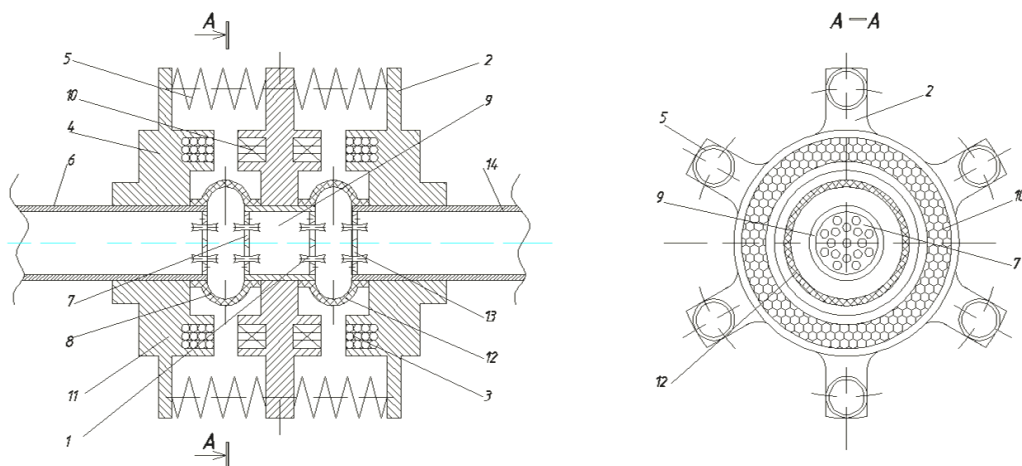


Рис. 5.4. Принципова схема промислової установки у вигляді віброрезонансного кавітатора із електромагнітним приводом для очищення стічних вод

Основними елементами промислової установки для очищення стічних вод є два статори із обмотками електроприводу 3 та з'єднаний з ними пружними елементами 5 ротор із робочою камерою 9. Один із статорів розміщений на трубопроводі 6 подачі підлягаючої очищенню стічної води, другий на трубопроводі 14 відведення очищеної стічної води. Статори жорстко закріплені на відповідних трубопроводах і складаються із реактивної маси 4 із корпусом 11, обмотки електромагнітного приводу 3 та дисків 13 із закріпленими на них нерухомими збурювачами кавітації 1. Для забезпечення герметичності осьових коливних переміщень статори з'єднані із коливним ротором за допомогою гумових гофр 8 та 12. Диски 13 статорів, на яких жорстко зафіксовані нерухомі збурювачі кавітації 1, оснащені наскрізними отворами для перетікання досліджуваних розчинів.

Ротор промислової установки розміщено співвісно поміж двома статорами і з'єднано з ними за допомогою пружних елементів 5 та герметизуючих гофр 8 і 12. Ротор містить співвісну трубопроводам 6 і 14 робочу камеру 9. На вході та виході робочої камери 9 розташовані коливні диски 7 із отворами для перетікання розчинів та прикріплені до дисків коливними збурювачами кавітації 1. Співвісно обмоткам статорів на роторі закріплені набрані із листового трансформаторного заліза кільцеві електромагніти 10. Для пружного з'єднання із статорами ротор оснащено кронштейнами 2, до яких прикріплені пружні елементи, що виконані або із пружних циліндричних стержнів, або із витих циліндричних пружин. Спільно із розміщеними на трубопроводах 6 та 14 статорами та пружно з'єднаним з ними ротором із робочою камерою 9 формується двомасова вібраційна коливна система резонансного типу із електромагнітним приводом. Для усунення можливості потрапляння сторонніх предметів на коливні елементи установки її оснащено захисним кожухом (на рис. не відображено).

Просторові переміщення робочих органів промислової установки здійснюються наступним чином. При подачі синусоїдальної змінної напруги на обмотку статора намагнічується розміщене у роторі трансформаторне залізо ... і, долаючи силу опору пружних елементів 5 та рідинного середовища, що

наповнює робочу камеру 9, ротор притягується до того статора, на обмотку якого на даний момент подано напругу. При зміні знаку синусоїдальної напруги живлення ця напруга подається пультом керування (на рис. не відображений) на обмотку 3 протилежного статора. Намагнічується трансформаторне залізо 10 цього статора, електромагніт притягує ротор до статора і цей ротор рухається у протилежному напрямку. Як результат забезпечується стабільний зворотно-поступальний коливний рух ротора вздовж осі трубопроводів із частотою, що рівна частоті змінної напруги живлення обмотки статорів установки. Спільно із коливаннями ротора із такими ж амплітудою та частотою коливається і прикріплена до нього робоча камера ... із встановленими в ній дисками 13 та збурювачами кавітації 1.

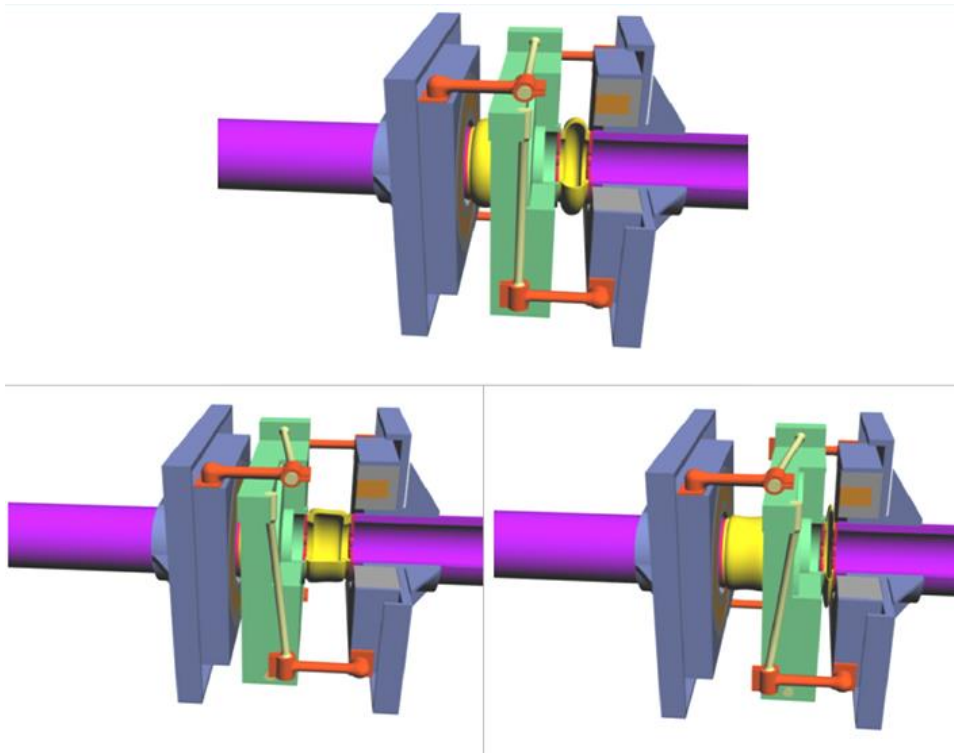


Рис.5.5. Коливні переміщення ротора установки.

На рис.5.5. відображені коливні просторові переміщення ротора промислової установки, а саме нейтральне положення ротора із робочою камерою та крайні ліве та праве розташування ротора. При цьому жорсткість пружних елементів 5 розраховують таким чином, щоб робота пружної системи здійснювалась у наближеному до резонансу режимі. Це забезпечить мінімальне

споживання електричної енергії. Швидкоплинні переміщення в рідинному потоці збурювачів кавітації відбуваються із віброшвидкостями

$$V_{\text{кол}}=A \cdot f(\text{м/с}), \quad (5.1)$$

де $A=(0,5-2,5) \cdot 10^{-3}\text{м}$ – амплітуда коливань збурювачів кавітації;

$f=25 \div 75\text{Гц}$ – частота вібрацій.

Як правило, діапазон цих швидкостей знаходиться в межах $V_{\text{кол}}=(0,01 \div 0,2) \text{ м/с}$. Цієї швидкості переміщень в рідинному потоці відповідним чином рис.5.3. зпрофільованих збурювачів кавітації достатньо для формування в рідинному потоці кавітаційної зони високої інтенсивності.

Амплітуду та частоту коливань ротора із робочою камерою 9 регулюють на пульті управління роботою установки (на рис. не відображений). Для цього в електричну мережу живлення обмоток статорів включено регулятор частоти змінної напруги, наприклад моделі AFC-120, який змінює частоту переміщень коливного ротора до статорів електромагнітів. Амплітуду коливань робочої камери 9 змінюють вмонтованим у пульт управління реостатом, який регулює величину струму живлення обмоток 3 електромагнітів. Тим самим регулюється сила протягування ротора до статорів, а відповідно, і амплітуда коливань ротора із робочою камерою.

Основними технологічними параметрами промислової кавітаційної установки, що дозволяє регулювати продуктивність та якість кавітаційної обробки рідин, у тому числі і стічних вод, являється:

- параметри забруднення та тиск і швидкість перетікання через робочу камеру стічних вод;
- регульовані пультом керування установки (на рис. не відображений) параметри (сила струму та частота напруги) живлення обмоток статорів;
- амплітуда і частота вібрацій коливних дисків робочої камери;
- форма, розміри та кількість збурювачів кавітації;
- розміри і об'єм робочої камери установки;
- тривалість перебування оброблюваної рідини у робочій кавітаційній зоні.

Продуктивність промислової кавітаційної установки даної конструкції, у залежності від ступеня забруднення стічних вод, із діаметром робочої камер 10

двох літрів та об'ємом 10 літрів, знаходиться в межах до 6 м³/год. У випадку потреби підвищення продуктивності кавітаційного очищення стічних вод використовують декілька паралельно встановлених установок, а в разі потреби підвищення якості очисного процесу – установки розташовують послідовно.

Потужність електромагнітного приводу даної установки, згідно попередніх розрахунків затраченої енергії та роботи на забезпечення коливних переміщень ротора із наповненою оброблюваною рідиною 10-літровою робочою камерою, знаходиться в межах 1,3÷1,5 кВт.

У випадку виробничої потреби подачі того чи іншого різновиду газу у кавітаційну область очисної обробки стічних вод, промислову установку додатково оснащують системою подачі та відведення газу, яка відображена на рис.5.6. та рис.5.7.

5.3. Проблематика очищення багатоконпонентних промислових стічних вод на прикладі стічних вод фармацевтичної промисловості

Стічні води як харчової, так і хімічної промисловості є багатоконпонентними і містять у своєму складі органічні речовини різних класів та мікробіологічні забруднення. Склад таких стічних вод залежить від основних процесів, які застосовуються для виготовлення кінцевого продукту. Приклад багатоконпонентності стічних вод, наведено на прикладі фармацевтичної промисловості.

Забруднення стічних вод сполуками фармацевтичної промисловості здійснюється двома шляхами – як результат виробничих процесів (у промислових стічних водах) та внаслідок використання фармацевтичних препаратів людиною (у побутових стічних водах). Стічні води, що утворюються під час виробництва фармацевтичних препаратів та ліків, містять широкий спектр органічних сполук. Тому, жодна окрема технологія водоочищення не може повністю видалити фармацевтичні препарати зі стічних вод. Вода в основному застосовується як сировина та розчинник при виробництві фармацевтичних продуктів, активних фармацевтичних компонентів (

антибіотики, гормони, миючі засоби, дезінфікуючі засоби, пластифікатори, інсектициди та антиоксиданти), проміжних продуктів та аналітичних реагентів.

Промислові стічні води утворюються у кожному з процесів виготовлення фармацевтичних речовин. Детально вивчити кількісний і якісний склад забруднюючих речовин на кожному етапі є складно. Тому, беручи до уваги подібність хімічних процесів та класів органічних сполук, задіяних у певному процесі, можна виділити п'ять основних категорій:

1. процеси ферментації;
2. синтез органічних речовин;
3. ферментація/синтез органічних хімічних речовин;
4. природна/біологічна екстракція речовин (антибіотики, вітаміни, ферменти);
5. процеси змішування, формування та приготування фармацевтичних речовин (таблетки, розчини, капсули тощо).

Хімічний синтез та процеси ферментації, споживають, і відповідно, утворюють найбільшу кількість стічних вод. Тому очищення стічних вод саме з цих двох процесів є першочерговим завданням.

Важливою є попередня обробка та відновлення побічних продуктів, розчинників, кислот та активних фармацевтичних компонентів, що дає можливість зменшити вміст забруднюючих речовин у стічних водах. Оскільки, фармацевтичні препарати мають високу молекулярну масу, то їх можна відновити, використовуючи мембранні технології, за умови, що продукт знаходиться окремо в потоці. В табл. 5.1. наведено склад стічних вод фармацевтичної промисловості.

Склад стічних вод фармацевтичної промисловості

Параметр	Хімічні процеси	Процеси ферментації
ХСК, мг/л	375-32500	180-12380
БСК ₅ , мг/л	200-6000	25-6000
БСК ₅ / ХСК	0,1-0,6	0,2-0,6
ЗОВ, мг/л	860-4940	Загальна к-сть зважених твердих речовин, мг/л 57-7130
Загальний нітроген за методом К'ельдаля, мг/л	165-770	190-760
NH ₃ -N, мг/л	148-363	NH ₄ ⁺ -N, мг/л 65,5-190
Загальна мінералізація води, мг/л	675-9320	1300-2800
pH	3,9-9,2	3,3-11
Cl ⁻ , мг/л	760-4200	182-2800
SO ₄ ²⁻ , мг/л	890-1500	160-9000

[120]

Для очищення стічних вод від забруднюючих речовин фармацевтичної промисловості, застосовуються різні методи водоочищення. Їх можна розділити на чотири категорії:

1. процес біологічного очищення:
 - аеробне очищення (активний мул, активний мул з гранульованим вугіллям, мембранні біореактори);
 - анаеробне очищення (реактори з безперервним перемішуванням (анаеробне розщеплення), реактори з псевдозрідженим шаром та реактори з висхідним потоком));
2. вдосконалені методи очищення:
 - мембранна технологія (процеси нанофільтрації та ультрафільтрації);
 - активоване вугілля (порошкове або гранульоване активоване вугілля);
 - мембранна дистиляція (для відновлення кислот з ферментаційних розчинів);
3. вдосконалені процеси окиснення:

- обробка озоном / перекисом водню;
 - застосування реактиву Фентона;
 - фотокаталіз;
 - електрохімічне окислення / деградація;
 - опромінення ультразвуком;
 - окислення мокрого повітря
4. гібридні технології

5.4. Вирішення проблеми очищення багатокomпонентних промислових стічних вод

Найоптимальнішим для очищення стічних вод не лише фармацевтичної промисловості, але й для всіх решти досліджуваних об'єктів, є застосування гібридних технологій водоочищення, які включають використання традиційних методів водоочищення, мембранних технологій та вдосконалених методів доочищення.

На рис.5.6 - 5.7. запропоновані технологічні схеми очищення низько- (рис.5.6.) та висококонцентрованих (рис.5.7.) стічних вод, які містять у своєму складі як органічні, так і біологічні забруднення.

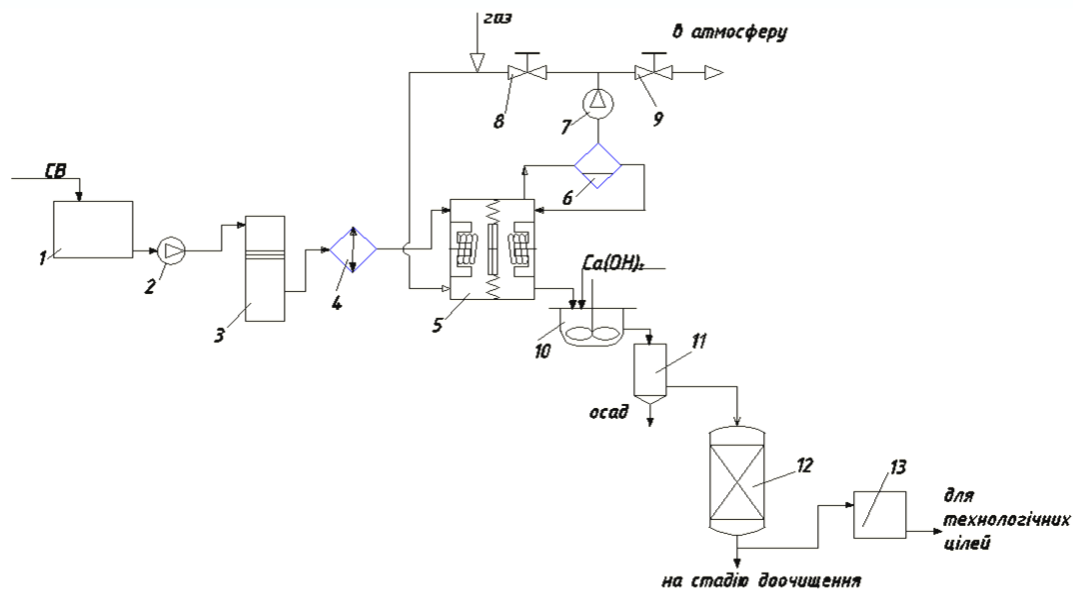


Рис.5.6. Принципова технологічна схема очищення низькоконцентрованих стічних вод з застосуванням віброрезонансної установки

1-збірник; 2-насос; 3-піщаний фільтр 4-теплообмінник; 5-віброрезонансна установка; 6-сепаратор; 7-компресор; 8,9-вентилі; 10-нейтралізатор; 11-відстійник; 12-адсорбер; 13- мембранний фільтр

Стічні води із збірника 1 насосом 2 подаються на піщаний фільтр, де відбувається очищення від крупних домішок. В теплообміннику 4 відбувається підігрів/охолодження стічних вод. Експериментально встановлено, що вище температури об'єкта очищення $319 \pm 3 \text{ K} - 327 \pm 3 \text{ K}$ недоцільно застосовувати кавітаційне очищення. У віброрезонансній установці 5 відбувається основний процес руйнування органічних та мікробіологічних забруднень. Процес відбувається при атмосферному тиску. В установку для збурення кавітації, за допомогою вентиля 8, подають газ певної природи. Природа барботованого газу залежить від походження стічних вод, а відповідно і вмісту тих чи інших органічних та мікробіологічних забруднювачів. В розділах 3 та 4 експериментально встановлено, барботування якого газу є ефективним для кожного з досліджуваних об'єктів. В сепараторі 6 відбувається розділення потоку, частина повертається в апарат 5, а друга частина з допомогою вентиля 9

викидається в атмосферу. Після кавітаційного очищення, стічні води подаються у нейтралізатор 10, де відбувається нейтралізація кислотних стоків, за умови проведення кавітаційного очищення в присутності азоту. У відстійнику 11 відбувається відстоювання очищеної стічної води після стадії нейтралізації. Наступним етапом є доочищення стічної води в адсорбері 12. Після обробки води у адсорбері 12, стічну воду можна використовувати для технологічних цілей або подавати на подальші стадії доочищення і застосовувати у виробничих цілях.

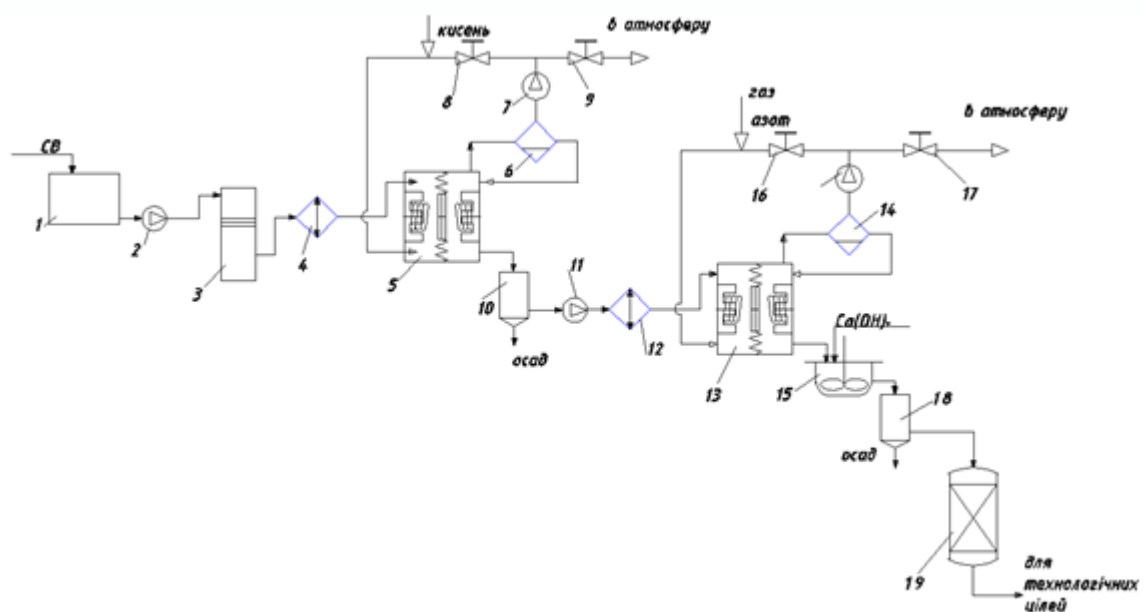


Рис.5.7. Принципова технологічна схема очищення висококонцентрованих стічних вод з застосуванням віброрезонансної установки

1-збірник; 2, 11-насоси; 3-піщаний фільтр 4, 12-теплообмінники; 5, 13-віброрезонансні кавітаційні апарати; 6, 14-сепаратори; 7, 20-компресори; 8, 9, 16, 17-вентилі; 15-нейтралізатор; 10, 18-відстійники; 19-адсорбер.

Для очищення висококонцентрованих стічних вод, нами була запропонована схема двохстадійного віброкавітаційного очищення. Таким рішенням, нам вдалося повністю замінити біологічне очищення, а саме, застосування аеротенків. Ще одним важливим фактом є те, що на двох стадіях віброкавітаційного очищення, можна барботувати гази різної природи, для досягнення вищого ступеня руйнування органічних забруднювачів та

зnezараження води від мікроорганізмів. Опираючись на результати досліджень, було обрано на першій стадії барботувати кисень, а на другій – азот.

Після першої стадії віброкавітаційного очищення в апараті 5, стічні води подаються у відстійник 10 для осадження крупних за розміром домішок (за потреби). Насосом 11 стічні води подаються у теплообмінник 12 та на другу стадію кавітаційного очищення у віброрезонансну установку 13. Аналогічно, як і на першій стадії, суміш газу з леткими компонентами подається у сепаратор і частина газу повертається у апарат кавітаційної обробки води, а частина – викидається в атмосферу. Як і при очищенні низькоконцентрованих стічних вод, після кавітаційного очищення, стічні води подаються у нейтралізатор 15, де відбувається нейтралізація кислого рН оброблювальної води з допомогою $\text{Ca}(\text{OH})_2$. що саме ми тут нейтралізуємо? Через відстійник 18 очищена вода подається в адсорбер 19 для видалення сторонніх домішок і використання її у технологічних цілях.

5.5. Відтворення результатів акустичної та віброрезонансної кавітації

При застосуванні акустичної кавітації, що характеризується невеликими об'ємами оброблювальних розчинів, доцільним є перевірити відтворюваність одержаних експериментальних даних із віброрезонансними кавітаційними процесами обробки досліджуваних зразків. В таблиці 5.2. наведено ефективні константи швидкості руйнування органічних речовин при дії уз та віброрезонансної кавітації. Для решти досліджуваних об'єктів, спостерігається аналогічна картина, тому наводити їх недоцільно.

Ефективні константи швидкості руйнування органічних забруднень у стічних водах різного походження при застосуванні уз та віброрезонансної кавітації

Об'єкт	$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$ уз	$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$ вібро
2	1,47	1,4
8	1,38	1,31
5	2,4	2,1

Згідно з наведеними у табл. 5.2. результатами, можна зробити висновок, що одержані величини констант належать до одного порядку. Тому, можна стверджувати, що незалежно від способу створення кавітації, досягається наблизений очисний ефект. А отже, результати, одержані на лабораторній установці уз кавітації, є актуальними для розроблення технологічних схем з використанням віброрезонансної кавітації.

5.6. Техніко - економічна ефективність застосування віброрезонансного кавітаційного пристрою у технологічних цілях

Розрахунок економічної ефективності застосування віброрезонансного кавітаційного пристрою для очищення стічних вод різного походження, проводився на основі результатів, одержаних від дослідно – промислової апробації даної технології. Встановлено, що вдалося досягнути зниження всіх досліджуваних показників при застосуванні віброрезонансного кавітаційного пристрою частотою 37 Гц, амплітудою коливань збурювачів кавітації 0,5 – 1,5 мм та часом обробки – 15 хв. Досягнуто зменшення кількісного вмісту органічних речовин, за показником ХСК, у 8 разів, з 560 г/м³ до 70 г/м³. Окрім зниження вмісту як органічних, так і неорганічних забруднюючих речовин, проводилося вивчення можливості зменшити витрату коагулянту гідроксихлориду алюмінію POLVAK™, який застосовується на даному підприємстві для очищення промислових стічних вод. Встановлено, що при сумісній дії азоту та віброрезонансного кавітаційного пристрою, вдалося

зменшити витрату коагулянта до 0,22 л/м³ при витраті без застосування віброрезонансного кавітаційного пристрою в поєднанні з азотом 0,75 л/м³.

$$EET = E_T/V, \quad (5.2.)$$

де EET – економічна ефективність технології, грн/м³ ;

E_T - вартість технології;

V - об'єм оброблюваної води.

$$E_T = (K_1 - K_2) * V * Ц_1 - П * Т * Ц_2, \quad (5.3.)$$

де K₁ - кількість коагулянту необхідного для обробки 60 м³ води;

K₂ - кількість коагулянту необхідного для віброкавітаційної обробки 60м³ води;

Ц₁ - вартість коагулянту, грн./дм³ ;

П – потужність віброрезонансного кавітатора, кВт;

Т – періодичність роботи віброкавітатора, год./добу;

Ц₂ – вартість 1кВт електроенергії, грн.

$$E_T = (0,95 - 0,22) * 50 * 37 - 2 * 4 * 1,68 = 967,06 \text{ грн./добу}$$

$$EET = 967,06 / 50 = 19,34 \text{ грн./м}^3 \text{ оброблюваної води на добу.}$$

Отже, економічна ефективність створеного віброрезонансного кавітаційного методу очищення води становить 19,34 грн./м³ оброблюваної води.

Висновки до розділу 5

1. Вдосконалено конструктивні характеристики віброрезонансної кавітаційної установки, що дозволяє обробляти як низькоконцентровані так і висококонцентровані стічні води з додатково оснащеною системою подачі ефект газу
2. Спроектовано дві технологічні схеми, для низькоконцентрованих та висококонцентрованих стічних вод. Запропоновано замінити стадію біологічного очищення на стадію кавітаційного очищення для низькоконцентрованих стічних вод, та двостадійним процесом віброкавітаційного очищення для висококонцентрованих стічних вод.
3. Показано доцільність застосування віброрезонансної кавітаційної установки для очищення стічних вод різного походження, що узгоджується із даними одержаними при використанні акустичної кавітації.
4. Проведено експерименти щодо відтворюваності результатів, одержаних на установці уз кавітації та віброрезонансній кавітаційній установці. Встановлено, що для усіх досліджуваних об'єктів відбувається відтворення результатів.
5. Проведено розрахунок техніко – економічної ефективності застосування віброрезонансного кавітаційного пристрою і встановлено, економічна ефективність становить 19,34 грн/м³.

ВИСНОВКИ

- На підставі проведеного аналізу літературних джерел, показано доцільність використання кавітаційних методів очищення води для одночасного вилучення з неї як органічних, так і мікробіологічних забруднювачів та спроможність підсилення дії кавітації подачею в реакційну зону газів різної природи.
- Створено теоретичні основи кавітаційної технології очищення промислових стічних вод з використанням вдосконаленого низькочастотного методу збурення віброкавітації в атмосфері найоптимальнішого газу.
- Вперше встановлено, що при барботуванні в реакційну зону газів різної природи (кисню, повітря, азоту та суміші азоту і кисню у співвідношенні 1:1), спостерігається підсилення дії акустичної кавітації на 15-25% порівняно із дією самих лише газів, незалежно від складу стічних вод та будови органічних речовин.
- Показано, що швидкість кавітаційного руйнування домішок води є в 2-10 разів вищою, залежно від природи барботованого газу (розчинності, теплопровідності) та поверхневого натягу рідини. Встановлено, що це забезпечує збільшення в реакційній зоні кількості вільних радикалів OH і HO_2 . Експериментально доведено, що руйнування органічних домішок та знезараження води, незалежно від природи барботованого газу, описується кінетичним рівнянням першого порядку.
- Встановлено, що вище діапазону температур $319 \pm 3 \text{ K} - 327 \pm 3 \text{ K}$ є недоцільним проведення кавітаційного руйнування органічних речовин та знезараження води від біологічних речовин, оскільки швидкість термічної реакції руйнування домішок з ростом температури підвищується швидше, ніж звукохімічної.
- Встановлено синергічний ефект одночасної дії газу та УЗ, в порівнянні з дією самого газу та самого уз, що підтверджено розрахованими ступенями руйнування та знезараження води. Найвищий очисний ефект

спостерігається при дії кисню та азоту в кавітаційних умовах, що супроводжується зменшенням рН середовища та появою "збуджених" атомів, що ініціюють більшість хімічних реакцій.

- Вдосконалено низькочастотне обладнання для віброкавітаційного очищення низькоконцентрованих і висококонцентрованих стічних вод промислових підприємств та для обробки в'язких розчинів шляхом оптимізації поверхні збурювачів кавітації.
- Розроблено принципово нову технологічну схему віброкавітаційного очищення низькоконцентрованих та висококонцентрованих стічних вод. Запропонований вдосконалений технологічний процес здійснюється без застосування додаткового окиснюючого агенту та за відсутності біологічного очищення, як основної стадії водоочищення. Це дозволяє підвищити ефективність процесу очищення при одночасному вилученні як органічних домішок, так і мікробіологічних забруднень.
- Результати роботи перевірені на дослідному устаткуванні при очищенні стічних вод ТОВ «Інтер-Синтез» (м.Борислав) та ТОВ «Атлант-Стиль» (м.Львів) і показано суттєвий очисний ефект 88% - 90% завдяки застосуванню віброкавітації в низькочастотному режимі для одночасного руйнування органічної та мікробіологічної складових забруднювачів, що підтверджено актами випробувань.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Dindar E. An overview of the application of hydrodynamic cavitation for the intensification of wastewater treatment applications: a review. <https://www.semanticscholar.org>.
2. Francony A., Petrier C. Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz. *Ultrasonics Sonochemistry*. 1996. Vol. 3. P. 77—82.
3. Dular M., Bulc T.G., Gutierrez I. Use of hydrodynamic cavitation in (waste)water treatment. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2015. No. 29. P.577—588. .
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.10.010>
4. Mahvi A., Dehghani M. Evaluation of ultrasonic technology in removal of algae from surface waters. *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 2005. Vol. 8. P. 1457—1459. DOI: 10.3923/pjbs.2005.1457.1459
5. Кривцов В. Кавітація в колоїдних розчинах як метод модифікації властивостей полімерних матеріалів. *Науковий вісник Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки*. 2014. С. 30—35. УДК 532.528:534.21:541.61.
6. Brennen C. E. Fundamentals of multiphase flows. Pasadena, California: Cambridge University Press, 2005. 410p.
7. Brennen C. E. An introduction to cavitation fundamentals. *Cavitation: Turbo-machinery & Medical Applications WIMRC FORUM 2011*, Coventry, 4–6 July 2011.
8. Peshkovsky A. Acoustic cavitation: the driving force behind ultrasonic processing. *Industrial Sonomechanics*. URL: <https://blog.sonomechanics.com/blog/acoustic-cavitation-the-driving-force-behind-ultrasonic-processing>.
9. Zheng W., Maurin M., Tarr M. Enhancement of sonochemical degradation of phenol using hydrogen atom scavengers. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2005. Vol. 12, no. 4. P. 313—317. DOI: [10.1016/j.ultsonch.2003.12.007](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2003.12.007)
10. Young F. R. Y. Cavitation. London : McGraw-Hill, 1989. 412 p.

11. Jiang Y., Pétrier C., Waite T. D. Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution. *Ultrason Sonochem.* 2002. Vol. 9, no. 3. P. 163—168. doi: 10.1016/s1350-4177(01)00114-6.
12. Aqueous sonolytic decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of additional dissolved species. / Z. Laughrey et al. *Ultrasonics Sonochemistry.* 2001. Vol. 8, no. 4. P. 353—357. DOI: [10.1016/s1350-4177\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/s1350-4177(00)00080-8)
13. Potential uses of ultrasound in the biological decontamination of water / T. J. Mason et al. *Ultrason Sonochem.* 2003 Oct;10(6):319-23. 2003. Vol. 10, no. 6. P. 319—323. DOI: [10.1016/S1350-4177\(03\)00102-0](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(03)00102-0)
14. Water treatment- principles and design / J. Crittenden et al. John Wiley and Sons, 2004. 637 p
15. Gelate P., Hodnett M., Zeqiri B. Supporting infrastructure and early measurements. *National Physical Laboratory.* 2000. P. 2—11.
16. Zheng W. Mechanistic study of pollutant degradation : Dissertation. NEW ORLEANS, 2004. 215 p.
17. Shevchuk L., Aftanaziv I., Falyk T. Vibrocavitation decontamination of brewing yeast containing wastewater. *Chemistry & Chemical Technology 2017. Vol.11. No 4. P.475-479.* 2017. Vol. 11, no. 4. P. 475—479.
18. Brennen C. Cavitation and bubble dynamics. Cambridge University Press, 2013. 270 p.
19. Mason T. J., Lorimer J. P. Sonochemistry (theory, applications and uses of ultrasound in chemistry. New York : John Wiley and Sons, 1988. 252 p.
20. Dissolved gas and ultrasonic cavitation : a review / J. Rooze et al. *Ultrasonics Sonochemistry.* 2013. Vol. 20. P. 1—11.
21. Предзимірська Л. М. Кавітаційне очищення природних і стічних вод від органічних та біологічних забруднень : дисертація. Львів, 2015. 200 с.
22. Hua I., Hoffmann M. R. Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology. *Environ. Sci. Technol.* 1997. Vol. 31, no. 8. P. 2237—2243. <https://doi.org/10.1021/es960717f>

23. Wu X., Joyce E. M. J., Mason T. J. M. Evaluation of the mechanisms of the effect of ultrasound on *Microcystis aeruginosa* at different ultrasonic frequencies. *Water Res.* 2012. Vol. 46, no. 9. P. 2851—2858.
24. Adhikari U., Goliaei A., Berkowitz M. L. Mechanism of membrane poration by shock wave induced nanobubble collapse: a molecular dynamics study. *J Phys Chem B* . 2015. Vol. 119, no. 20. P. 6225—6234.
25. Laborde J. Acoustic cavitation field prediction at low and high frequency ultrasounds. *Ultrason Sonochem.* 1998. Vol. 36. P. 581—587
26. Vitenko T., Gumnitskii Y. M. A mechanism of the activating effect of hydrodynamic cavitation on water. *Journal of water chemistry and technology.* 2007. T. 29. C. 231—237.
27. Hydrodynamic cavitation in Stokes flow of anisotropic fluids / T. Stieger et al. *Nature Communication.* 2017. Vol.8. doi: 10.1038/ncomms15550.
28. Mahvi A. Application of ultrasonic technology for water and wastewater treatment. *Iranian Journal of Public Health.* 2009. Vol. 38, no. 2. P. 1—17.
29. Grönroos A. Ultrasonically enhanced disintegration : Dissertation. Jyväskylä, 2010. 142 p.
30. Leahy J. G., Colwell R. R. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbiology reviews.* 1990. Vol. 54, no. 3. P.305–315.
31. Treatment technologies for organic wastewater / Z. Chunli et al. <https://www.intechopen.com/>. URL: <https://www.intechopen.com/books/water-treatment/treatment-technologies-for-organic-wastewater>.
<http://dx.doi.org/10.5772/52665>
32. Dhiraj S., Garima M., Kaur M. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. *Bioresource Technology.* 2008. Vol. 99, no. 14. P. 6017–6027. DOI:10.1016/j.biortech.2007.11.064
33. Kyzas G. Z., Kostoglou M. Green adsorbents for wastewaters: a critical review. <https://www.mdpi.com/>. URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/7/1/333>.
34. Biodegradation of phenolic industrial wastewater in a fluidized bed bioreactor with immobilized cells of *Pseudomonas putida* / G. González et al. *Bioresource*

- Technology* . 2001. Vol. 80, no. 2. P. 137–142. DOI:10.1016/S0960-8524(01)00076-1
- 35.** Angarajan D. T., Ali Heydari B., Amr H. State of the art treatment of produced water. <https://www.intechopen.com/>.
URL: <https://www.intechopen.com/books/water-treatment/state-of-the-art-treatment-of-produced-water>. DOI: 10.5772/53478
- 36.** High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review / N. Jiang et al. *Water Research*. 2028. Vol. 144. P. 145–161
- 37.** Koshy N., Singh D. Fly ash zeolites for water treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016. Vol. 4. P. 1460–1472. DOI:10.1016/J.JECE.2016.02.002
- 38.** A review on analytical methods and treatment techniques of pharmaceutical wastewater / A. A. Renita et al. *Desalination and Water Treatment*. 2017. Vol. 87. P. 160–178. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21311>
- 39.** Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies / A. M. Deegan et al. *International Journal of Environmental Science & Technology*. 2011. Vol. 8. P. 649–666. <https://doi.org/10.1007/BF03326250>
- 40.** Пономаренко Р. В. Підвищення рівня екологічної безпеки питного водопостачання регіону в умовах забруднення поверхневого джерела. *Екологічна безпека*. 2013. № 1. С. 24–27.
- 41.** Goncharuk V., Malyarenko V., Yaremenko V. Yspolzovanye ultrazvuka pry ochystke vody. *Хутууа у technologyа vody*. 2008. Vol. 30. P. 274–277. <https://doi.org/10.3103/S1063455X08030028>.
- 42.** Балдев Р., Раджендран В., Паланичами П. Применение ультразвука. Москва : Техносфера, 2006. 576 с.
- 43.** Маджд С. М. Досвід експлуатації гідрофітних споруд в Україні та світі. *Наукоємні технології*. 2016. Т. 20, № 3. С. 228–231.
- 44.** Завацький С. В., Котельчук Л. С., Котельчук А. Л. Біоінженерні споруди для очищення стічних вод малої продуктивності. *Чернігівський науковий часопис*. 2012. Т. 2. С. 57–63.

45. Районування території України для впровадження фітотехнологій очищення стічних вод та захисту малих річок від забруднення / Ю. Вергелес та ін. *Комунальне господарство міст*. 2017. № 139. С. 172–177.
46. Будьоний О. П., Аврамішина К. Біоплато як перспективний спосіб очищення стічних вод. *Сучасні технології в промисловому виробництві : матеріали II Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції* : матеріали II Всеукр. міжвуз. наук.-техн. конф., м. Суми, 17–20 квіт. 2012 р. Суми, 2012. С. 25.
47. Jenssen D., Mahlum T., Krogstad T. Potential use of constructed wetlands for wastewater treatment in northern environments. *Water Science & Technology*. 1993. Vol. 28, no. 10. P. 149–157.
48. ПРАВИЛА приймання стічних вод споживачів до системи централізованого водовідведення Львова : Дод. від 14.06.2019 р. № 516.
49. Debabrata P., Saharan V., Sivakumar M. Controlled hydrodynamic cavitation: a review of recent advances and perspectives for greener processing. <https://www.mdpi.com/>. URL: <https://www.mdpi.com/2227-9717/8/2/220/html>. DOI:10.3390/pr8020220
50. Bandala E., Rodriguez-Narvaez O. On the nature of hydrodynamic cavitation process and its application for the removal of water pollutants. *sagepub.com*. URL: <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/1178622119880488>.
51. Effect of two waves of ultrasonic on waste water treatment / R. Kumar et al. *Journal of nr uoJ Chemical Engineering & Process Technology*. 2014. Vol. 5, no. 3. DOI: 10.4172/2157-7048.1000193
52. Research of the effects of various gases on cavitation-based removal of organic pollutants from distillery wastewater / T. Falyk et al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 3/10, no. 87. P. 56–62.
53. Assessment of ultrasound irradiation on inactivation of gram negative and positive bacteria isolated from hospital in aqueous solution / A. Maleki et al. *Journal of Advanced Environmental Health Research*. 2013. Vol. 1, no. 1. P. 9–14.

- 54.**Inactivation of bacteria and yeast using high-frequency ultrasound treatment / S. Gaoa et al. *Water Research*. 2014. Vol. 60. P. 93–104.
- 55.**Abdelhay A., Allafi A., Albsoul A. Optimization of ibuprofen degradation in water using high frequency ultrasound-assisted biological reactor. *Water Science & Technology*. 2020. Vol. 81, no. 10. P. 2250–2259. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.291>
- 56.**Hosseingholilu B., Banakar A., Mostafaei M. Design and evaluation of a novel ultrasonic desalination system by response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*. 2019. Vol. 164. P. 263–275. doi: 10.5004/dwt.2019.24458
- 57.**Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater using dual mode ultrasound system. / N. Ghasemi et al. <https://onlinelibrary.wiley.com/>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/wej.12540>.
- 58.**Bremner D., Burgess A., Rashmi C. The chemistry of ultrasonic degradation of organic compounds. *Current Organic Chemistry*. 2011. Vol. 15, no. 2. P. 168–177. <https://doi.org/10.2174/138527211793979862>
- 59.** Sáez V., Mason T. Sonochemical synthesis of nanoparticles. *Molecules*. 2009. Vol. 14, no. 10. P. 4284–4299.
- 60.**Feasibility of low frequency ultrasound for water removal from crude oil emulsions / F. Antes et al. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2015. Vol. 25. P. 70–75. doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.01.003
- 61.** Methods for isolating oil from plant material and for improving separation efficiency : patent WO2012106768 A1 Sydney, New South Wales. no. PCT/AU20 12/000 124 ; applied on 09.02.2011 ; published on 09.02.2012. 32 p
- 62.**Effect of ultrasonic frequency on separation of water from heavy crude oil emulsion using ultrasonic baths / F G. Antes et al. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017. Vol. 35. P. 541–546. doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.03.031
- 63.**Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw / J. Zhang et al. *Journal of Hazardous Materials*. 2012. P. 195–203. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.01

64. The effect of ultrasonic waves on oil viscosity / H. Hamidi et al. *Journal Petroleum Science and Technology*. 2014. Vol. 32, no. 19. P. 2387–2395. doi.org/10.1080/10916466.2013.831873
65. Cavitationally induced biodegradability enhancement of a distillery wastewater. / K. Padoley et al. *Journal of hazardous materials*. 2012. Vol. 219. P.69–74. DOI:[10.1016/j.jhazmat.2012.03.054](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.054)
66. Guo Z., Feng R. Ultrasonic irradiation-induced degradation of low-concentration bisphenol A in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 163. P. 855–860. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.038
67. Gültekin I., Ince N. Ultrasonic destruction of bisphenol-A: The operating parameters. *Ultrasonic Sonochemistry*. 2008. Vol. 15, no. 4. P. 524–529. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.05.005>.
68. Calvo-Flores F. G., Isac-Garcia J., Dobado J. A. Emerging pollutants: origin, structure, and properties. Willey, 2017. 528 p.
69. Arcosi L., Guerrero M., Marin-Loaiza J. Anxiolytic and antidepressant-like effects of dichloromethane and butanol fractions obtained from roots of *Valeriana pilosa* Ruiz & Pav. in mice. *Innovation in Pharmacy: Advances and Perspectives*. – : congress, Bogotá, 24–28 September 2018. 2018. P. 205.
70. Use of pure t-butanol as a solvent for freeze-drying: a case study / M. Tesconi et al. *International Journal of pharmaceuticals*. 2011. Vol. 226, no. 1-2. P. 39–46. [https://doi.org/10.1016/s0378-5173\(01\)00757-8](https://doi.org/10.1016/s0378-5173(01)00757-8).
71. Brahmhat J., Patel L. Treatment of pharmaceutical wastewater by acoustic cavitation. *International Journal of Engineering Research and General Science*. 2015. Vol. 3, no. 2
72. Chandak S., Ghosh P., Gogate P. Treatment of real pharmaceutical wastewater using different processes based on ultrasound in combination with oxidants. *Chemistry Process Safety and Environmental Protection*. 2020. Vol. 137. P. 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.02.025>
73. Mahvi A. Application of ultrasonic technology for water and wastewater treatment. *Iranian Journal of Public Health*. 2009. Vol. 38, no. 2. P. 1–17.

- 74.**Determination of the ultrasonic effectiveness in advanced waste water. / S. Nasser et al. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2006. Vol. 3, no. 2. P. 109–116.
- 75.**Doosti M., Kargar R., Sayadi M. Water treatment using ultrasonic assistance: A review. *Environmental and Civil Engineering*. 2012. Vol. 2, no. 2. P. 96–110.
- 76.**Valverde J., Rudy C. Reduction of Coliforms presents in domestic residual waters by Air-Ozone Micro-Nanobubbles In Carhuaz city, Peru. *Journal of Nanotechnology*. 2017. Vol. 1, no. 1. P. 9–17.
- 77.** Cavitation: a tool for treatment of industrial waste water / D. Praveenkumar et al. *Journal of Emerging Technologies and Innovative Research*. 2020. Vol. 7, no. 9. P. 28–35.
- 78.** Hydrodynamic cavitation of brewery spent grain diluted by wastewater / A. Montusiewicz et al. *Chemical Engineering Journal*. 2017. Vol. 313. P. 946–956. DOI:[10.1016/J.CEJ.2016.10.132](https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.10.132)
- 79.** Performance and energetic analysis of hydrodynamic cavitation and potential integration with existing advanced oxidation processes: A case study for real life greywater treatment / A. Mukherjee et al. *Ultrasonic Sonochemistry*. 2020. Vol. 66. DOI:[10.1016/j.ultsonch.2020.105116](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105116)
- 80.** Gągol M., Przyjazny A., Boczkaj G. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation – A review. *Chemical Engineering Journal*. 2018. Vol. 338. P. 599–627. DOI:[10.1016/J.CEJ.2018.01.049](https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.01.049)
- 81.** Effective method of treatment of effluents from production of bitumens under basic pH conditions using hydrodynamic cavitation aided by external oxidants / G. Boczkaj et al. *Ultrasonics sonochemistry*. 2018. Vol. 40. P. 969–979. DOI:[10.1016/j.ultsonch.2017.08.032](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.08.032)
- 82.**Gągol M., Przyjazny A., Boczkaj G. Effective method of treatment of industrial effluents under basic pH conditions using acoustic cavitation – A comprehensive comparison with hydrodynamic cavitation processes *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 2018. Vol. 128. P. 103–113. DOI:[10.1016/J.CEP.2018.04.010](https://doi.org/10.1016/J.CEP.2018.04.010)

- 83.**Gągol M., Przyjazny A., Boczkaj G. Highly effective degradation of selected groups of organic compounds by cavitation based AOPs under basic pH conditions. *Ultrasonics sonochemistry*. 2018. Vol. 45. P. 257–266. DOI:[10.1016/j.ultsonch.2018.03.013](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.03.013)
- 84.**Thanekar P., Gogate P. R. Improved processes involving hydrodynamic cavitation and oxidants for treatment of real industrial effluent. *Chemistry Separation and Purification Technology*. 2020. Vol. 239. DOI:[10.1016/j.seppur.2020.116563](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116563)
- 85.**Thanekar P., Garg S., Gogate P. R. Hybrid treatment strategies based on hydrodynamic cavitation, advanced oxidation processes, and aerobic oxidation for efficient removal of naproxen. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020. Vol. 59, no. 9. P. 4058–4070. DOI:[10.1021/ACS.IECR.9B01395](https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.9B01395)
- 86.**Treatment of textile dyeing industry effluent using hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation reagents / S. Rajoriya et al. *Journal of hazardous materials*. 2018. Vol. 344. P. 1109–1115. DOI:[10.1016/j.jhazmat.2017.12.005](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.005)
- 87.**Fathul Karamah E., Nurcahyani P. A. Degradation of blue kn-r dye in batik effluent by an advanced oxidation process using a combination of ozonation and hydrodynamic cavitation. *Indonesian Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 19, no. 1. P. 41–47. DOI:[10.22146/IJC.26733](https://doi.org/10.22146/IJC.26733)
- 88.**Thanekar P., Murugesan P., Gogate P. R. Improvement in biological oxidation process for the removal of dichlorvos from aqueous solutions using pretreatment based on Hydrodynamic Cavitation. *Journal of water process engineering*. 2018. Vol. 23. P. 20–26. DOI:[10.1016/J.JWPE.2018.03.004](https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2018.03.004)
- 89.**Gogate P. R., Thanekar P., Oke A. Strategies to improve biological oxidation of real wastewater using cavitation based pre-treatment approaches. *Ultrasonics sonochemistry*. 2020. Vol. 64 DOI:[10.1016/j.ultsonch.2020.105016](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105016)
- 90.**Ramteke L. P., Gogate P. R. Treatment of toluene, benzene, naphthalene and xylene (BTNXs) containing wastewater using improved biological oxidation with pretreatment using Fenton/ultrasound based processes. *Journal of*

Industrial and Engineering Chemistry. 2015. Vol. 28. P. 247–260.
[DOI:10.1016/J.JIEC.2015.02.022](https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2015.02.022)

- 91.** Barik A. J., Gogate P. R. Degradation of 4-chloro 2-aminophenol using a novel combined process based on hydrodynamic cavitation, UV photolysis and ozone. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2016. P. 70–78.
[DOI:10.1016/j.ultsonch.2015.11.007](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.11.007)
- 92.** Barik A. J., Gogate P. R. Hybrid treatment strategies for 2,4,6-trichlorophenol degradation based on combination of hydrodynamic cavitation and AOPs. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2018. Vol. 40. P. 383–394.
[DOI:10.1016/j.ultsonch.2017.07.029](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.029)
- 93.** Bagal M. V., Gogate P. R. Degradation of 2,4-dinitrophenol using a combination of hydrodynamic cavitation, chemical and advanced oxidation processes. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2013. Vol. 20, no. 5. P. 1226–1235.
[DOI:10.1016/j.ultsonch.2013.02.004](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.02.004)
- 94.** Barik A. J., Gogate P. R. Degradation of 4-chloro 2-aminophenol using combined strategies based on ultrasound, photolysis and ozone. *Ultrasonic Sonochemistry*. 2016. Vol. 28. P. 90–99. [DOI:10.1016/j.ultsonch.2015.07.001](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.07.001)
- 95.** Thanekar P., Panda M., Gogate P. R. Degradation of carbamazepine using hydrodynamic cavitation combined with advanced oxidation processes. *Ultrasonics sonochemistry*. 2018. Vol. 40. P. 567–576.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.08.001>
- 96.** Patil P. N., Bote S. D., Gogate P. R. Degradation of imidacloprid using combined advanced oxidation processes based on hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2014. Vol. 21, no. 5. P. 1770–1777.
[DOI:10.1016/j.ultsonch.2014.02.024](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.02.024)
- 97.** Jawale R. H., Gogate P. R. Combined treatment approaches based on ultrasound for removal of triazophos from wastewater. *Ultrasonics sonochemistry*. 2018. Vol. 40. P. 89–96. [DOI:10.1016/j.ultsonch.2017.02.019](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.02.019)
- 98.** Intensified degradation of textile wastewater using a novel treatment of hydrodynamic cavitation with the combination of ozone / J. Wang et al. *Journal*

of Environmental Chemical Engineering. 2020. Vol. 8, no. 4.
DOI:10.1016/j.jece.2020.103959

99. Degradation of organic wastewater by hydrodynamic cavitation combined with acoustic cavitation / Y. Chunhai et al. *Ultrasonics sonochemistry*. 2018. Vol. 43. P. 156–165. DOI:10.1016/j.ultsonch.2018.01.013
100. Thakare Y. D., Wani K. S. Acoustic cavitation coupled with advance oxidation process for treatment of dairy industry wastewater. *International Journal of Creative Research Thoughts*. 2017. DOI: <http://doi.one/10.1727/IJCRT.17166>
101. Ластухін Ю. Харчові добавки Е-коди Будова, одержання, властивості. Львів : Центр Європи», 2009. 834 с.
102. Elaidic acid. [en.wikipedia.org](http://en.wikipedia.org/wiki/Elaidic_acid). URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Elaidic_acid.
103. Linoleic acid. [https://en.wikipedia.org/](https://en.wikipedia.org/wiki/Linoleic_acid). URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Linoleic_acid
104. Oleic acid. [https://en.wikipedia.org/](https://en.wikipedia.org/wiki/Oleic_acid). URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Oleic_acid.
105. E 415 – Ксантанова камедь. <https://uk.dobavkam.net/>. URL: <https://uk.dobavkam.net/additives/e-415>.
106. Нативний кукурудзяний крохмаль. <https://interstarch.com.ua/>. URL: <https://interstarch.com.ua/uk/products/native-regular-corn-starch2/native-regular-corn-starch2>
107. Sodium stearate. [https://en.wikipedia.org/](https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_stearate). URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_stearate.
108. Фалик Т. С. Екологічні проблеми крафтових пивоварень та способи їх вирішення : дисертація. Львів, 2018. 157 с.
109. Ziembowicz S., Kida M., Koszelnik P. Sonochemical formation of hydrogen peroxide. *The 2nd International Electronic Conference on Water Sciences* : International Conference, Rzeszów, 16–30 November 2017. P. 188.
110. Escudero R., Tavera F. J., Espinoza E. Treating of waste water applying bubble flotation. <https://www.intechopen.com>

URL:<https://www.intechopen.com/books/water-treatment/treating-of-waste-water-applying-bubble-flotation> (date of access: 15.11.2011).

111. Шевчук Л., Старчевський В. Фізико-хімічні закономірності та особливості дії ультразвуку в процесах очищення стічних вод. *Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2006. Т. 553, № 86. С. 190–193.
112. Wei Z., Spinney R., Yang Z. Effect of pH on the sonochemical degradation of organic pollutants. *Environmental Chemistry Letters*. 2016. Vol. 14. P. 163–182.
113. Вітенько Т., Гумницький Я. 1. Механізм активуючого действия гидродинамической кавитации на воду. *Химия и технология воды*. 2007. Т. 29. С. 422–432.
114. Гащин О. Р., Вітенько Т. Н. 1. Оцінка ефективності та інтенсивності роботи кавітаційних пристроїв у технології водопідготовки. *Енергетика та електрифікація*. 2009. С. 49–52.
115. Вітенько Т. М., Волікова Н. М. Гідродинамічна кавітація в процесах дезинфекції води. *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»*. 2002. Т. 42. С. 77–80.
116. Коваль І. З., Старчевський В. Л. 1. Інтенсифікуюча дія барботованих газів у процесах ультразвукового знезараження води. *Наукові вісті Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут"*. 2012. Т. 1. С. 137–140.
117. Innovative technologies of water treatment for intensification of crop growth / Л. І. Шевчук et al. *Technology audit and production reserves*. 2013. Vol. 1, no. 2(9). <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2013.12180>
118. Дослідження природи кавітаційно-магнітного впливу на воду та вібраційне обладнання для зміни її властивостей / Р. Сілін та ін. *Автоматизація виробничих процесів у машинобудуванні та приладобудуванні*. 2013. Т. 47. С. 133–144.
119. Сілін Р. І., Гордєєв А. І. 1. вібраційні машини для зміни властивостей води. *Вібрації в техніці та технологіях*. 2013. Т. 4, № 72. С. 123–128.

- 120.** Pharmaceutical industry wastewater: review of the technologies for water treatment and reuse / G. Chandrakanth et al. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2014. Vol. 53. P. 11571–11592.

ДОДАТОК А

1. Методика приготування розчинів дихромату калію та солі Мора

Для приготування титрованого розчину зі встановленим поправочним коефіцієнтом із стандарт – титрів, необхідно вміст ампули перенести в мірну колбу місткістю 1000 см³ – для дихромату калію, та в колбу місткістю 500 см³ – для солі Мора. Температура дистильованої води повинна бути 20 °С.

2. Методика приготування м'ясо – пептонного агару

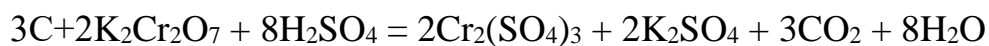
Для приготування м'ясо – пептонного агару (МПА) потрібно внести 35 г препарату в 1 дм³ дистильованої води, розмішати та кип'ятити 2-3 хв до повного розплавлення агару. Далі необхідно профільтрувати одержаний розчин через ватно – марлевий фільтр, розлити у посуд та стерилізувати у автоклаві за температури 121 °С протягом 20 хв. Поживне середовище охолоджують до температури (40 – 50) °С та розливають у стерильні чашки Петрі. Після застигання середовище, дотримуючись правил асептики, підсушують до температури 37 °С протягом 50 хв.

3. Методика приготування середовища Буліра

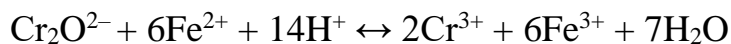
До 1 л розведеного МПА додають 15 г лактози або манніту і 6 мл 1%-го водного розчину нейтрального червоного Рн середовища знаходиться в межах 7.4 – 7.6. Стерильне середовище повинно бути прозорим і забарвленим у вишнево-червоний колір

4. Методика визначення хімічного споживання кисню

На першому етапі відбувається окиснення органічних речовин сумішшю K₂Cr₂O₇ та H₂SO₄ при кип'ятінні:



Другим етапом є титрування надлишку дихромату розчином солі Мора (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O) в присутності індикатора N-фенілантранілової кислоти:



У колбу зі шліфом поміщають реакційну суміш, до складу якого входять: проба досліджуваного розчину об'ємом 5 см³, дистильована вода об'ємом 45 см³, 20 см³ 0,2 н розчину дихромату калію та 10 см³ концентрованої сульфатної кислоти. Розчин перемішують і кип'ятять впродовж двох годин, після чого промивають

стілки холодильника 10 см³ дистильованої води та від'єднують холодильник. Після охолодження, в колбу з реакційною сумішшю додають 3-4 краплі розчину N-фенілантранілової кислоти і титрують 0,1 н розчином солі Мора до зміни забарвлення розчину. Таким же чином проводять холостий дослід, проте, замість 5 см³ досліджуваного розчину, використовують дистильовану воду.

Дихроматним методом вдається окиснити 95-98 % органічних речовин. Однак, є окремі хімічні речовини, які окиснюються надзвичайно повільно і настільки інертні до окиснення, що навіть після двохгодинного кип'ятіння з сильним окиснювачем, можуть бути лише частково окисненими. Проте, тільки цей метод дає уявлення про присутність в досліджуваному розчині практично всіх органічних (легко і важкоокиснюваних) забруднюючих речовин і мінеральних домішок води, і надавати об'єктивну інформацію про ступінь загальної забрудненості води. Крім органічних речовин, показник ХСК включає споживання кисню на окиснення неорганічних сполук: NO₂⁻, S₂⁻, S₂O₃²⁻, Fe₂⁺, SO₃²⁻ тощо.

Значення ХСК розраховують за рівнянням:

$$\text{ХСК} = \frac{1000 \times (V_1 - V_2) \times K \times T}{V_{\text{пр}}}, [\text{мгО}_2/\text{дм}^3] \quad (1)$$

де: V₁ – об'єм розчину солі Мора, витрачений на холостий дослід, см³;

V₂ – об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування проби, см³;

V_{пр} – об'єм проби води взятої на аналіз, см³;

T = 1,6 мг – маса кисню, яка еквівалентна 1 см³ 0,2н розчину K₂Cr₂O₇ ;

K – поправочний коефіцієнт до концентрації солі Мора.

5. Методика визначення мікробного числа

Приготування м'ясо – пептонного агару

35 г препарату розмішуємо в 1 л дистильованої води і кип'ятимо 1-2 хв до повного розчинення агару. Гарячий агар розливаємо в стерильні пробірки з дотриманням всіх правил стерильності і обробляємо в автоклаві при температурі 121 °С, тиску 1 атм впродовж 20 хв.

Приготування стерильної води

В термостійку колбу набираємо водопровідну воду, закриваємо корком і кип'ятимо три доби по 30-40 хв.

Оскільки, у воді є велика кількість мікроорганізмів, на практиці їх неможливо порахувати. Тому, необхідно провести розведення досліджуваної проби, враховуючи походження досліджуваної води:

- 1) водопровідна вода – одне розведення;
- 2) підземні води – два розведення;
- 3) поверхневі води (відкриті водойми), промислові стічні води – три розведення.

Попередньо розлите в стерильні пробірки поживне середовище (МПА) розтоплюємо на водяній бані. У стерильну чашку Петрі вносимо стерильною піпеткою 1 мл проби води з дотриманням правил стерильності. При цьому злегка піднімаємо кришку на чашці Петрі та швидко видуваємо воду з піпетки, сюди ж вносимо поживне середовище. Повертаючи чашку, середовище перемішуємо з водою для рівномірного покриття дна. Чашку залишаємо на столі до застигання агару, при цьому бактеріальні клітини фіксуються в певній точці середовища. Потім чашки перевертаємо догори дном і переносимо у термостат, де витримуємо 48 год при температурі 36°C. Клітини бактерій розмножуються, їх маса зростає так, що утворюються колонії, помітні неозброєним оком. За кількістю колоній визначаємо кількість мікрорганізмів, що містяться у воді. Отримані результати перераховуємо на початкову пробу води з врахуванням розведення за формулою

$$X_{mo} = a \cdot 10^n, \quad (2)$$

де a – кількість колоній, які вирости в чашці;

n – розведення.

6. Методика визначення кількості бактерій групи кишкової палички

В поживне середовище Буліра засівають 111.1 мл початкової проби води за схемою:

- 100 мл - у колбу з середовищем;
- 10 мл - у велику пробірку з поплавком;
- 1,0 і 0,1 мл - у дві малі пробірки з поплавками.

Посуд з посівами поміщають у термостат і витримують 24 год при температурі 37°C, після чого спостерігають за змінами, які відбулися в середовищі. При наявності кишкової палички в середовищі відбувається зміна кольору з червоного на жовтий, середовище мутніє внаслідок зміни Рн від нейтрального до лужного, спостерігається утворення газу в поплавках. Відсутність через 24 год помутніння, жовтого забарвлення та утворення газу означає негативний результат. Наявність усіх вказаних ознак свідчить про присутність кишкової палички. На підставі цих результатів визначають colі-індекс та титр-colі.

Colі-індекс – кількість лактозопозитивних кишкових паличок (E. Coli) в 1 л (г) досліджуваного об'єкта.

Титр – colі – найменша кількість досліджуваного об'єкта, в якій міститься кишкова паличка. Чим менше значення colі-титру, тим більше забруднення стічної води.



ЗАТВЕРДЖУЮ»
Проректор
Національного університету
«Львівська політехніка»
Давидчак О.Р.
» _____ 2021 р.

АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи Вашкурак У.Ю.
"Вдосконалення кавітаційних технологій очищення промислових стічних вод"
у навчальний процес

Комісія у складі: голови науково-методичної ради Інституту хімії і хімічних технологій д.т.н., проф. Атаманюка В.М., членів науково-методичної ради Інституту хімії і хімічних технологій д.т.н., проф. Дзіняка Б.О., д.т.н., проф. Гринишина О.Б., завідувача кафедри технології органічних продуктів, д.х.н., проф. Піха З.Г. склала акт про те, що результати дисертаційної роботи Вашкурак У.Ю. "Вдосконалення кавітаційних технологій очищення промислових стічних вод" на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», зокрема, фрагмент роботи, що стосується вивчення кінетичних закономірностей та дослідження впливу природи газу на кавітаційне руйнування домішок стічних вод, віброкавітаційні методи знезараження води, використання кінетичної моделі кавітаційного процесу для оптимізації технологічних параметрів його здійснення, впроваджені в навчальний процес на кафедрі технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» і використовуються для проведення лабораторних занять з дисциплін "Методологія наукових досліджень" та «Технологія органічних продуктів».

Голова науково-методичної ради
Інституту хімії та хімічних технологій, проф.

В.М. Атаманюк

Члени комісії:

зав. кафедри ТОП, проф.

д.т.н., проф.

д.т.н., проф.

З.Г. Піх

Б.О. Дзіняк

О.Б. Гринишин



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор

ТОВ «Атлант-Стиль»

Головчак І.П.

..... 2020 р.

АКТ

дослідно-промислової апробації технології очищення стічних вод віброкавітаційним методом

Комісією в складі:

від ТОВ «Атлант-Стиль» - начальника виробництва Венгрин Р.В., технолога Прокопишина В.І., від Національного університету «Львівська політехніка» - завідувача кафедри технології органічних продуктів, д.х.н., професора Піха З.Г., д.т.н., професора кафедри технології органічних продуктів Шевчук Л.І., аспіранта НУ «ЛП» кафедри технології органічних продуктів Вашкурак У.Ю. складено цей акт в тому, що за період з 1 жовтня 2020р. по 8 жовтня 2020р. на ТОВ «Атлант-Стиль» проведено очищення води від органічних та біологічних забруднень віброкавітаційним методом запропонованим працівниками Національного університету «Львівська політехніка».

Кавітаційний процес здійснювався при вібраційному коливному переміщенні в потоці рідини твердих тіл та сумісному барботуванні газів (кисню, повітря та азоту), які слугували зародками кавітації. Віброкавітаційне очищення проводилось при н.у. з частотою вібрацій в діапазоні – 34-75Гц, амплітудою коливань збурювачів кавітації – 0,5-1,5 мм, час обробки – 15хв.

У таблиці 1 представлено фізико-хімічні показники необроблених та оброблених стічних вод віброкавітаційним методом при барботуванні найбільш ефективного газу – азоту та оптимальній частоті вібрацій 37Гц.

Таблиця 1.

Фізико-хімічні показники якості стічних вод

№ п/п	Найменування показників	Одиниці вимірювань	До обробки	Після віброкавітаційної обробки
1.	Азот амонійний	г/м ³	20	13,9
2.	БСК ₅	г/м ³	224,83	25,47
3.	Водневий показник (рН)	-	6,5-7,5	6,3-6,5
4.	Завислі речовини	г/м ³	300	170,1
5.	Нітрити	г/м ³	1,5	0,57
6.	Нітрати	г/м ³	20,68	16,7
7.	Сухий залишок	г/м ³	1100	960
8.	Фосфати	г/м ³	10,2	7,1
9.	Хлориди	г/м ³	350	319
10.	ХСК	г/м ³	560	70

Комісія констатує, що розроблена технологія віброкавітаційного методу очищення стічних вод може використовуватись для серійного промислового виробництва на ТОВ «Атлант-Стиль». Застосування даного методу надає можливість використання очищеної води для технологічних цілей.

Від Національного університету
«Львівська політехніка»

Завідувач кафедри ТОП

д.х.н., проф. Піх З.Г.

д.т.н., проф. Шевчук Л.І.

аспірант кафедри ТОП

Вашкурак У.Ю.

Від ТОВ «Атлант-Стиль»

Начальник виробництва

Венгрин Р.В.

Технолог

Прокопишин В.І.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Заступник директора з розвитку

ТОВ «Інтер-Синтез»

к.т.н. Гладій С.Л.



«26» червня 2020 р.

АКТ

проведення випробувань віброкавітаційного методу очищення стічних вод

Ми, що нижче підписались, головний технолог Ластов'як Я.І., інженер Барницький С.І., інженер-біолог Фалик Г.С. від ТОВ «Інтер-Синтез» та д.т.н., професор Національного університету «Львівська політехніка» Шевчук Л.І., д.т.н., професор Національного університету «Львівська політехніка» Атаманюк В.М., аспірант кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» Вашкурак У.Ю. склали цей акт в тому, що з 23 червня по 26 червня 2020 року в лабораторії ТОВ «Інтер-Синтез» були проведені випробування віброкавітаційного методу очищення води від органічних забруднень, запропонований працівниками Національного університету «Львівська політехніка».

Досліджувались стічні води заводу після локальних очисних споруд, які призначені для скидання у відкриту водойму з наступними показниками: вміст органічних забруднень – 130-260 мг-екв/л, рН-6,7. Об'єм досліджуваної води для одноразових випробувань становив 15л, джерело кавітації – вібруючі збурювачі кавітації в низькочастотному режимі, частота вібрацій – 34-75Гц, амплітуда коливань збурювачів кавітації – 0,5-1,5 мм, час обробки – 15хв., газу: – повітря, технічний кисень, технічний азот.

Одержано наступні результати випробувань: вміст органічних забруднень після віброкавітаційної обробки в атмосфері кисню становив – 70-80 мг-екв/л (ступінь очищення 45-70%), що є задовільним показником для прямого скидання води у відкриту водойму. Щодо барботування в оброблюване середовище повітря, то ступінь очищення становив 30-50%. При барботуванні в досліджуване середовище технічного азоту було досягнуто найвищого ступеня очищення 90%, проте значення рН води після обробки в середовищі азоту зменшилось до рН-5.2, що зумовлює потребу в подальшій нейтралізації води.

Висновок: вважати, що проведені дослідження випробувано в реальних умовах функціонування виробництва і можуть бути рекомендовані для розширеного впровадження для очищення стічних вод від органічних забруднень.

Від Національного університету
«Львівська політехніка»

д.т.н., проф. Шевчук Л.І.

д.т.н., проф. Атаманюк В.М.

аспірант кафедри ТОП Вашкурак У.Ю.

Від ТОВ «Інтер-Синтез».

Ластов'як Я.І.

Барицький С.І.

Фалик Г.С.

м. Борислав 26 червня 2020р.