

8. Топкин, Ю. В. Удаление ионов тяжелых металлов из растворов ферритным методом [Текст] / Ю. В. Топкин, И. Г. Рода, Н. В. Афиногенов, Н. Н. Прищеп // Химия и технология воды. – 1990. – № 10. – С. 895–897.
9. Alyüz, B. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins [Text] / B. Alyüz, S. Veli // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 167, Issue 1-3. – P. 482–488. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.006
10. Doula, M. K. Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form [Text] / M. K. Doula // Water Research. – 2009. – Vol. 43, Issue 15. – P. 3659–3672. doi: 10.1016/j.watres.2009.05.037
11. Pan, B. Highly efficient removal of heavy metals by polymer-supported nanosized hydrated Fe(III) oxides: Behavior and XPS study [Text] / B. Pan, H. Qiu, B. Pan, G. Nie, L. Xiao, L. Lv et. al. // Water Research. – 2010. – Vol. 44, Issue 3. – P. 815–824. doi: 10.1016/j.watres.2009.10.027
12. Ghosh, S. Adsorptive removal of emerging contaminants from water using superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles bearing aminated b-cyclodextrin [Текст] / S. Ghosh, A. Z. M. Badruddoza, K. Hidajat, M. S. Uddin // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2013. – Vol. 1, Issue 3. – P. 122–130. doi: 10.1016/j.jece.2013.04.004

Окиснення органічних сполук протягом озвучування відбувається за реакцією першого порядку. Дисперсія мікроорганізмів є гетерогенною системою і окиснення відбувається за реакцією псевдо другого порядку. Після ультразвукової обробки води спостерігається пост-ефект дії акустичної кавітації, який полягає в зменшенні кількості мікроорганізмів та хімічного споживання кисню (ХСК). В обробленій ультразвуком воді ріст мікроорганізмів починається через 24 години

Ключові слова: акустична кавітація, водоочищення, кінетика реакції, біологічне забруднення, хімічне споживання кисню

Окисление органических соединений в течение озвучивания происходит по реакции первого порядка. Дисперсия микроорганизмов является гетерогенной системой и окисления происходит по реакции псевдо второго порядка. После ультразвуковой обработки воды наблюдается пост-эффект действия акустической кавитации, который заключается в уменьшении количества микроорганизмов и химического потребления кислорода (ХПК). В обработанной ультразвуком воде рост микроорганизмов начинается через 24 часа

Ключевые слова: акустическая кавитация, водоочистка, кинетика реакции, биологическое загрязнение, химическое потребление кислорода

УДК 66.684

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.46495

ВСТАНОВЛЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ ПРОВЕДЕННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ЗА ДОПОМОГОЮ УЛЬТРАЗВУКУ

Н. Л. Бернацька

Молодший науковий співробітник

Кафедра загальної хімії

Національний університет

«Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

E-mail: maksymiv.natali@gmail.com

1. Вступ

Стрімке зростання кількості населення, постійне збільшення водоспоживання промисловими підприємствами, скидання у природні водойми недостатньо очищених стоків, спричиняють погіршення стану водних ресурсів, а відтак і здоров'я людей. В Україні очисні споруди і технологія очищення води застаріли і не оновлюються. Існуючі в країні методи очистки водопровідної та стічних вод не розраховані на звільнення від вірусів. Навіть багатоступенна система очищення на водопровідних станціях, а саме: хлорування, коагуляція, відстоювання, фільтрування й знову хлорування повністю не захищають воду від деяких патогенних бактерій і вірусів. Для вирішення проблеми водоочищення необхідна розробка нових технологій, здатних покращити споживчі якості води. Міські стічні води

мають високий ступінь біологічного забруднення і внаслідок мікробіологічних процесів, які відбуваються в них, погіршуються органолептичні показники води, а також забиваються фільтри очисних установок та виникають інші небажані явища. Вважається, що на даний момент спосіб очищення води хлоруванням вже застарів і поступово відходить в минуле, проте в Україні, як і раніше, він широко застосовується на великих станціях водопідготовки. Більшість розвинених країн для очищення води широко застосовують озонування. Проте дана технологія досить дорога та складна і також володіє певними недоліками. Електрохімічне очищення води досить економічний спосіб. Проте за кордоном подібний метод не використовується для побутових вод, а застосовується виключно для промислового очищення води. Електрохімічне очищення води дозволяє знищити всі мікроорганізми, але при цьому, воно

може негативно вплинути на різні органічні речовини. У зв'язку з тим, що у воді можуть міститися абсолютно різні мікроорганізми і речовини, а точний аналіз стічних вод, як правило, не робиться, результат дії струму на цю воду ніхто передбачити не зможе. Відповідно, через непередбачуваність реакції речовин у воді, в ході її очищення можуть вийти не дуже безпечні сполуки.

Альтернативою існуючим методам водоочищення може стати застосування ультразвукової технології. Переважна більшість літературних даних демонструє ефективність застосування ультразвуку для прискорення окиснення органічних сполук або позитивний вплив на руйнування мікроорганізмів. Узагальнених даних по одночасному очищенні води як від хімічного, так і від біологічного забруднення практично немає, тому в цій статті розглянуто питання встановлення оптимальних умов проведення процесу очищення води від різних типів забруднень.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Явище кавітації та хімічні ефекти, які її супроводжують, викликають у науковців великий інтерес, тому можна стверджувати про формування області фізичної хімії – звукохімії [1]. На сьогоднішній день енергію кавітації застосовують у промисловості для інтенсифікації багатьох хіміко-технологічних процесів: екстракції [2], диспергування, емульгування [3], активації гетерогенних каталізаторів [4] та гетерогенно-каталітичних реакцій, інтенсифікації окиснювальних процесів [5]. Особливий інтерес викликає дослідження впливу ультразвуку (УЗ) на біохімічні процеси, особливо вплив на живі мікроорганізми, що може стати основою для процесів водоочищення та водопідготовки [1, 6]. Однак літературні дані мають розрізнений характер. Вода, яка містить органічні сполуки і мікроорганізми, є складним об'єктом для дослідження впливу ультразвуку на процеси, які відбуваються в ній під час обробки ультразвуком, а особливо після неї, оскільки у воді відбуваються самочинні процеси окиснення органічних сполук мікроорганізмами [7], автоліз клітин мікроорганізмів з виділенням органічних сполук різного складу [8], розвиток патогенних мікроорганізмів на продуктах розпаду непатогенних мікроорганізмів та інші процеси, розділити які практично неможливо [9, 10].

Узагальнюючи літературні дані можна виокремити основну проблему для встановлення ефективності застосування ультразвуку у процесах водоочищення – здатність ультразвукової кавітації забезпечити ефективне одночасне знешкодження хімічних та мікробіологічних домішок води і забезпечити необхідні показники якості води.

3. Мета і завдання досліджень

Метою даної роботи було дослідження впливу акустичної кавітації та кисню на процес очищення води від хімічного і біологічного забруднення та визначення оптимальних умов проведення процесу.

Для досягнення поставленої мети були поставлені наступні завдання:

- визначення кінетичних закономірностей очищення води від хімічного та біологічного забруднення;
- встановлення оптимальних умов ультразвукової обробки води (тривалість, ефективність застосування додаткового барботування кисню при озвучуванні);
- дослідження зміни величини хімічного та біологічного забруднення води, обробленої ультразвуком.

4. Експериментальна частина проведення ультразвукової обробки води з різних джерел

Були проведені дослідження впливу ультразвукової кавітації на воду з природних водойм, взяту з різних джерел, при різних умовах (весна, літо): Винниківське озеро (м. Львів, Україна), річка Страдч, дренажні системи сільськогосподарських підприємств Пустомитівського і Жидачівського районів, вода після очисних споруд ЗАТ «Ензим» з різними початковими значеннями ХСК0 та МЧ0 та різноманітними типами органічних та біологічних забруднень. Застосовувався ультразвуковий генератор УЗДН-2Т з робочою частотою 22 кГц та потужністю 40 Вт. ХСК та МЧ досліджувалися для кожного зразка. ХСК досліджували з допомогою стандартного методу. МЧ визначали до і після обробки з допомогою поверхневого висівання на м'ясопептонному агарі. Мікрофотографічні експерименти зроблені з допомогою електронного трансмісійного мікроскопу ПЕМ-100. Досліди з окиснення домішок у воді природних водойм проводили при $T=298\text{ K}$ і $p=1.105\text{ Па}$, підбираючи однакові умови експерименту для проведення процесу як в ультразвуковому полі, так і без нього.

5. Результати дослідження ефективності застосування спільної дії ультразвуку та кисню на забруднену воду та їх обговорення

Як видно з рис. 1, при обробці ультразвуком води природної водойми швидкість зменшення ХСК води значно більша, ніж її аерація киснем. В той же час одночасна обробка води ультразвуком при її аерації киснем збільшує швидкість процесу окиснення органічних сполук у воді. Проведення процесу згідно з останньою методикою дозволяє зменшити ХСК води до прийнятих норм для води. Зменшення ХСК води, взятої з відкритої водойми, добре описується кінетичних рівнянням другого порядку, причому в цьому випадку також спостерігається синергічний ефект дії кисню та ультразвукової кавітації.

Під час озвучення в присутності кисню відбувається значне зменшення мікробного числа (рис. 2) вже на перших хвилинах обробки води ультразвуком. При довготривалій обробці води ультразвуком з одночасною аерацією її киснем ступінь очищення води від біологічного забруднення може досягати 91 % (рис. 2). Це є значно вище, ніж вимагають нормативи для деяких видів мікроорганізмів.

Значне зменшення мікробного числа підтверджується результатами мікрофотографічних експериментів (рис. 3, а, б). З мікрофотографій видно, що під час обробки забрудненої води значно зменшується кількість висіяних колоній мікроорганізмів.

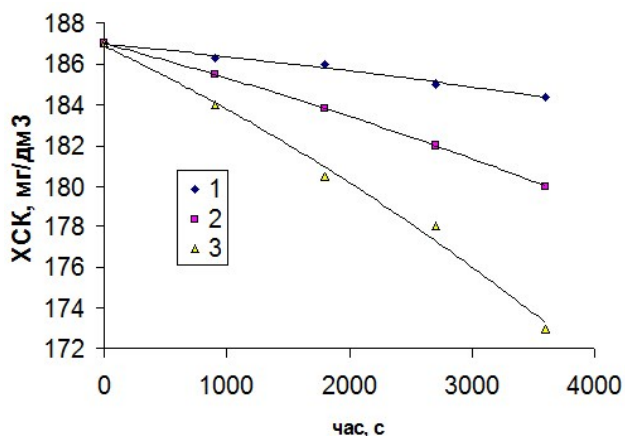


Рис. 1. Залежність ХСК від часу при обробці ультразвуком води з Винниківського озера при $T = 298\text{ K}$ і $p = 1 \cdot 10^5\text{ Па}$, $X_{CK0} = 187\text{ мг/дм}^3$ та різних умовах експерименту: 1 – O_2 ; 2 – УЗ; 3 – УЗ+ O_2

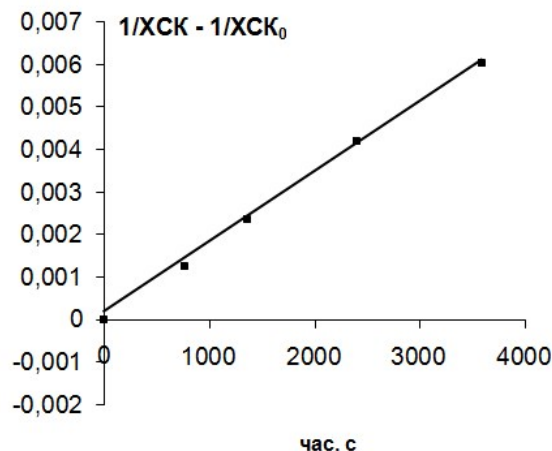


Рис. 4. Залежність ХСК води озера від тривалості обробки ультразвуком в координатах рівняння 2-го порядку

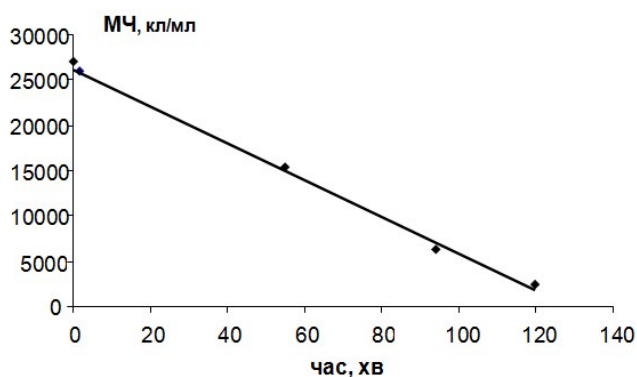


Рис. 2. Зміна в часі мікробного числа забрудненої води при $T=298\text{ K}$, $p=1 \cdot 10^5\text{ Па}$, $[MЧ_0]=27000\text{ кл/мл}$ при обробці УЗ та аерації киснем

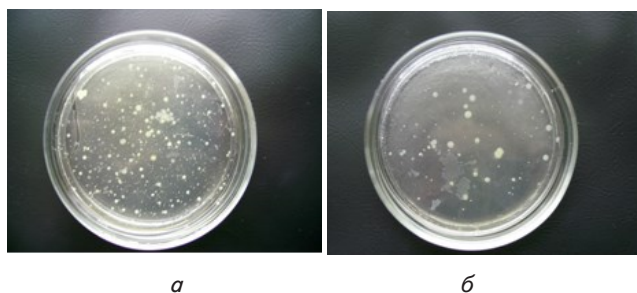


Рис. 3. Мікрофотографії води із забрудненої водойми: а – до обробки ультразвуком; б – після обробки ультразвуком протягом 60 хв

Як видно з рис. 4 зміна ХСК води в цьому випадку описується рівнянням реакції 2-го порядку.

Висока ефективність зменшення показника ХСК під час озвучування в атмосфері кисню пов'язана з тим, що в умовах кавітації утворюються пероксирадикали, пероксиди і оксорадикали, які приймають участь у радикально-ланцюговому окисненні органічних сполук і забезпечують високу швидкість процесу.

Дослідження окиснення забрудненої природної води при ультразвуковій обробці показує (рис. 5), що ХСК практично не змінюється за відсутності кисню (анаеробні умови). Барботування повітря та кисню через воду протягом озвучування підвищує швидкість зміни ХСК у порівнянні з швидкістю в аеробних умовах (рис. 5, криві 2, 3). Окиснення в анаеробних умовах не відбувається через відсутність ефективних окисників в системі і відповідно радикальних процесів окиснення. Хоча можна очікувати, що в даній системі можуть відбуватись процеси деструкції продуктів розкладу мікроорганізмів з утворенням газоподібних речовин, які дещо зменшують ХСК системи. Утворення гідрокси- та пероксирадикалів при акустичній обробці води в анаеробних умовах, очевидно, практично не впливає на зміну ХСК дисперсій мікроорганізмів.

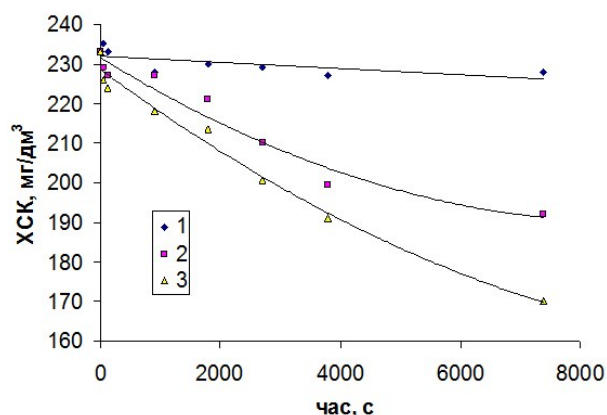


Рис. 5. Зміна ХСК води річки Страдч в часі протягом ультразвукової обробки в анаеробних умовах (1), в присутності повітря (аеробні умови) (2) і при барботуванні кисню через дисперсію (3)

Порівняння швидкостей окиснення органічних речовин в аеробних та анаеробних умовах дозволяє зробити висновок, що радикали $HO \cdot_2$ мають вищу окислювальну здатність.

Підтвердженням перебігу ланцюгового процесу можуть бути дані табл. 1, які показують збільшення константи швидкості процесу майже вдвічі при збіль-

шенні концентрації кисню у воді (повітря – кисень) за рахунок його барботування через забруднену воду.

Таблиця 1

Константи швидкості зміни ХСК природних водойм в часі протягом ультразвукової обробки в анаеробних умовах, в присутності повітря і при барботуванні кисню через дисперсію(аеробні умови) $\tau=1$ год, $T=308$ К

Зразок	умови	R ²	k, л/мг с
Вода з Винниківського озера	анаеробні	–	–
Вода з Винниківського озера	Аеробні (барботування повітря)	0.981	$(4.05 \pm 0,12) \cdot 10^{-6}$
Вода річки Страдч	Аеробні (барботування повітря)	0.994	$(3.95 \pm 0,18) \cdot 10^{-6}$
Вода з Винниківського озера	Аеробні (барботування кисню)	0.999	$(8.67 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$
Вода річки Страдч	Аеробні (барботування кисню)	0.998	$(6.76 \pm 0,14) \cdot 10^{-6}$

При великому забрудненні води, що надходить із дренажних систем полів до природних водойм уже через 2 год озвучування в атмосфері кисню ефективність зменшення ХСК становить 75 % (рис. 6), а далі практично не змінюється. Це, очевидно, пов'язано з тим, що органічні домішки, які присутні в природній воді, мають різну реакційну здатність до радикально-пероксидного окиснення і є певний тип речовин, які в даних умовах не окислюються, що і спостерігається при зміні ХСК від часу. Це підтверджується даними табл. 2–3.

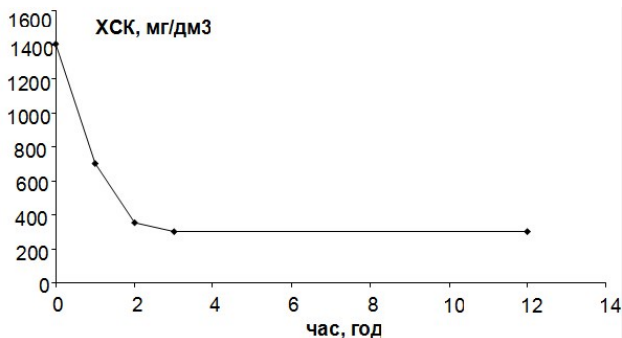


Рис. 6. Залежність величини ХСК від часу обробки ультразвуком для забрудненої води поблизу дренажних систем сільськогосподарських підприємств Жидачівського району

Таблиця 2

Залежність показника ХСК води річки Стрий від тривалості обробки ультразвуком

Тривалість озвучування, год	ХСК, мг/дм ³	Е %
0	310	0
1	273	12
2,5*	224	28
3	224	–

Примітка: * – дію ультразвуку припинено

Таблиця 3

Залежність показника ХСК води з джерела від тривалості обробки ультразвуком

Тривалість озвучування, год	ХСК, мг/дм ³	Е %
0	187	–
1	163	14
1,5	116	38
2,5*	116	–

Примітка: * – дію ультразвуку припинено

Оскільки в очищуваній воді велику роль відіграє зміна концентрації біологічних та органічних забруднень за певний період часу після завершення процесу окиснення нами було досліджено зміну показників ХСК і біологічного забруднення за досить тривалий час після обробки води ультразвуком.

В аеробних умовах зберігання дисперсій, необроблених ультразвуком, величина ХСК повільно зростає, досягаючи максимуму протягом 6–10 днів і далі залишається постійною. Під час зберігання в аеробних умовах розчинів із надлишком органічних речовин значення ХСК за 2 тижні зменшилось із 7181 мг/дм³ до 6504 мг/дм³. Під час зберігання води, обробленої ультразвуком, значення ХСК залишалось постійним протягом 2 тижнів (рис. 7).

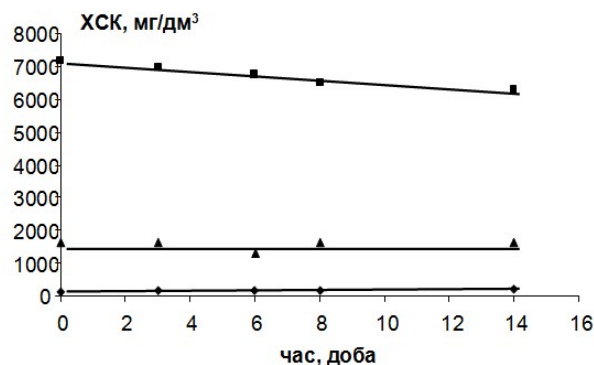


Рис. 7. Зміна в часі ХСК води з різними концентраціями біологічного та органічного забруднення, обробленої ультразвуком

Слід зазначити, що процеси окиснення органічних домішок у воді продовжуються ще протягом певного часу після обробки води ультразвуком, про що свідчать дані в табл. 4.

Таблиця 4

Зміна ХСК після озвучування забрудненої води поблизу дренажних систем сільськогосподарських підприємств Пустомитівського району навесні та взимку

Період року	T, год	ХСК, мг/дм ³
Навесні	0	1404
	1	702
	2*	351
	3	300
Взимку	24	300
	0	310
	1	273
	2,5	224
	24	233

Як видно з табл. 4, окиснення органічних сполук спостерігається ще протягом 2–3-х годин після обробки води ультразвуком, про що свідчить зменшення ХСК води. Це, очевидно, обумовлено великою концентрацією кисню в воді та значною концентрацією активних радикалів, які утворилися під час обробки води ультразвуком. Кількість залишкових органічних сполук у воді залежить як від виду мікроорганізмів в досліджуваній системі, так і від їх кількості і терміну протікання мікробіологічних процесів до обробки системи ультразвуком.

Як видно з рис. 8, протягом двохтижневого зберігання ХСК води практично не змінюється (в межах похибки експерименту), а мікробне число починає зростати, починаючи з другої доби зберігання і досягає початкового значення на кінець 7 дня.

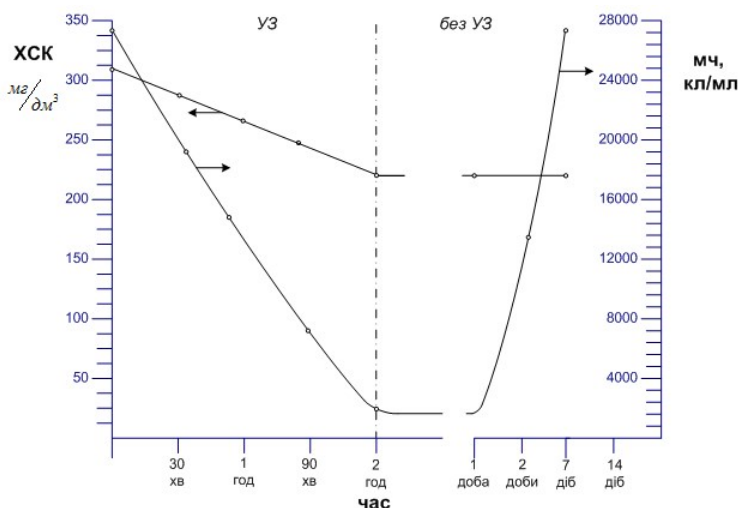


Рис. 8. Залежність зміни ХСК та МЧ води з природної водойми при обробці ультразвуком та її зберіганні

Зростання МЧ води, яка початково містить біологічні забруднення і органічну складову, але яка не

піддавалась ультразвуковій обробці, настає відразу. Зазначимо, що пост-ефект дії ультразвуку є аналогічним для фотохімічної обробки води, однак для фотохімічного ініціювання він є значно нижчим (до 2 год).

6. Висновки

Показано ефективність застосування акустичної кавітації для знезараження та очищення природної води з різних водойм Львівської області. Після обробки забрудненої води ультразвуком відбулось зменшення величини хімічного (ХСК) та біологічного (МЧ) забруднення води.

Встановлено кінетичні закономірності очищення води від хімічного та біологічного забруднення. Окиснення водорозчинних органічних сполук протягом озвучування відбувається за реакцією першого порядку. Дисперсія мікроорганізмів є гетерогенною системою і окиснення відбувається за реакцією псевдо другого порядку.

Встановлено оптимальні умови ультразвукової обробки води (тривалість, ефективність застосування додаткового барботування кисню при озвучуванні). необхідні показники якості води отримуються вже через годину дії акустичної кавітації в присутності кисню. Відбувається значне зменшення мікробного числа вже на перших хвилинах обробки води ультразвуком. Через 1 год обробки ультразвуком з одночасною аерацією киснем ступінь очищення води може досягати 91 %.

Дослідження зміни величини хімічного та біологічного забруднення води, обробленої ультразвуком. Після ультразвукової обробки забрудненої води спостерігається пост-ефект дії акустичної кавітації, який полягає в зменшенні кількості мікроорганізмів в одиниці об'єму та ХСК. В обробленій УЗ воді ріст мікроорганізмів починається тільки через 24 години.

Література

- Goncharuk, V. Use of Ultrasound in Water Treatment [Text] / V. Goncharuk, V. Malyarenko, V. Yaremenko // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2008. – Vol. 30, Issue 3. – P. 137–150. doi: 10.3103/s1063455x08030028
- Chisti, Y. Sonobioreactors: using ultrasound for enhanced microbial productivity [Text] / Y. Chisti // Trends in Biotechnology. – 2003. – Vol. 21, Issue 2. – P. 4–6. doi: 10.1016/s0167-7799(02)00033-1
- Nasseri, S. Determination of the ultrasonic effectiveness in advanced wastewater treatment [Text] / S. Nasseri // Environmental Health Science Engineering. – 2006. – Vol. 3, Issue 2. – P. 109–116.
- Kalumuck, K. Remediation and disinfection of water using jet generated cavitation [Text] / K. Kalumuck // Fifth International Symposium on Cavitation, 2003. – P. 5–12.
- Mason, T. New Evidence for the Inverse Dependence of Mechanical and Chemical Effects on the Frequency of Ultrasound [Text] / T. Mason, A. Cobley, J. Graves. // Ultrasonics Sonochemistry. – 2011. – Vol. 18, Issue 1. – P. 226–230. doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.05.008
- Jambrak, A. Effect of Ultrasound Treatment on Particle Size and Molecular Weight of Whey Protein [Text] / A. Jambrak, T. Mason, V. Lelas, L. Paniwnyk, Z. Herceg // Journal of Food engineering. – 2014. – Vol. 121. – P. 15–23. doi: 10.1016/j.foodeng.2013.08.012
- Chemat, F. Application of Ultrasound in Food Technology: Processing, Preservation and Extraction [Text] / F. Chemat, Z. Huma, M. Khan // Ultrasonics Sonochemistry. – 2011. – Vol. 18, Issue 4. – P. 813–835. doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.11.023
- Gao, S. Inactivation of Microorganisms by Low-frequency high-power Ultrasound: A Simple model for the inactivation mechanism [Text] / S. Gao, G. Lewis, M. Ashokkumar, Y. Hemar // Ultrasonics Sonochemistry. – 2014. – Vol. 21, Issue 1. – P. 454–460. doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.06.007
- Vasilyak, L. Ultrasound Application in Systems for the Disinfection of Water [Text] / L. Vasilyak // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2010. – Vol. 46, Issue 5. – P. 489–493. doi: 10.3103/S1068375510050133
- Madhu G. Cavitation Techniques for Wastewater Treatment: A Review [Text] / G. Madhu, K. Rajanandam, A. Thomas // The IUP Journal of Chemical Engineering. – 2010. – Vol. 11, Issue 3. – P. 58–79.