

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

На правах рукопису

ПРЕДЗИМІРСЬКА ЛЕСЯ МИХАЙЛІВНА

УДК 66.084; 628.31; 658.265; 534.29

**КАВІТАЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНИХ І СТІЧНИХ ВОД ВІД
ОРГАНІЧНИХ ТА БІОЛОГІЧНИХ ЗАБРУДНЕНЬ**

21.06.01 – Екологічна безпека

Дисертація

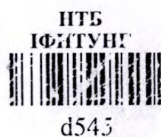
на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

Науковий керівник:

кандидат технічних наук,

доцент Шевчук Л.І.



Ідентичність усіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ.

Вчений секретар спеціалізованої

вченої ради



/В.Р. Хомиш/

Львів – 2015

d545 / МБА

ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	13
1.1.Сучасна екологічна оцінка стану гідросфери.....	13
1.1.1.Екологічні проблеми антропогенного впливу на стан водойм в Україні.....	14
1.1.2.Аналіз стану забруднення водних об'єктів стічними водами промислових підприємств.....	18
1.2.Порівняльна характеристика методів водоочищення	22
1.3.Прогресивні методи очищення поверхневих та стічних вод.....	29
1.4.Теоретичні основи застосування кавітації в рідинних середовищах.....	35
1.4.1.Природа і властивості кавітації в рідинах	36
1.4.2.Механізм і фізико-хімічна дія кавітації	38
1.5.Застосування кавітації для очищення води з різними видами забруднень...	41
1.5.1.Характеристика ефектів впливу кавітації на біологічні об'єкти.....	41
1.5.2.Деструкція хімічних забруднень в умовах кавітації	45
1.6.Особливості кавітаційного очищення води в атмосфері газів	48
1.7.Цілі та завдання досліджень.....	51
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОПРАЦЮВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ	53
2.1.Характеристика об'єктів досліджень	53
2.2.Опис експериментальної ультразвукової установки	55
2.3.Опис експериментальної віброкавітаційної установки.....	58
2.4.Методики проведення аналізів і оброблення результатів досліджень	60
2.4.1.Визначення хімічного споживання кисню	60
2.4.2.Визначення ступеня окиснення органічних речовин	62
2.4.3.Визначення загальної кількості мікроорганізмів.....	62
2.4.4.Визначення ступеня відмирання мікроорганізмів	63
2.4.5.Визначення ефективної константи швидкості процесу очищення...	64
Висновки до розділу 2.....	65

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПРИРОДИ ГАЗІВ НА ПРОЦЕС ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОДОЙМ В КАВІТАЦІЙНИХ УМОВАХ.....	66
3.1.Встановлення закономірностей впливу природи газів на модельні розчини в ультразвуковому полі.....	66
3.1.1.Дослідження впливу природи газів на процес інактивації бактерій різного роду в кавітаційних умовах	66
3.1.2.Встановлення закономірностей впливу азоту і повітря на знезараження бактерій різного роду	77
3.2.Дослідження ефективності застосування кавітації для очищення забруднених водоймищ	85
3.2.1.Дослідження впливу природи газу на кавітаційне очищення води із озера с. Завидовичі	86
3.2.2.Визначення впливу природи різних газів на очищення води із озера с.Глинна-Наварія в умовах кавітації.....	90
Висновки до розділу 3.....	94
РОЗДІЛ 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПРИРОДИ ГАЗІВ НА КАВІТАЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ СТОКІВ.....	95
4.1.Очищення стоків пивоварного виробництва в кавітаційних умовах в атмосфері різних газів.....	95
4.2.Дослідження впливу ультразвуку на процес очищення стічних вод молочної промисловості в присутності газів різної природи.....	102
4.2.1.Ідентифікація хімічних і біологічних забруднень в стоках молокозаводу	103
4.2.2.Дослідження впливу природи різних газів на очищення стоків молокозаводу в ультразвуковому полі.....	105
Висновки до розділу 4.....	111

РОЗДІЛ 5. КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВПЛИВУ ФІЗИЧНИХ ЧИННИКІВ НА ПРОЦЕС ОЧИЩЕННЯ СТОКІВ В УМОВАХ КАВІТАЦІЇ	112
5.1.Математичне моделювання процесу кавітаційного очищення стічних вод пивзаводу.....	112
5.1.1.Математичне моделювання процесу кавітаційного окиснення органічних речовин стічних вод пивзаводу	113
5.1.2.Математичне моделювання процесу кавітаційного знезараження стічних вод пивзаводу.....	116
5.2.Визначення оптимальних параметрів процесу очищення стоків пивоварної промисловості.....	118
5.2.1.Визначення закономірностей впливу температури на очищення стоків пивоварні	119
5.2.2.Дослідження впливу тиску на очищення стічних вод пивоварні....	122
5.3.Оптимізація процесу очищення стоків молочної промисловості в ультразвуковому полі.....	125
5.3.1.Дослідження впливу температури на очищення стоків молокозаводу	127
5.3.2.Визначення закономірностей впливу тиску на очищення стічних вод молокозаводу	130
Висновки до розділу 5.....	132
РОЗДІЛ 6. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ ВІБРОКАВІТАЦІЇ В ПРОЦЕСАХ ВОДООЧИЩЕННЯ.....	134
6.1.Класифікація та порівняльна характеристика кавітаційних пристроїв для оброблення рідких середовищ	134
6.2.Дослідження впливу віброкавітації на процес очищення природних та стічних вод	138
6.2.1.Дослідження ефективності впливу віброрезонансної кавітації на очищення поверхневих вод.....	139

6.2.2.Інтенсифікація процесу очищення стічних вод методом віброрезонансної кавітаційної обробки	141
6.3.Опис технологічної схеми та конструкції апарата для віброкавітаційного очищення природних та стічних вод	146
6.4.Економічне обґрунтування ефективності технології віброкавітаційного очищення	155
6.4.1.Техніко-економічні розрахунки ефективності технології віброкавітаційного очищення	155
6.4.2.Еколого-економічна оцінка ефективності віброкавітаційного методу очищення.....	157
Висновки до розділу 6.....	161
ВИСНОВКИ.....	163
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	165
ДОДАТКИ.....	195
Додаток А	196
Додаток Б.....	197
Додаток В	199

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- БСК – біологічне споживання кисню;
ГДК – гранично допустима концентрація;
ГДС – гранично допустимий скид;
ЕПР – метод електронного парамагнітного резонансу;
ЛГС – леткі галогенорганічні сполуки;
МО – мікроорганізми;
МПА – м'ясопептонний агар;
МЧ – мікробне число;
ПФЕ – повнофакторний експеримент;
СЛ – соноломінісценція;
УЗ – ультразвук;
УЗК – ультразвукові коливання;
УФВ – ультрафіолетове випромінювання;
ХСК – хімічне споживання кисню;
AOP – Advanced Oxidation Processes.

ВСТУП

Актуальність теми. Очищення стічних вод являється надважливою екологічною проблемою народного господарства будь-якої країни, нехтування якою може призвести до значних негативних наслідків у вигляді екологічних катастроф національного масштабу. Саме тому її необхідно вирішувати якомога оперативніше, використовуючи новітні очисні технології, устаткування та методи очищення. Проблема очищення стічних вод є особливо актуальною для України, де через застосування морально застарілих технологій більшість стоків характеризуються високим рівнем хімічного і біологічного забруднення. І чи не основними джерелами забруднення довкілля тут постають підприємства харчової промисловості та переробки сільськогосподарської продукції. Переважна більшість таких стічних вод скидається неочищеними у природні водойми, на поля фільтрації чи в каналізацію, створюючи відчутне екологічне навантаження на довкілля.

Для зменшення шкідливого впливу стічних вод на навколишнє середовище особливої актуальності набуває удосконалення існуючих і впровадження нових перспективних технологій водоочищення із застосуванням високоефективних методів, здатних надійно знезаражувати і очищати воду незалежно від ступеня її хімічного чи біологічного забруднення. Один із перспективних шляхів вдосконалення очисних технологій є використання для інактивзації контамінаційної мікрофлори і очищення від органічних забруднень у водному середовищі кавітаційних явищ. Перші лабораторні дослідження кавітації були здійснені російським вченим-фізиком Лебедєвим П. П. наприкінці ХІХ, у подальшому дослідженням кавітаційних явищ приділяли увагу багато інших видатних вчених. Так зокрема вирішенню проблем інтенсифікації технологічних процесів за допомогою кавітації присвячені роботи Бергмана Л. [1], Розенберга Л. Д. [2], Эльпінера І. Є. [3], Пірсола І. С. [4], Мейсона Т. [5], Шутилова В. А. [6], Новицького Б. Г. [7], Маргуліса М. А. [8], Аграната Б. А. [9], Федоткіна І. М. [10], Сиротюка М. Г. [11].

Кавітаційні технології є екологічно безпечним засобом підвищення ефективності технологічних процесів у різних галузях народного господарства. Із

огляду на відносну дешевизну, надійність та екологічну безпечність кавітаційне очищення води має безсумнівну перспективу закріпити свою визначальну роль в охороні водного басейну. Разом з тим, кавітаційні технології сьогодні ще не можна вважати досконалими. Вартість та ефективність процесу кавітаційного очищення стічних вод в значній мірі залежать від ступеня їх забрудненості, а також технологій і обладнання, які використовуються для їх обробки. Найбільш придатні конструктивні схеми та режими експлуатації кавітаційного устаткування для водоочисних технологій (робочий тиск, температура, швидкість потоку, хімічний склад і концентрація компонентів тощо) чинять визначальний вплив на ефективність очисного процесу. Однак вони мало досліджені, потребують ґрунтовних лабораторних та виробничих випробувань, адаптації до конкретних виробничих умов. Це свідчить про актуальність теоретико-експериментальних досліджень, спрямованих на створення високопродуктивних і ефективних очисних технологій із використанням кавітаційних процесів та явищ і розробку втілюючого їх устаткування, що не тільки матиме широке застосування у промисловості, а й спроможне істотно підвищити екологічну безпеку підприємств завдяки пониженню кількості викидів шкідливих речовин у водне середовище.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є складовою наукових досліджень кафедр загальної хімії та технології органічних продуктів Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету «Львівська політехніка»: «Дослідження кінетики і механізму процесів окиснення і співполімеризації органічних речовин з метою одержання нових речовин для обробки металів, волокнистих матеріалів. Застосування енергії акустичної кавітації для інтенсифікації окиснювальних процесів» (№ держреєстрації 0110U004691) та виконувалася згідно держбюджетної теми «Застосування віброкавітації для інтенсифікації хіміко-технологічних процесів» (№ держреєстрації 0113U001369), у рамках якої автор був виконавцем окремих розділів.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є розроблення заходів підвищення екологічної безпеки промислових виробництв шляхом

створення основ кавітаційної технології очищення стічних вод від органічних і біологічних забруднень та устаткування для її реалізації.

Для досягнення поставленої мети необхідно було виконати наступні завдання:

- здійснити аналіз сучасного стану та виокремити основні джерела екологічної небезпеки докільно від діяльності широко розповсюджених підприємств переробки сільськогосподарської продукції та харчової промисловості;

- дослідити ефективність впливу кавітаційної обробки на динаміку процесу інактивації мікроорганізмів (МО) поверхневих водойм на прикладі бактерій роду *Sarcina*, *Bacillus*, *Diplococcus*, *Pseudomonas*;

- дослідити вплив барботування газів різної природи у кавітаційну зону обробки на показники якості очищення стічних вод із органічними та біологічними забрудненнями (на прикладі стоків молокозаводу та пивзаводу);

- встановити оптимальні технологічні параметри кавітаційної обробки стічних вод в атмосфері найбільш ефективного газу;

- створити математичні моделі процесів окиснення органічних домішок та знезараження МО в кавітаційному полі;

- розробити технологію кавітаційного очищення природних та стічних вод від органічних та біологічних забруднень, провести її випробування з метою подальшого промислового використання.

Об'єкт досліджень – процес очищення стічних та поверхневих вод від органічних та біологічних забруднень.

Предмет досліджень – кавітаційне окиснення органічних речовин та знезараження мікроорганізмів стічних та природних вод в атмосфері різних газів.

Методи досліджень. Дослідження проводилися в лабораторних умовах на модельних розчинах та на реальних поверхневих водоймах і стічних водах підприємств молочної та пивоварної промисловостей. В процесі досліджень було використано теоретичні та експериментальні методи. До теоретичних належать: порівняння методів очищення стічних вод, аналіз об'єктів досліджень, систематизація та узагальнення одержаних результатів. При виконанні досліджень були використані такі експериментальні методи: біхроматний метод визначення

сумарного вмісту органічних компонентів стічних вод за кількістю кисню, що витрачається на окиснення (ХСК), визначення загальної кількості МО за показником загального мікробного числа (МЧ), мікроскопування фіксованих зразків МО, рН-метрія. Для оцінки експериментальних результатів були використані математичні методи обробки отриманих експериментальних даних.

Наукова повизна одержаних результатів. На основі проведених комплексних досліджень зі зменшення забруднення довкілля стічними водами, що вміщують органічні та біологічні шкідливі компоненти, розроблено технологію кавітаційного очищення стічних вод та реалізуючого її кавітаційного устаткування. Вперше отримано такі наукові результати:

- встановлено, що ефективність кавітаційного та віброкавітаційного очищення забруднених МО та органічними речовинами водних розчинів залежить від природи барботованого газу, тиску та температури оброблюваного середовища;

- показано, що істотним способом інтенсифікації процесу кавітаційного очищення є барботування газу крізь озвучуване середовище, що забезпечує знезараження монокультур у воді, а саме: *Sarcina*, *Bacillus*, *Diplococcus*, *Pseudomonas*;

- встановлено закономірності кавітаційного очищення стічних вод залежно від температури і тиску процесу, які дають змогу отримати оптимальні параметри обробки стоків молокозаводу та пивзаводу, і досягнути високого (99,78% і 99,98%) ступеня очищення стоків відповідно;

- виявлено синергізм дії віброкавітації в присутності газу, що підтверджено розрахованими значеннями ефективних констант руйнування органічних сполук та знезараження МО;

- розроблено математичну модель процесу кавітаційного очищення води від органічних та біологічних забруднень стічних вод, яка забезпечує оперативне регулювання параметрів очищення в залежності від якості води;

- отримала подальший розвиток технологія з застосуванням кавітації для очищення стічних вод за допомогою електромагнітного віброкавітатора

резонансного типу, яка дає змогу підвищити енергоефективність очищення стоків та зменшити техногенне забруднення гідросфери.

Практичне значення одержаних результатів. На підставі результатів експериментальних досліджень, встановлено, що ефективним способом інтенсифікації процесу кавітаційного очищення забруднених органічними домішками та МО стічних вод є введення в оброблюване середовище азоту, що супроводжується стрімким збільшенням в рідині кількості зародків кавітації, і як наслідок, підвищенням інтенсивності кавітаційного поля та ефективності кавітаційної обробки.

На основі результатів проведених наукових досліджень запропоновано комплексну технологію очищення стічних вод харчових виробництв, та оригінальну конструкцію віброкавітаційного пристрою для її реалізації. Впровадження цієї технології дозволяє зменшити експлуатаційні затрати, збільшити продуктивність обробки води завдяки очищенню її в неперервному потоці у поєднанні із забезпеченням рівномірності обробки та підвищити екологічну безпеку промислових підприємств. Дослідно-промислові випробування розробленого способу віброкавітаційного очищення були проведені на ТОВ «Кременецьке молоко» (Тернопільська обл., Кременецький р-н, с. Білокриниця), ТЗОВ «Пивоварня «Кумпель» (Львівська обл., Пустомитівський р-н, с. Сокільники) та в лабораторії ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (м. Івано-Франківськ).

Особистий внесок здобувача. Полягає в аналізі вітчизняної і зарубіжної літератури щодо негативного впливу скидання неочищених стоків промисловими підприємствами, на стан водних об'єктів України. Здобувачем особисто проведено експериментальні дослідження в лабораторії на модельних середовищах, поверхневих водах і на реальних стоках; математично оброблено, проаналізовано та інтерпретовано експериментальні дані; проведено випробування результатів на пілотній установці; підготовлено матеріали досліджень до опублікування, апробовано результати роботи.

Основні ідеї, наукові положення і висновки дисертації сформульовані та обґрунтовані здобувачем самостійно. На завершальному етапі дисертаційних

досліджень постановка завдань та їх обговорення проводилися під керівництвом к.т.н. доцента Шевчук Л.І. У випадках співавторства з д.т.н. професором Страчевським В.Л., д.т.н. професором Афтаназівим І.С. основні положення останніх базувались на ідеях здобувача.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень, що викладені в дисертаційній роботі, доповідалися та обговорювалися на: V Всеросійській конференції студентів і аспірантів з міжнародною участю «Химия в современном мире», присвяченій 300-літтю з дня народження М. В. Ломоносова (м. Санкт-Петербург, Росія, 2011 р.); X, XI відкритих наукових конференціях професорсько-викладацького складу ІМФН (м. Львів, 2012 р., 2013 р.); 13th, 14th Meeting of the European society of sonochemistry (Lviv, Ukraine, 2012; Avignon, France, 2014); міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (APTOS) присвяченої 100-річчю від дня народження професора Дмитра Голопка (м. Львів, 2012 р.); Chemistry and Chemical Technology: Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists (CCT-2013) (Lviv, Ukraine, 2013); міжнародній науково-технічній конференції “Комп’ютерно-інтегровані технології у виробництві та освіті” (м. Луцьк, 2012 р.); V міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2014 р.); III Міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (м. Львів, 2014 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 18 праць, у тому числі: 6 статей у фахових журналах, 2 з яких входять до міжнародних наукометричних баз даних, 10 тез доповідей на наукових конференціях, отримано 2 патенти України на корисну модель.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаної літератури з 256 найменуваннями на 30 сторінках, 3 додатків на 5 сторінках. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 155 сторінках основного тексту, містять 27 таблиць та ілюстровані 63 рисунками.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Сучасна екологічна оцінка стану гідросфери.

До найактуальніших проблем сьогодення, що торкаються кожного жителя планети й від яких залежить майбутнє людства, слід віднести екологічні проблеми. З розвитком цивілізації та науково-технічного прогресу, бурхливим зростанням кількості населення на Землі, обсягів виробництва та його відходів, проблеми стосунків між суспільством та природою дедалі загострюються. Складність та трагізм сучасного історичного періоду полягає в тому, що гідросфера вже не може саморегулюватися за рахунок природних механізмів. Перспективні розрахунки показують, що при збереженні таких темпів споживання і з урахуванням приросту населення й обсягів виробництва до 2100 р. людство може вичерпати всі запаси прісної води. В даний час потреба в прісній воді не задовільняється в 20% міського і 75 % сільського населення планети. Необхідна докорінна зміна стратегії розвитку суспільства, перехід на екологічно чисті технології та методи ведення сільського господарства, альтернативні види енергетики, скорочення споживання ресурсів, самообмеження потреб тощо.

Вода – одне з найбільш важливих життєзабезпечуючих природних середовищ, що утворилися в результаті еволюції Землі. Вона є складовою частиною біосфери і має цілу низку аномальних властивостей, що впливають на протікання в екосистемах фізико-хімічних та біологічних процесів. Унікальна здатність води розчиняти в тій чи іншій мірі величезну кількість різних речовин, стала головним педоліком, коли мова йде про її забруднення [12]. Уже сьогодні 700 млн. людей, які живуть в 43 країнах світу, страждають від постійного дефіциту води, а понад 900 млн. осіб не мають доступу до джерел чистої води. Через 30 років половина населення Землі буде потерпати від нестачі води. Для України цей час може настати значно раніше. За оцінками міжнародних експертів Україна через 15-20 років стикнеться з проблемою нестачі питної води [13]. А для жителів 1228 міст, населених пунктів України, які користуються привозною водою, нестача води вже відчутна [14, 15].

1.1.1. Екологічні проблеми антропогенного впливу на стан водойм в Україні.

Питне водопостачання України майже на 80 % забезпечується з поверхневих джерел. Але практично всі поверхневі, а в окремих регіонах і підземні води, за рівнем забруднення не відповідають вимогам санітарного законодавства як джерела водопостачання. Забруднення водних об'єктів за недостатньої ефективності роботи очисних споруд тягне за собою погіршення якості питної води та створює серйозну небезпеку для здоров'я населення країни, обумовлює високий рівень захворюваності кишковими інфекціями, гепатитом. Відставання України від розвинутих країн за середньою тривалістю життя та висока смертність певною мірою пов'язані зі споживанням забрудненої питної води [15]. Експертами ВОЗ встановлено, що причиною 80 % усіх хвороб у світі є порушення санітарно-гігієнічних і екологічних норм забезпечення населення питною водою та її незадовільною якістю [16].

Сучасний незадовільний стан водних об'єктів показує, що проблеми у сфері охорони вод від забруднення та виснаження не тільки не знайшли вирішення, а й значно загострилися, особливо в останні роки. Достатньо сказати, що четверта частина очисних споруд водопровідної мережі, кожна п'ята насосна станція та половина насосних агрегатів відпрацювали нормативний термін експлуатації. В аварійному стані перебуває більше 30 % каналізаційних мереж, які експлуатуються вкрай незадовільно. Питомі норми водоспоживання перевищують аналогічні показники розвинутих країн у 1,5-3 рази, втрати в системах водопостачання сягають 30-40 %, а в деяких регіонах перевищують 50 % [17].

У середньому по Україні відхилення від норми якості питної води за хімічним складом не перевищує 15-20 %, в окремих регіонах України відхилення якості води від норми становить 70-80 %, є такі населені пункти, які вживають питну воду, що на 100 % не відповідає вимогам [18]. Вода у більшості водних об'єктів класифікується як «забруднена» і «брудна» (IV-V клас якості), а в басейнах Дніпра, Сіверського Дінця, річках Приазов'я, окремих притоках Дністра і Західного Бугу, як «дуже брудна» (VI клас). Аналіз та узагальнення інформації щодо динаміки якості води у водних об'єктах України свідчить, що їх забруднення має локальний

характер, але виявляється практично повсюдно в зонах інтенсивної промислової діяльності [19, 20, 21]. Головну небезпеку створюють стічні води (комунально-побутові, промислові, сільськогосподарські), оскільки значна частина використаної води скидається безпосередньо у водні об'єкти та через систему міської каналізації [22]. Скидання неочищених та недостатньо очищених комунальних і промислових стоків відбувається внаслідок фізичного та морального зносу очисних споруд і відсутності коштів на будівництво, ремонт та їх реконструкцію.

Потенційні запаси поверхневих вод України складають близько 209,3 км³/рік, з яких лише 25 % формуються в межах держави (Закон України «Про Загальнодержавну програму «Питна вода України» на 2006-2020 роки» від 03.03.2005 р. № 2455-ІУ) [15]. Постанови прийняті згідно цього закону спрямовані на раціональне використання, економну витрату води та запобігання виснаженню водних резервів, необхідності прискорення темпів будівництва водоохоронних об'єктів [23]. Основні принципи сучасної водно-екологічної політики встановлені Законом України «Про загальнодержавну програму розвитку водного господарства», який визначає головні напрямки цієї політики: раціональне та екологічно безпечне використання водних ресурсів; підвищення технологічного рівня водокористування; розробка та впровадження нових інноваційних технологій, які передбачають запобігання забрудненню поверхневих вод та утилізацію шляхів від очищення стічних вод. У ст. 31 Закону України «Про охорону навколишнього природного середовища» від 25.06.1991 р. № 1264-ХІІ визначено завдання стандартизації і нормування в галузі охорони довкілля: встановлення комплексу обов'язкових норм, правил, вимог щодо охорони довкілля, використання природних ресурсів та забезпечення екологічної безпеки [15].

Не зважаючи на вимоги цих та інших законів України, щорічно в басейни рік скидається близько 9,6 млрд м³ недостатньо очищених стічних вод, у тому числі 2,9-4,0 млрд м³ забруднених. Населення 40 % території України споживає воду, яка не відповідає вимогам стандартів води за фізико-хімічними показниками (загальна мінералізація, жорсткість, вміст заліза, фтору тощо) ГОСТ 2874-82 «Вода питна. Гігієнічні вимоги й контроль за якістю» [15]. Якість питної води в Україні за даними

ООН в рейтингу із 122 країн займає лише 95 місце. Рівень очищення води на сьогодні надзвичайно низький. Теоретично наявні методи дають можливість очистити стічні води на 95-96 %, хоча цього недостатньо, але на практиці очищення відбувається в кращому разі на 70-85 %. Існуючі очисні споруди навіть при біологічному очищенні вилучають лише 10-40 % неорганічних речовин (40 % – азоту, 30 % – фосфору, 20 % – калію) і практично не вилучають солі важких металів.

Деградація і висихання малих річок невідворотно призведе до деградації великих рік, тому проблема їхнього збереження й оздоровлення є однією з найгостріших для нашої держави. Тому сьогодні в Україні для очищення забруднених вод діє понад 2,8 тис. очисних споруд, з самостійним випуском стічних вод у водні об'єкти. Серед них споруд біологічного очищення – 60 %, механічного – 35 % і фізико-хімічного – 5 % [14].

Наростаюче забруднення водойм і водостоків спостерігається в усіх промислових областях. Найбільший відсоток відхилень за санітарно-хімічними показниками відмічається у Дніпропетровській (84,8 %), Луганській (83,5 %), Донецькій (68,3 %) та Запорізькій (49,4 %) областях, що значно перевищує середній показник по державі; за бактеріологічними показниками – у Тернопільській (46,3%), Луганській (42,1 %), Донецькій (39,6 %), Кіровоградській (21,0 %) областях та м. Києві (35,9%) [17].

Львівщина за потужністю економічного, наукового, культурного потенціалу посідає провідне місце в Україні. Практично всі очисні споруди каналізації збудовані до 1990 року на технологіях, розроблених у 60-70-х роках минулого століття, і на даний час вимагають реконструкції, а в окремих населених пунктах – будівництва нових [24]. Тому поверхневі води цієї області на даний час продовжують належати до числа найбільш забруднених природних ресурсів. За даними Львівського обласного управління водних ресурсів [25] протягом 2013 року водокористувачами Львівської області було скинуто у водні об'єкти 218,2 млн. м³ зворотних вод. У порівнянні з 2012 р. загальний скид стоків зменшився на 6,7 млн м³ відповідно до зменшення забору води з природних водних об'єктів.

З метою контролю якості очищення стічних вод у 2013 році на 48 підприємствах було проведено 95 контрольних замірів на 88 випусках (рис. 1.1). Всього виконано 1322 компонентовизначень, за якими встановлено 198 перевищень допустимих нормативів (14,98%). Зокрема, найбільше перевищень зафіксовано для таких забруднюючих речовин: азот амонійний – 43,8 %; ХСК – 39,4 %; залізо загальне – 38,7%; фосфати – 20,7 % замірів [25].

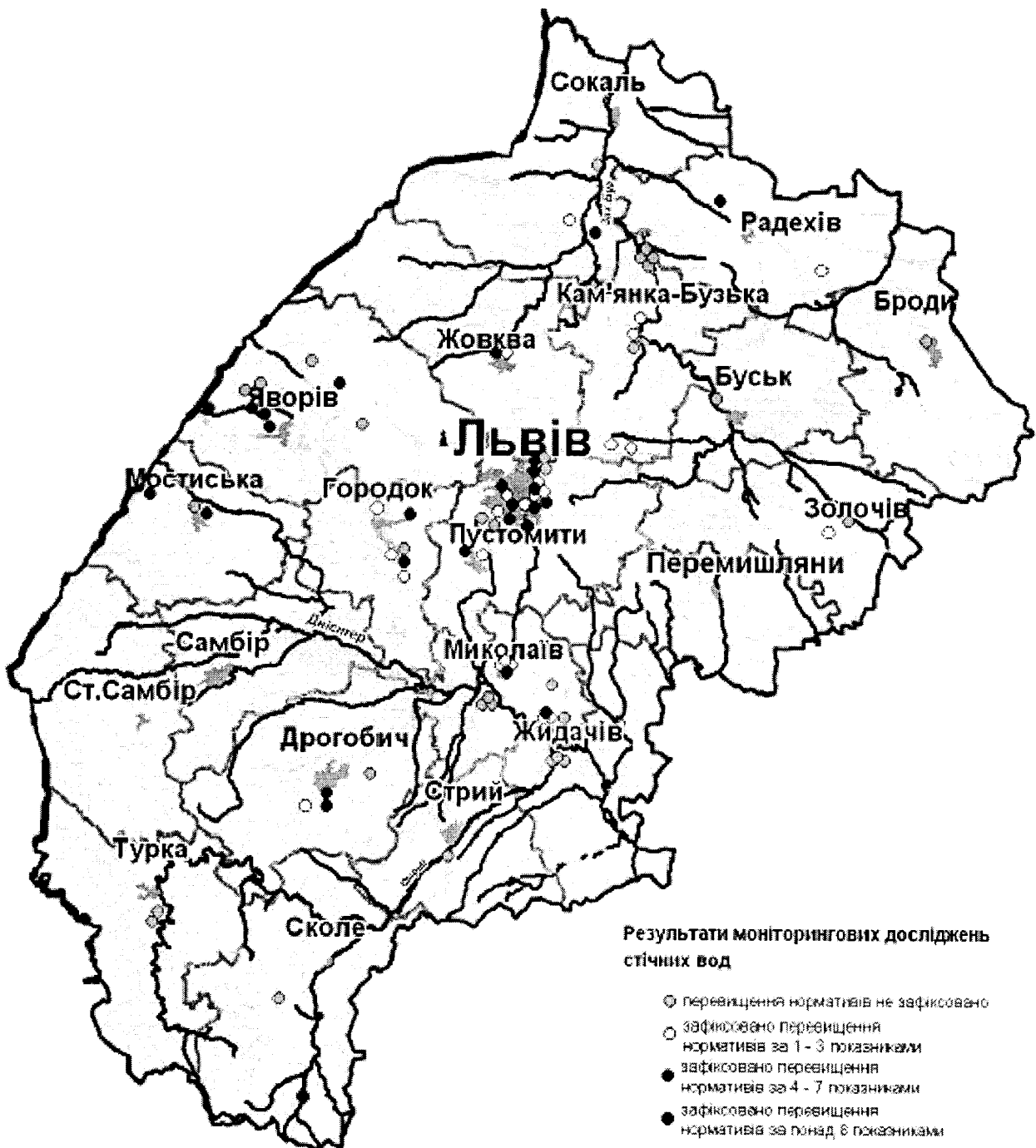


Рис. 1.1. Результати моніторингових досліджень стічних вод у 2013 році році на території Львівської області [25]

На основі моніторингу якості води, було встановлено, що поверхневі води Львівської області не відповідають нормам. Станом на 2013 рік лише у 34 пробах із 95 виконаних контрольних замірів (31,6 %) не зафіксовано перевищення вмісту того чи іншого хімічного елементу [25]. На екологічний стан поверхневих вод впливають різноманітні чинники, які водночас тісно взаємопов'язані, а саме: зміна ландшафтної структури та техногенне перевантаження території, скидання стічних вод у поверхневі водойми без належного очищення, неефективна робота каналізаційно-очисних споруд, не винесення в натуру і картографічних матеріалів прибережних захисних смуг і водоохоронних зон, а також їх недодержання, самовільне скидання стічних вод приватним сектором, які не охоплені централізованою системою каналізації [24, 25, 26].

1.1.2. Аналіз стану забруднення водних об'єктів стічними водами промислових підприємств.

Споживання води галузями народного господарства збільшується з року в рік, а це веде до зростання навантаження на природні водні джерела і на системи водопостачання та водовідведення. Забруднюючі речовини, потрапляючи в природні водойми, призводять до якісних змін води, що в основному проявляються в змінах фізичних властивостей її хімічного складу, зокрема, появі неприємних запахів, присмаків тощо; у наявності речовин, що плавають на поверхні води, у відкладанні осадів на дні водойм [12]. За своєю природою забруднення стічних вод підрозділяються на органічні, мінеральні, біологічні. І в залежності від цієї класифікації стічні води поділяються на три групи [27, 28]:

1. Забруднені переважно мінеральними домішками – це кварцевий пісок, глина, луки, мінеральні кислоти та їх солі, мінеральні масла тощо (підприємства металургійної, машинобудівної, рудо- і вуглевидобувної промисловостей; заводи з виробництва мінеральних добрив, кислот, будівельних виробів і матеріалів та ін.).

2. Забруднені переважно органічними і біологічними домішками – це домішки рослинного і тваринного походження (підприємства м'ясної, рибної, молочної, харчової, целюлозно-паперової, хімічної, мікробіологічної промисловостей; заводи з виробництва пластмас, каучуку та ін.).

3. Забруднені мінеральними й органічними домішками (підприємства нафтовидобувної, нафтопереробної, нафтохімічної, текстильної, легкої, фармацевтичної промисловостей; заводи з виробництва консервів, цукру, продуктів органічного синтезу, паперу, вітамінів та ін.).

Харчова та переробна промисловість, як і багато інших галузей народного господарства, є джерелом негативного впливу на навколишнє середовище. Проте, серед основних джерел забруднення гідросфери біологічними і органічними домішками варто виділити саме підприємства харчової промисловості і сільськогосподарські підприємства. А високий рівень споживання харчових продуктів обумовлює великий обсяг утворення стічних вод, які скидаються недостатньо очищеними у найближчі водні об'єкти, тому становлять значну небезпеку для навколишнього середовища [25].

Воду в промисловості використовують на різноманітні цілі: у якості охолоджувача (50-70%), розчинника (15-20%), транспортуючого агента (15-25%) [29]. Після використання у виробничих цілях вода забруднюється або нагрівається, змінює свої первинні властивості, що робить її непридатною для подальшого використання, тобто вона перетворюється у промислові стоки [30].

Стічні води підприємств харчової промисловості відносяться до категорії висококонцентрованих і мають нестабільні за якістю та кількістю показники. Такі стоки представляють собою складні полідисперсні системи і містять різні за природою забруднення [31, 32]. Ці води характеризуються високими показниками БСК (біологічного споживання кисню), ХСК (хімічного споживання кисню), завислих речовин, жирів тощо. Рівень БСК коливається від 5,3 тис. мг/дм³ в цукровій промисловості, до 1,4 тис. мг/дм³ у консервній. Рівень ХСК в цукровій промисловості становить 7,5 тис. мг/дм³, у крохмале-паточковому виробництві – 2,9 тис. мг/дм³, в пивоварінні – 1,2 тис. мг/дм³ [31]. Завислі органічні речовини накопичуються у відстійниках і на полях фільтрації, що призводить до перенесення карт полів фільтрації і потрапляння стічних вод у відкриті водойми.

Харчопереробна галузь представлена м'ясною (м. Львів, м. Стрий, м. Дрогобич, м. Борислав, м. Золочів), молочною і маслосироробною (м. Львів, м. Червоноград, м.

Дрогобич), пивоварною (м. Львів), цукровою (Радехівський район), хлібонакарною, кондитерською, олійно-жировою, лікєро-горілчанною, плодовоовочеконсервною, тютюновою та іншими галузями [25].

Стічні води пивоварних заводів утворюються від миття, замочування і пророщування сировини, миття технологічного обладнання, котлів для варіння суєла, бродильних чанів, поздовжніх чанів і котлів, бочок, пляшок тощо. Кількість стічних вод, утворена від виготовлення 1 дкл нива, при оборотній системі водопостачання з послідовним використанням води становить $0,13 \text{ м}^3$, у тому числі виробничих – $0,07 \text{ м}^3$, господарсько-побутових – $0,01 \text{ м}^3$ і умовно чистих – $0,05 \text{ м}^3$. Найбільш забрудненими є стоки, що утворюються при митті і замочуванні зерна, від відпрацьованого хмєлю, від миття маси після фільтрування суєла і відмивання відпрацьованих дріжджів. Такі стічні води характеризуються високим вмістом забруднєнь по зважених речовинах – $10000\text{-}15000 \text{ мг/дм}^3$, та БСК₅ – $5000\text{-}10000 \text{ мг/дм}^3$. Білки і вуглеводи, що містяться в стічних водах, швидко загнивають, виділяючи органічні кислоти (молочну, масляну, оцтову) і активна реакція середовища робиться кислною (рН = 4). Ці води складають приблизно 27% від загальної кількості стоків. Решта забруднені по зважених речовинах незначно: $90\text{-}200 \text{ мг/дм}^3$, по БСК₅ – $20\text{-}40 \text{ мг/дм}^3$ [33].

Виробництво молочної продукції є пріоритетною галуззю харчової промисловості. Вирішення проблеми очищення стоків підприємств молочної промисловості має значно покращити екологічний стан відповідної місцевості, адже в більшості випадків стічні води молокозаводів скидають в каналізаційну мережу, що може призвести до порушення роботи міських очисних споруд, чи у водойму без попереднього очищення [34, 35]. Оскільки, при проектуванні об'єктів молочної промисловості в 60-70-х роках ХХ-сторіччя вважалося, що стічні води цих виробництв не несуть загрози для міських очисних споруд, вони легко окиснюються, не токсичні і забруднені в основному органічними речовинами. З цієї причини багато молокозаводів не тільки позбавлені локальної системи очищення, але й не передбачено території для їх розміщення.

В молочній промисловості витрати води на підприємстві складають в середньому 20-2000 м³ на добу в залежності від потужності даного заводу. Концентрація забруднень стічних вод різних підприємств молочної промисловості має значний діапазон коливань: ХСК – 5000-10000 мг/дм³, БСК – 3700-7000 мг/дм³, вміст загального азоту становить 20-170 мг/дм³, рН – 3,6-4,4. Такі розбіжності даних обумовлені не лише різноманітним асортиментом продукції, яка випускається, але і коливаннями виходу і забрудненості стоку протягом доби. Мікробіологічна забрудненість стоків невисока і представлена, переважно, МО, що викликають молочнокисле, спиртове та пропіоновокисле бродіння [31].

Переробка молочної сироватки є однією з головних проблем на молокопереробних підприємствах. На сьогодні розроблено багато способів утилізації молочної сироватки: теплова обробка, сепарування, консервування, біологічні та мембранні методи. Проте, не зважаючи на значну кількість розробок в даному напрямку, в кращому випадку на молокопереробних підприємствах сироватка може бути утилізована разом зі стічними водами, в гіршому – разом із загальним стоком може бути скинута в міську каналізаційну мережу [36].

Якщо врахувати, що органічні та біологічні забруднення стічних вод, окрім молокопереробних виробництв, притаманні й іншим галузям переробки сільськогосподарської продукції, наприклад, приготуванню різноманітних соків, пивоварінню, консервуванню тощо, то нестас очевидним, що проблема очищення стічних вод від даного різновиду забруднень набуває глобальних масштабів.

Проблема захисту підземних вод від забруднення є зараз важливою складовою загальної проблеми охорони навколишнього середовища. Стічні води, що містять суспензії органічного походження чи розчини органічних речовин, згубно впливають на стан водойм. Осідаючи, суспензії заливають дно і затримують розвиток чи цілком припиняють життєдіяльність донних МО, що беруть участь у процесі самоочищення води. При гнитті даних відходів можуть утворюватися шкідливі сполуки й отруйні речовини, такі як сірководень, що призводить до забруднення усієї води у водоймі. Наявність суспензій утруднює також проникнення світла в глиб води і сповільнює процеси фотосинтезу. Поверхово-активні речовини

– жири, олії, мастильні матеріали створюють на поверхні води плівку, що перешкоджає газообміну між водою й атмосферою, що знижує ступінь насиченості води киснем. Органічні відходи можуть стати середовищем для патогенних МО [12].

Фізико-хімічні показники виробничих стічних вод підприємств свідчать про широкий діапазон коливань складу цих вод, що викликає необхідність ретельного обґрунтування вибору оптимального методу очищення для кожного виду виробничих стічних вод. Вибір оптимальних технологічних схем очищення води досить складна задача, яка обумовлена переважно різноманіттям домішок, що знаходяться у воді, і високим вимогами, які ставляться до якості очищеної води.

1.2. Порівняльна характеристика методів водоочищення.

Очищення стічних вод – це руйнування або видалення з них певних визначених речовин, знезараження і видалення патогенних МО. Оцінюючи очищення води як комплексну проблему, варто безпосередньо зупинитися на існуючих способах, об'єктивний аналіз яких дозволить оцінити переваги і недоліки, та визначити перспективність подальших досліджень у цьому напрямку. Для очищення стічних вод промислових підприємств застосовуються головним чином [28, 30, 37]:

- механічні методи (проціджування, подрібнення, відстоювання, фільтрування);
- хімічні (окиснення, нейтралізація, відновлення, коагуляція, флокуляція);
- фізико-хімічні методи (флотація, сорбція, екстракція, евапорація, іонний обмін, електрохімічні методи (електрокоагуляція, електроосмос, електродіаліз));
- біологічні методи (біофільтри, біологічні ставки, аеротенки);
- комбіновані методи.

Також існує поділ методів очищення на [38, 39]:

- реагентні (окиснення, нейтралізація, обробка іонами перехідних металів);
- безреагентні (обробка ультразвуком, магнітним полем, ультрафіолетом, тепловою, електричним полем, струмом високої частоти, гамма-променями, гіперфільтрація);
- комбіновані.

Застосування того чи іншого методу в кожному конкретному випадку визначається характером забруднення і ступенем шкідливості домішок.

Механічне очищення застосовують для виділення зі стічних вод нерозчинних у ній мінеральних і органічних домішок. Домішки в залежності від розмірів вловлюються ґратами, ситами, ковшами різних конструкцій, а поверхневі забруднення – нафтопастками, бензопастками, відстійниками, піскоуловлювачами, у гідроциклонах, осаджувальних центрифугах. Механічне очищення є, як правило, попереднім етапом і служить для підготовки стічних вод до біологічного, фізико-хімічного або іншого методу більш глибокого очищення. Цей метод забезпечує виділення завислих речовин на 90-95 % і зниження органічних забруднень (за БСК) на 20-25 % [40].

Хімічний метод полягає в тому, що у стічні води додають різні хімічні реагенти, що вступають у реакцію з забруднювачами й осаджують їх у вигляді нерозчинних осадів. Нейтралізацію кислих стоків здійснюють речовинами основного характеру: оксидами (негашене вапно CaO), гідроксидами (гашене вапно Ca(OH)_2), каустична сода NaOH , водний розчин аміаку NH_4OH), солями слабких кислот, карбонатами (кальцинована сода Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3) [40]. Окиснення застосовують для видалення ціанідів, сірководню, сульфідів, органічних домішок. З широко поширених окиснювачів є озон, хлор, пероксид водню, перманганат калію [28]. В Україні для знезараження води застосовують хлор-газ (98 %), гіпохлорит натрію (1,1%), діоксид хлору, озон та інші реагенти і технології (0,9 %) [41]. Обробка стічної води гіпохлоритом натрію за вартістю практично рівноцінна обробці хлором і в 1,5-2 рази дешевше, ніж хлорним вапном [28].

Широкому поширенню хлору в технологіях водопідготовки сприяла його ефективність, доступність, простота технологічного оформлення і здатність консервувати вже очищену воду тривалий час [12, 42]. Однак хлорування має істотні недоліки [41, 43–46]: утворення, внаслідок неповного окиснення органічних речовин, ряду токсичних побічних продуктів (хлорованих фенолів, хлороформу, тригалометанів, діоксинів, галогеноцтові кислоти, галогенацетонітрили, хлорфеноли, N-хлораміни, галогенфуранони тощо), яким притаманні мутагенні,

канцерогенні, ембріотоксичні та інші властивості. Порівняльний аналіз реакційної здатності різних хлорвмісних реагентів до утворення побічних продуктів знезараження дозволив виявити залежність [44]: газоподібний хлор > гіпохлорит натрію = хлорне вапно > діоксид хлору. Традиційне хлорування води з використанням вільного хлору і гіпохлориту натрію при залишковому хлорі $0,8 \text{ мг/дм}^3$ є несефективним щодо цист лямблій і криптоспоридій [47], а при дозі залишкового хлору $1,5 \text{ мг/дм}^3$ не забезпечує необхідної епідемічної безпеки щодо вірусів [28]. Повна інактивація патогенів настане при залишковому хлорі $1,4 \text{ мг/дм}^3$ протягом 180 хв., що робить таку воду непридатною для пиття і вимагає її дехлорування за допомогою сірчистого газу або тіосульфату натрію [47].

З галогенів, крім хлору, для знезараження води застосовуються ще йод, бром і фтор [48, 49]. Однак у практику водоочищення увійшло лише йодування, бактерицидний ефект якого забезпечується при концентрації $0,3\text{-}1,0 \text{ мг/дм}^3$ і експозиції 20-30 хв. Віруліцидна дія йоду залежить від температури води, рН, експозиції і відзначається в діапазоні концентрацій $0,5\text{-}2,0 \text{ мг/дм}^3$ [48]. Йодування має ряд переваг перед хлоруванням [38]: менша тривалість контакту з водою; більш високий бактерицидний ефект; ширший діапазон бактерицидної дії; концентрація йоду в обробленій воді не перевищує фонових значень вихідної води.

Озон знаходить все ширше застосування для знезараження питної води та очищення стічних вод промислових підприємств [37, 49–52]. Сьогодні існує більш ніж 1000 водопровідних станцій у Європі, США, Канаді, Японії Франції, Німеччині, Швейцарії на яких застосовується озонування. У країнах СНД озонування застосовують на водопровідних станціях великих міст (Київ, Москва, Нижній Новгород, Мінськ, Тюмень та ін.) [50, 51]. Підставою для розгляду озону як альтернативи хлору послужили деякі його переваги [42]: висока біоцидна активність, особливо до хлоррезистентних бактерій, спор, вірусів і цист найпростіших; високий рівень знезараження води; мінеральний склад, лужність, рН води залишаються без змін; дозволяє знизити кольоровість, вміст заліза, марганцю; усунути запахи і присмаки; компактність озонаторних установок і можливість автоматизувати процес. Знезаражуюча дія озону в 15-20 разів, а на спорові форми

бактерій приблизно в 300-600 разів, сильніша за дію хлору [53]. Віруліцидний ефект озону відзначається при концентраціях 0,5-0,8 мг/дм³ і експозиції 12 хв. [54].

Аналіз досвіду і результатів застосування озону в процесі водопідготовки виявив і суттєві недоліки цієї технології. Озонування природних вод з високим вмістом органічних домішок призводить до утворення продуктів їх окиснення – більш токсичних, ніж початкові забруднювачі води, а їх мутагенність і токсичність взагалі недостатньо вивчені [52]. При озонуванні отримують біологічно нестабільну воду, що інтенсифікує зростання МО. Озон більш токсичний, ніж хлор (ГДК для озону становить 0,1 мг/м³), тому необхідно організувати систему спалювання непрореагованого газу [42, 55]. Висока собівартість технології обумовлена невисокою якістю промислових озонаторних установок, обмеженою їх пропускнуою здатністю (10-50 кг/год) і малим ступенем використання (50-70 %) озону [28].

Одним із найбільш ефективних і перспективних окисників, які використовуються в наш час, є пероксид водню. Перевагами пероксиду водню в порівнянні з іншими окиснювачами є [56]: ефективний у широкому діапазоні рН; окисний потенціал вище, ніж у хлору і перманганату калію ($E = 1,77$ В); добре розчинний у воді, при розкладанні не утворює побічних продуктів; здатний руйнувати хлорорганічні сполуки у воді; ефективний для видалення сполук заліза і сірки; високі бактерицидні властивості. Але широкому використанню пероксиду водню перешкоджає його порівняно висока вартість і здатність до розкладу, тому його використовують разом з каталізаторами, наприклад Fe^{2+} (реактив Фентона), Fe^{3+} (реактив Раффа), тощо [51].

Знезараження води можна здійснювати шляхом введення іонів срібла. Перевагами методу є [42, 53, 57]: надійність, економічність та простота технології; широкий спектр антимікробної дії щодо грам-позитивних та грам-негативних МО, патогенних кишкових бактерій, патогенних грибів та вірусів; можливість автоматизації процесу і точного дозування реагенту; високий бактерицидний ефект іонів срібла досягається вже при концентрації 0,05 мг/дм³, виражена післядія срібла, що дозволяє консервувати воду на термін до 6 місяців і більше. Разом з тим срібло є

дорогим і досить дефіцитним реагентом, а на антимікробну дію срібла помітно впливають фізико-хімічні властивості оброблюваної води [42].

Важливу роль в технологіях очищення води відіграє коагуляція. Активний розвиток коагуляція отримала в 30-ті роки минулого століття, і до сьогоднішнього дня це одна з головних стадій очищення на водопровідних станціях, як у нас, так і в усьому світі [42]. Найбільш великі станції із застосуванням коагуляційної обробки води працюють в США, Японії, Швеції [58]. В якості коагулянтів застосовують [37]: сульфат алюмінію (глинозем) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ при рН вихідної води 6,5-7,5; сульфат заліза (залізний купорос) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ при рН води 4-10; хлорид заліза $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ для води з рН=4-10; полігідроксихлорид алюмінію $Al_2(OH)_5Cl$. Найчастіше використовується сульфат алюмінію або хлорид заліза в кількості 50-150 г/м³, що дозволяє видаляти до 90 % фосфатів при одночасному зниженні БСК на 60-85 % (до 9-15 г/м³) і ГДК на 40-70 % [58]. У роботі [59] показано, що ефективність алюмінієвих коагулянтів вища, в порівнянні із залізними і зростає із підвищенням їх основності. У процесі коагуляційного очищення води на 90-99% видаляються різні мікробіологічні забруднення [60].

Однак у коагулянтів є і серйозні недоліки: ефективність очищення залежить від каламутності, кольоровості й перманганатної окиснюваності оброблюваної води, умов процесу; очищення можливе лише коли утворюється колоїдна система з розвиненою поверхнею; солі алюмінію є сильним нейротоксикантом, тому необхідно контролювати норму вмісту залишкового алюмінію в очищеній воді.

Впровадження флокулянтів дозволило інтенсифікувати процеси коагуляційного очищення води і значно покращити якість очищеної води по кольоровості, каламутності і залишковому алюмінію [42, 61]. Встановлено [59], що кращими флокулянтами для освітлення води та обезводнення осадів є поліетиленімін та катіонований поліакриламід, що ефективні вже при дозах 2-10 мг/дм³. На даний час основними флокулянтами, які використовуються в Україні і країнах СНД є «Біонаг», «Фосфонаг», «Фогусепт» та «Полісепт» – Росія, «Акватон», «Валеус» – Україна та інші препарати, які мають в своїй основі похідні полігексаметиленгуанідину [62].

При **фізико-хімічному** методі обробки зі стічних вод видаляються тонкодисперсні і розчинені неорганічні домішки і руйнуються органічні речовини. Найчастіше з фізико-хімічних методів застосовується окиснення, сорбція, екстракція тощо. Широке застосування знаходить також електроліз. Очищення стічних вод за допомогою електролізу ефективно на підприємствах переробки свинцю та міді, у лакофарбовій і деяких інших галузях промисловості [12].

З фізико-хімічних методів очищення стічних вод найбільш ефективним для підприємств харчової промисловості є метод панірної флотації, який дозволяє забезпечити високу ступінь очищення від нерозчинених домішок, завислих речовин, жирів і ПАВ. Для інтенсифікації швидкості флотаційного вилучення частинок за рахунок їх укрупнення доцільне застосування коагуляції і флотації, що дозволяє збільшити ефективність очищення стоків на 15-20 %. Переваги його полягають у високому ступені очищення і безперервності процесу, простоті і компактності установки. Основними недоліками є: недостатньо висока ступінь очищення за ХСК і БСК, оскільки більшість біогенних елементів у стічних водах знаходиться в розчиненому вигляді; утворення флотошламу, що вимагає подальшої утилізації [63].

Іонообмінні смоли (ІОС) – одні з найбільш поширених фільтруючих матеріалів на ринку водопідготовки. ІОС застосовують для знесолення та очищення води від іонів металів та інших домішок. Виробництвом ІОС займаються багато компаній – від найбільших світових хімічних концернів до відносно невеликих заводів [64]: ВО "Азот" м. Черкаси і ДП "Смоли" в м. Дніпродзержинську (Україна), інтерконтинентальна компанія Dow Chemical (випускає смоли під торговими марками Dowex і Amberlite), німецька компанія Lanxess (Lewatite), американська компанія Purolite. До недоліків іонітів можна віднести те, що вони є хороним середовищем для розвитку бактерій, водоростей, грибків [37].

Біологічні методи очищення стічних вод засновані на життєдіяльності МО, які мінералізують розчинені органічні сполуки, що є для МО джерелами живлення. Споруди біологічного очищення умовно поділяють на два види: споруди, в яких процес біологічного очищення протікає в умовах, близьких до природних (поля фільтрації та біологічні ставки); споруди, в яких очищення здійснюється в штучно

створених умовах (аеротенки і біофільтри). При біологічному очищенні стічних вод на штучних спорудах загальний вміст бактерій зменшується на 95%, при очищенні на полях зрошення – на 99%.

При концентрації розчинених органічних забруднень, оцінюваних показником $BCK_{\text{повн}}$ до 1000 мг/дм^3 найбільш вигідне застосування аеробних методів, при $BCK_{\text{повн}}$ від 1000 до 5000 мг/дм^3 – як аеробних, так і анаеробних методів, а при $BCK_{\text{повн}}$ понад 5000 мг/дм^3 – анаеробних методів [28]. Однак, анаеробні методи ведуть до утворення таких кінцевих продуктів, як метан, аміак, сірководень тощо і не дозволяють отримати високу якість очищеної води, порівняно з аеробними методами. Незважаючи на певні недоліки, в усьому світі застосовують різноманітні типи анаеробних реакторів, одним із найбільш ефективних і продуктивних визнані UASB – реактори з висхідним потоком рідини через шар гранульованої біомаси. Застосування яких дозволяє швидко (за 10-12 год.) видаляти до 90 % органічних речовин у стічних водах [65]. При використанні цих методів не потрібна аерація води киснем і утворюється незначна кількість надлишкового мулу [63].

Проте у технології біологічного очищення стічних вод найбільше застосування отримав аеробний метод [32]. А при високих концентраціях забруднень застосовується послідовність анаеробних методів на першій ступені очищення і аеробних методів на останній ступені очищення. При цьому утворюється велика кількість біогазу (вміст метану 60-80 %), який є альтернативним джерелом енергії. Основним недоліком даної технології є значні капіталовкладення [28, 34, 63].

Однак, багато шкідливих органічних речовин не повністю окиснюються на спорудах біологічного очищення стічних вод, вони довго зберігають стабільність у воді і можуть спричинити токсичну дію на живі організми [66]. І крім того, ці технології мають суттєві недоліки [65]: високі енерговитрати на аерацію і проблеми, пов'язані з обробкою та утилізацією великої кількості утвореного надлишкового мулу, його спухання і спінування. До того ж використання технології природної тривалої сушки мулу на майданчиках призводить до відчуження значної площі родючих земель і погіршення екологічної ситуації.

Підсумовуючи огляд існуючих на сьогоднішній день методів очищення стічних вод можна зробити висновок, що кожен із застосовуваних методів володіє рядом переваг і недоліків. Технології водоочищення, що використовуються в наш час, не досконалі і потребують значних затрат електроенергії, хімматеріалів. А застосування реагентів-окиснювачів (що є найбільш поширено) в технологіях водоочищення призводить до значного забруднення продуктами окиснення органічних домішок, що значно підвищує токсичність води. З огляду на це, необхідно переходити на нові, більш досконалі, перспективні технології з використанням фізичних чи фізико-хімічних методів очищення стічних вод з врахуванням сучасних наукових досягнень у цій галузі, що призведе до зменшення негативного впливу на гідросферу різного роду шкідливих та небезпечних факторів, що виникають при скиданні недостатньо очищених чи неочищених стічних вод.

1.3. Прогресивні методи очищення поверхневих та стічних вод.

У даний час багато уваги приділяється питанням інтенсифікації процесу очищення природних і стічних вод, модернізації технології та розроблення нових ефективних методів, що дозволить вдосконалити існуючі технології обробки води, скоротити трудомісткі процеси приготування і дозування реагентів, зменшити витрати на експлуатацію очисних споруд, збільшити їх продуктивність, підвищити якість і зменшити собівартість очищеної води [23, 67].

Аналіз патентних матеріалів за останні п'ять років [68–75] свідчить про те, що ведеться інтенсивний пошук найбільш економічних і високоефективних способів очищення стічних вод. Характерною рисою є поєднання класичних методів очищення (механічний, фізико-хімічний, біологічний) з новими методами (зворотний осмос, ультразвук (УЗ), ультрафіолет (УФ), ультрафільтрація, електродіаліз тощо), з використанням МО (дріжджі, бактерії). Розробляються різні фізичні і комбіновані методи дезінфекції води, в яких відзначається висока ефективність застосування лазерного випромінювання, накладення електричного поля, магнітного поля, УЗ, УФ, електричного розряду, електрохімічної обробки, мембранних технологій, а також технологій, пов'язаних із зміною молекулярної

структури водних асоціатів в результаті енергоінформаційних способів водоочищення (австрійська технологія водоочищення по Грандеру) [44, 76, 77].

До числа прогресивних технологій в галузі очищення стічних вод належить технологія мембранного біореактора (МБР), яка дозволяє об'єднати в собі методи біологічного очищення та мембранну сепарацію. Перевагами МБР є мала площа споруд; віддалений контроль роботи установки через Інтернет або стільниковий зв'язок; двохступенева система знезараження. У спорудах типу МБР використовуються процеси ультра- і мікрофільтрації, які відносяться до загальної групи баромембранних процесів. Крім ультрафільтрації і мікрофільтрації до баромембранних процесів відносяться нанофільтрація і зворотний осмос [67].

Зворотний осмос (розміри пор 1-15 Å, робочий тиск 0,5-8,0 МПа) застосовується для демінералізації води, затримує практично всі іони на 92-99%, а з двоступеневою системою і до 99,9%. Нанофільтрація (розміри пор 10-70 Å, робочий тиск 0,5-8,0 МПа) використовується для відділення барвників, пестицидів, гербіцидів, сахарози, деяких розчинених солей, органічних речовин, вірусів тощо. Ультрафільтрація (розміри пор 30-1000 Å, робочий тиск 0,2-1,0 МПа) застосовується для відділення деяких колоїдів (кремнію, наприклад), вірусів (в тому числі поліомієліту), вугільної сажі, поділу на фракції молока тощо. Мікрофільтрація (розміри пор 500-20000 Å, робочий тиск від 0,01 до 0,2 МПа) використовується для відділення деяких вірусів і бактерій, тонкодисперсних пігментів, пилу активованого вугілля, азбесту, барвників, поділу водо-масляних емульсій тощо [37].

Розвиток технічного прогресу відкрив нові можливості для вивчення та оцінки фізичних способів водоочищення. Починаючи з 60 років ХХ століття доволі активно використовують ультрафіолетове випромінювання (УФВ). УФВ з довжиною хвилі 250-260 нм володіє найбільшою антимікробною дією. Доза, що забезпечує 90% інактивацію бактерій кишкової палички, складає 3 мДж/см². Для більш глибокого знезараження, тобто зменшення кількості МО до 99,0 і 99,99%, потрібні дози УФВ відповідно 6,9 і 15 мДж/см². Антимікробний ефект стосовно інших видів МО, за даними ряду авторів, знаходиться в діапазоні доз від 2,5 до 440 мДж/см² [78]. Встановлено, що знезаражуюча дія УФВ знижується в ряді *Escherichia coli* >

Candida albicans > *Bacillus subtilis* > *Penicillium multicolor* > *Aspergillus niger* > *Cladosporium cladosporioides*. Дози для знезараження води від *E. coli*, *Bac. subtilis* і *C. albicans* відповідно рівні 5; 26 і 24 мДж/см². Тоді як для *A. niger* і *C. cladosporioides* – відповідно 180 і 270 мДж/см² [79]. Тобто діючі дози УФВ в 16-25 мДж/см² для питної води і 30 мДж/см² для господарсько-побутових і промислових стоків не забезпечують необхідної інактивації всіх видів патогенної мікрофлори. Саме тому зараз в економічно розвинених країнах мінімальна доза впливу УФВ визначена в 40 мДж/см², а у всіх проєктованих станціях по обробці питної води і стічних вод закладається доза УФВ 70-100 мДж/см² [80].

До переваг УФВ можна віднести [28]: широкий спектр антимікробної дії; не змінює запах і смак води; ефективність знезараження не залежить від рН і температури води; не має проблеми передозування і не викликає утворення токсичних сполук; мінімальний час контакту (секунди) для знезараження води; висока продуктивність і простота експлуатації; компактні установки, працюють у проточному режимі, надійні у відношенні техніки безпеки. Негативними сторонами знезараження води УФВ є: залежність бактерицидного ефекту від мутності і кольоровості оброблюваної води, виду МО, їхньої кількості, дози опромінення; можливість осадження гумінових кислот, заліза і солей марганцю на кварцевому чохлі ламп, що зменшує інтенсивність випромінювання. Дана технологія не має ефекту післядії, що уможливило вторинний ріст бактерій в оброблюваній воді.

У сучасних промислових технологіях все більшу роль відіграють нетрадиційні способи обробки стічних вод: електрофізичні процеси, інфрачервоне випромінювання, електроконтактний нагрів, обробка в електростатичному полі. Зокрема, інтенсивно розвивається техніка реалізації електроіскрового розряду в рідині, наслідком якого є електрогідралічний зфект (ЕГ-ефект). Обробка 15-25 електричними розрядами з напругою 45 кВ забезпечує інактивацію МО сирової сироватки в середньому на 47-58 % [81].

Іонізуюче випромінювання також має виражену бактерицидну дію. Доза променів порядку 25000-50000 Р викликає загибель практично всіх видів МО, а доза 100000 Р звільняє воду від вірусів. Переваги методу: велика проникаюча здатність γ -

променів; незалежність бактерицидної дії від хімічного складу і фізичних властивостей води; відсутність впливу на органолептичні показники; відносна дешевизна. Недоліки методу: суворі вимоги до техніки безпеки для обслуговуючого персоналу; обмежене число джерел випромінювання; відсутність цілядії і способу оперативного контролю за ефективністю знезараження [82].

Одним з перспективних методів очищення води є кавітаційна обробка води [76, 83]. Знезараження та очищення води УЗ, як ефективним засобом генерування кавітації, вважається одним з найсучасніших способів дезінфекції. Дослідження з обробки водних систем УЗ [8, 84–87] показують, що він є ефективним безреагентним високоекологічним методом очищення води від органічних забруднюючих речовин, МО та інтенсифікації різних хіміко-технологічних процесів.

Перевагами УЗК є: відсутність негативного впливу на органолептичні властивості води, незалежність бактерицидної дії від основних фізико-хімічних параметрів води, можливість автоматизації процесу. Ефективність бактерицидної дії УЗК залежить від цілого ряду обставин [53, 88]: параметрів УЗ (інтенсивності, частоти коливань, експозиції); фізичних параметрів середовища, що озвучується (температури, в'язкості); морфологічних особливостей МО (розмірів і форми, віку, наявності капсули, хімічного складу мембрани). Процес знезараження води УЗК залишається в 2-4 рази дорожчим, ніж обробка УФВ, при енерговитратах 2-2,5 кВт. Стимулюючим моментом широкого застосування залишаються труднощі конструювання установок великої продуктивності з надійністю в експлуатації і прийнятною собівартістю [53].

Зростаюча стійкість МО (вірусів, спорових форм, цист) до дії хімічних дезінфікаторів обумовлює необхідність використання високих доз реагентів [89]. Мікробіологи провідних наукових центрів Америки, Азії та Європи вказують, що за останні 15-20 років стійкість патогенної мікрофлори до хлору підвищилася в 5 разів, до озону в 2-3 рази, до УФВ – в 4 [80]. У зв'язку з цим виникає інтерес до комбінованих методів очищення і знезараження води. Крім того, правильно підібрані дезінфікатори при комплексній обробці води приводять до виникнення синергічних ефектів (коли дія комплексу реагентів перевищує суму ефектів окремих

реагентів), що дозволяє досягнути більш високого антимікробного ефекту при збереженні або навіть при пониженні доз реагентів.

Одним із найбільш універсальних, високоефективних і часто використовуваних комбінованих способів очищення води є використання окисників з фізичними методами, який одержав назву Advanced Oxidation Processes (AOP) [89, 90]. AOP методи вже використовуються для очищення води в Росії [91], Франції, США. Деякі з пілотних установки або повномасштабних розробок AOP відомі за вже зареєстрованими торговими марками, такі як Sonoxide [92], ULTROX, RAYOX, Wedeco, UVOX, ECOCLEAR, BioQuint [93]. Перспективність технологій AOP в порівнянні з традиційними, полягає в їх більш високій ефективності (особливо при очищенні від органічних домішок і патогенних МО), менших операційних витратах і гнучкості включення в існуючі технологічні схеми водоочищення [94].

Прогресивні AOP-процеси відносяться до груп технологій, які приводять до утворення гідроксильних радикалів в якості основного окиснювача. Утворення цих радикалів зазвичай прискорюється комбінуванням [95, 96, 97]: озону (O_3), пероксиду водню (H_2O_2), титан діоксиду (TiO_2), реактиву Фентона (Fe^{2+}), гетерогенного фотокаталізу (УФВ/УЗ/ ZnO), УФВ, УЗ, високочастотним опроміненням пучком електронів. Особливо ефективним є використання в комбінованих методах обробки [84, 98–101]: фотохімічної деструкції (УФВ/ H_2O_2 , УЗ/УФВ, УФВ/ O_3 , УЗ/УФВ/ O_3); O_3/H_2O_2 УЗ/ H_2O_2 ; каталізу (УЗ/реактив Фентона, УФВ/ TiO_2) тощо.

Комбінування O_3 з H_2O_2 , яке часто називають процесом PEROXONE, найбільш широко використовується серед AOP-процесів, що включають озонування через простоту і низьку вартість генерації радикалів. В основному використовуються для окиснення мікробабруднень, видалення пестицидів і покращення смаку і запаху. Оптимальне співвідношення H_2O_2 і O_3 зазвичай в межах від 0,3 до 0,6 [96, 98].

Процес O_3 /УФ використовується для окиснення ціанідів аліфатичних і ароматичних хлорованих органічних забруднювачів і пестицидів (пентахлорфенол, N-нітрозодиметиламін) [96, 98]. Використання високих доз компонентів або одного з них призводить до виникнення антагоністичного ефекту, а у випадку послідовності

невисоких доз виявлено адитивний ефект, який виникав при опроміненні УФ з інтенсивністю – 0,025 і 0,2 мДж/(см²·с) [89].

Процес H₂O₂/УФ в основному використовується для окиснення тугоплавких домішок [96]. Встановлено [89], що для знезараження води на 99,99% необхідно використовувати концентрацію пероксиду водню 2 г/дм³ протягом 20 хв.; 1 г/дм³ – більше 30 хв., або опромінення ультрафіолетом 12 мДж/с², а при поєднанні цих дезінфікаторів – при концентрації пероксиду водню 2 г/дм³ необхідне одночасне опромінення 7 мДж/см² протягом 3,5 хв.

У роботі [102] досліджено ефективність очищення від органічних забруднень при комбінованому електрохімічному впливі з озонолізом. Виявлено, що цей метод можна успішно використовувати для видалення фенолу, який є забруднювачем природних вод (ефективність від 80 до 90 %).

Озонування в поєднанні з УЗ є перспективним процесом окиснення [99, 103–105]. Наявність озону забезпечує нові джерела для утворення ОН радикалів під час сонолізу. Серед останніх опублікованих досліджень, ця технологія була застосована до руйнування МТБЕ (метил-трет-бутилового етеру) [106], фенолу [107], хлорфенолів [108], барвників [99, 109].

Поєднання УФВ та УЗ дозволяє підвищити ефективність очищення і практично повністю знищити будь-які форми (у тому числі спорів) МО, вірусів і найпростіших. В даний час декілька провідних виробників обладнання ведуть наукові розробки та пропонують технологію суміщеної УФ та УЗ обробки води [91]:

- німецька фірма «Grunbeck Wasseraufbereitung» ще 11 років тому запропонувала систему «GRUNBECK GENO Break System IV»;
- бактерицидні установки серії "Лазур -М " (ЗАТ "Сварог", Москва, Росія);
- міжнародний консорціум «Atlantium» впровадив установки «гідро-оптичної дезінфекції води» в Росії на заводах корпорацій з розливу напоїв «The Pepsi Bottling Group», «Coca-Cola» і «Очаківське» з 2008 р.

Останні дослідження в напрямку вдосконалення процесів знезараження присвячені використанню кавітації з поєднанням інших хімічних дезінфектантів [110–112]: хлор, пероксид водню, йони срібла, ванільне молоко,

розчин лугу або кислот, озон тощо. Таке поєднання дозволяє одержати високу якість води, скоротити витрати реагентів. Основні переваги кавітаційної технології: високий знезаражувальний потенціал і широкий спектр біоцидної дії (бактерицидної, віруліцидної, фунгицидної, спороцидної); сумісність з іншими реагентами; можливість застосування в існуючих технологічних схемах водоочищення без їх суттєвої реконструкції; екологічна безпека для навколишнього середовища, свідчать про перективність використання даного методу у технологіях водоочищення.

Таким чином, використання прогресивних технологій в області очищення природних і стічних вод дозволить інтенсифікувати процеси очищення, зменшити витрати на експлуатацію очисних споруд. Однак для комплексного та енергоефективного вирішення даної проблеми доцільна комбінація методів. Таке поєднання нівелює недоліки кожного з методів і дозволяє найбільш ефективно вирішувати поставлену задачу.

1.4. Теоретичні основи застосування кавітації в рідинних середовищах.

Інноваційні технології та розроблене обладнання для водоочищення мають повною мірою відповідати вимогам енерго- і ресурсозбереження, екологічної безпеки, бути конкурентоспроможними в сучасних умовах ринкової економіки. Це можливо, якщо в їх основі лежать прогресивні інноваційні ідеї. Одним з таких інноваційних напрямків є ефективне використання кавітаційних явищ [113-116].

Вивченням взаємодії потужних акустичних хвиль з речовиною і виникаючих при цьому хімічних та фізико-хімічних ефектів займається звукохімія. Зародження і розвиток звукохімії було започатковано дослідженнями з акустики та хімічної кінетики. Річардс і Луміс (1927 р.) встановили, що під дією УЗ прискорюються реакція при гідролізі диметилсульфату, реакція Ландольта і реакція окиснення йодистого калію. Це відкриття стало відправною точкою для експериментальних пошуків нових звукохімічних реакцій.

За цей час в активі людства з'явилися десятки високоефективних, ресурсозберігаючих та екологічно безпечних УЗ технологій. Кавітаційний вплив

дозволяє прискорити багато хіміко-технологічних процесів і синтезувати нові речовини (біоматеріали, наноматеріали, каталізатори) [117, 118]. Наукові дослідження сприяли зародженню нового розділу акустики – молекулярної акустики, що вивчає молекулярну взаємодію звукових хвиль з речовиною. Виникли нові області застосування УЗ: інтроскопія, голографія, квантова акустика, ультразвукова фазометрія, акустоелектроніка [119].

1.4.1. Природа і властивості кавітації в рідинах.

Кавітація – (від лат. *cavitas* - порожнеча) – утворення в рідині порожнин (кавітаційних бульбашок, або каверн), заповнених газом, парою або їх сумішшю. Кавітація виникає в результаті місцевого пониження тиску в рідині, яке може відбуватися або при збільшенні її швидкості (гідродинамічна кавітація), або при проходженні акустичної хвилі великої інтенсивності під час напівперіоду розрідження (акустична кавітація).

При акустичній кавітації відносно низька середня щільність енергії звукового поля трансформується в дуже високу щільність енергії, пов'язану з радіально пульсуючою бульбашкою. Концентрація енергії в дуже малих об'єктах і пояснює високу ефективність застосування акустичної кавітації для інтенсифікації процесів хімічної технології.

Гідродинамічна кавітація менш ефективна при впливі на оброблюване середовище, однак пристрої для її штучного збурення відрізняються простотою і надійністю [120]. Вона може здійснюватися різними способами [121]: утворенням потоку рідини при обтіканні перепони або високою швидкістю твердих тіл щодо рідини, швидким відривом поршня від рідини, ударним навантаженням тощо.

У промисловості для кавітаційного впливу на рідину використовують [86]: гідродинамічні, електродинамічні, п'єзоелектричні, магнітострикційні і механічні генератори кавітації. У більшості установок для очищення води використовують п'єзоелектричні та магнітострикційні методи, тому що вони передають від 70 до 90% енергії, що надходить в рідину [86, 122].

В даний час УЗ – один з ефективних методів утворення кавітації. УЗ можна створювати різними способами, наприклад, використовуючи УЗ-свистки, сирени,

іскрові розрядники, принципи п'єзоелектричного, електростатичного та електромагнітного перетворення. Для генерації УЗ хвиль і їх виявлення застосовуються також лазерні технології. Одним з останніх матеріалів для п'єзоелектричних перетворювачів став полівініліденфлюорид [122].

УЗК – це механічні коливання у твердому, рідкому і газоподібному середовищах з діапазоном частот коливань вище 16 кГц. УЗК поділяються на низькочастотні (від 16 до 80 кГц) і високочастотні (вище 80 кГц) [123]. Низькочастотний УЗ породжує великі бульбашки, і в результаті відбувається потужний колапс, виробляючи високі локалізовані температури і тиск, а також сильні ударні хвилі. У той час як, на більш високих частотах (100 кГц-1 МГц), утворюється більше кавітаційних бульбашок за одиницю часу, але дрібніших, при колапсі яких досягаються більш низькі температура і тиск [124].

При поширенні в газах, рідинах і твердих тілах УЗ породжує унікальні явища, багато з яких знайшли практичне застосування в різних областях науки і техніки. Кавітація є одним з найважливіших факторів, що сприяють інтенсифікації різних хіміко-технологічних процесів в хімічній, фармацевтичній і харчовій промисловостях. Застосуванням УЗ можна [84, 86, 119, 120, 125, 126]: ініціювати вільно-радикальні реакції; прискорювати хімічні реакції; підвищувати швидкість емульгування рідких компонентів; диспергування твердих компонентів реакції або каталізаторів; розчинення; дегазації; запобігання осадження або коагуляції речовин; отримання тонкодисперсних пігментів; інтенсивного перемішування; сприяти екстракції речовин; видаляти і руйнувати певні частинки, МО тощо.

Обробка УЗ успішно застосовується в адсорбційних, хемосорбційних, ректифікаційних процесах і в озонаторних установках очищення стічних вод. До переваг використання УЗ очищення в промисловості відносяться [84, 122]: підвищена швидкість очищення як у водному середовищі, так і в розчиннику; менший потрібний простір і зменшення витрат праці; можливість застосування для очищення небезпечних речовин; високий рівень безпеки; спрощується конструкція реактора, підвищується його надійність і довговічність; покращується очищення води з одночасною її дезінфекцією, дезодорацією і знебарвленням; відсутність

забруднення навколишнього середовища; Все це обумовлено різноманітністю кавітаційних ефектів, в основі яких лежить ряд механізмів.

1.4.2. Механізм і фізико-хімічна дія кавітації.

Акустична кавітація являє собою ефективний засіб концентрації енергії звукової хвилі низької густини у високу густину енергії, пов'язану з пульсаціями і заплескуванням кавітаційних бульбашок [127]. Загальна картина утворення кавітаційного пухирця представляється в наступному вигляді. У фазі розрідження акустичної хвилі в рідині утворюється розрив у вигляді порожнини, яка заповнюється насиченою парою даної рідини. У фазі стиснення під дією підвищеного тиску і сил поверхневого натягу порожнина зхлопується, а пара конденсується на межі розділу фаз [86]. В даний час немає єдиної думки з фізичного пояснення фази руйнування кавітаційних бульбашок. Вважають, що відбувається дуже швидке "місцеве перегрівання", а стиснення газу і пари в бульбашках є адіабатичним процесом [84, 117, 128]. Тому безпосередньо перед руйнуванням бульбашок температура і тиск в них можуть досягати значень порядку відповідно 4000-5000 К і 0,2-0,5 МПа (за іншими даними [117, 129] до 100 МПа.). Короткий час перегрівання (<10 мкс) свідчить про екстремально високі швидкості нагрівання й охолодження (порядку 10¹⁰ К/с) [84].

У літературі вживаються такі терміни, як сплескування, захопування, заплескування, анігіляція, колапс і т.п., які позначають одне явище – зменшення радіуса бульбашки R до мінімального R_{\min} , її деформацію і розпад на кілька бульбашок. Вживання терміну заплескування не повністю правомірне, оскільки істинне заплескування кавітаційної бульбашки можливе або при паровій кавітації, коли в бульбашці присутні лише пари рідини, або в повністю дегазованій рідині [130]. А оскільки вміст бульбашки не дає їй зачинитися, то з формальної точки зору було б правильно вживати термін, наприклад, "скорочування" або "зближення". Однак старий термін "заплескування" виявився більш вживаним, ймовірно, у зв'язку зі своєю наочністю стосовно швидко протікаючих процесів [11].

Можливі два механізми утворення ударних хвиль в кавітаційному полі [130]: в результаті виникнення високих тисків на границі кавітаційної бульбашки з рідиною

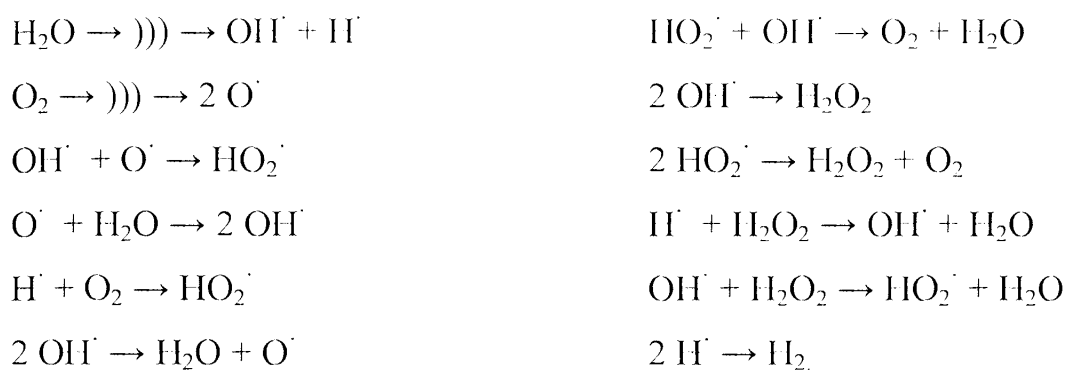
в момент її найбільшого стиснення; під час заплескування кавітаційної бульбашки в середині утворюється ударна хвиля, яка рухається до центру бульбашки.

При колапсі бульбашки утворюється надлишкова енергія, яка може спричинити багато явищ, пов'язаних з кавітацією. Гіпотез, що пояснюють, звідки береться надлишкова теплова енергія при кавітації, дві: холодний ядерний синтез і еманация речовини у зв'язку з досягненням оболонкою кавітаційного пухирця швидкості світла на завершальній стадії заплескування. Остання гіпотеза була висунута і обґрунтована вченим І. М. Федоткіним [131]. У рідині внаслідок броунівського руху, мають місце флуктуації внутрішньої структури – області простору з молекулами низької енергії і високої енергії. В областях з молекулами високої енергії, які називають областями підвищеної мікро-температури, звукові хвилі можуть забезпечити значення напруг, достатніх для розриву суцільності рідини [8]. Стабільне існування бульбашок пояснюється тим, що на поверхні бульбашки є рівномірно розподілені однойменні заряди, обумовлені іонами що знаходяться в рідині, відштовхування цих зарядів запобігає змиканню бульбашки [127, 132].

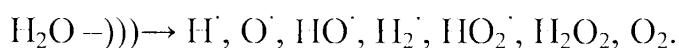
Динаміка парогазової порожнини з урахуванням теплообміну і частково динаміки газу в бульбашці розглядалася в роботах М. А. Маргуліса [8, 133]. Був зроблений висновок, що теплообмін в процесі заплескування бульбашки виявляється досить істотним, значно знижує максимальні параметри парогазової суміші всередині кавітаційного пухирця: швидкість і температуру – більше, ніж у 2 рази, а тиск – більше, ніж на порядок порівняно з адіабатичним заплескуванням.

Акустична кавітація в рідинах ініціює різні фізико-хімічні явища: сонолюмінесценцію (свічення рідин); хімічні ефекти (звукохімічні реакції). Модель фізико-хімічних процесів, що відбуваються в кавітаційній бульбашці, представляють в наступному вигляді – у кавітаційну порожнину можуть проникати пари води, розчинені гази, а також речовини з високою пружністю пари і не можуть проникати іони або молекули нелетких розчинених речовин [8]. Газоподібні молекули води, що потрапили в зростаючі мікронпухирці, руйнуються, як при піролізі, утворюючи радикальні високоактивні частинки, у тому числі гідроксильні радикали [84]. Якщо у водному середовищі містяться леткі органічні речовини, то

крім радикалів $\text{HO}\cdot$, утворюються і органічні радикали, що підтверджено методом ЕПР (електронного парамагнітного резонансу). Гідроксильні радикали беруть участь у реакціях в газовій фазі (в бульбашках), на поверхні розділу газ/рідина, або в об'ємі розчину. Насичення розчину киснем у газовій фазі, крім радикалів $\text{HO}\cdot$, ініціює пероксильні радикали; потім відбувається рекомбінація радикалів на поверхні розділу або в об'ємі розчину [84, 134]:



При заплескуванні кавітаційного пухирця в розчин переходять радикали $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$, іони і електрони малої енергії, що утворилися в газовій фазі при розщепленні молекули H_2O і речовин з високою пружністю пари, продукти їх взаємодії та часткових рекомбінацій, а також метастабільні збуджені молекули H_2O . Сумарну схему кавітаційного розщеплення молекул води зображують у наступному вигляді:



Активні частинки, що виникають у системі після переходу в розчин сольватуються і реагують з розчиненими речовинами. У воді органічні речовини можуть руйнуватися комбінованою дією піролітичного руйнування і гідроксилізації або в об'ємі розчину окисною деградацією радикалами $\text{HO}\cdot$ і $\text{H}\cdot$ [84]. Дослідження сонолюмінесценції (СЛ), звукохімічних реакцій, що пояснюють ці явища.

СЛ і звукові хімічні реакції є генетично пов'язаними процесами, можуть здійснювати взаємний вплив [8, 133]. УЗ люмінесценція і світіння, що виникає при кавітації, є близькими за своєю природою процесами. Більшість існуючих теорій СЛ – світіння рідин при УЗ впливі – можна розділити на дві умовні групи: "теплові" і "електричні". Важко виявити першопричину світіння через взаємозв'язок теплових та електричних ефектів: оскільки, сильний розігрів середовища призводить до його іонізації, а електричний пробій – до його розігріву [135]. Розроблена Маргулісом

(1985 р., 1997 р.) теорія локальної електризації кавітаційних бульбашок дозволила обґрунтувати електричний механізм виникнення високоенергетичних ефектів в УЗ полях, що відповідав більшості експериментальних даних. Можна уявити наступну послідовність процесів при пульсації бульбашок: збільшення їх радіусу в результаті поглинання розчиненого в рідині газу і досягнення резонансного розміру, виникнення деформацій, втрата стійкості і розщеплення. При розщепленні і деформації кавітаційних бульбашок утворюються локальні некомпенсовані електричні заряди і виникає локальна напруженість електричного поля перевищує критичну [130]: електричні розряди супроводжуються порушенням і розщепленням молекул газів і рідини усередині кавітаційного пухирця і, відповідно, емісією СЛ і ініціюванням звукохімічних реакцій в кавітаційних полях.

1.5. Застосування кавітації для очищення води з різними видами забруднень.

Сучасний підйом розвитку методу УЗ очищення водних систем пов'язаний з успіхами сонохімії і, зокрема, накопиченням результатів щодо дії УЗ на органічні та біологічні об'єкти [84].

1.5.1. Характеристика ефектів впливу кавітації на біологічні об'єкти.

Біологічні ефекти УЗ були вперше опубліковані Вудом і Лумісом в 1927р., які виявили два протилежні ефекти стимуляцію або інактивацию одноклітинних організмів, тканин, дрібних риб і тварин. Два роки по тому Харві і Луміс спостерігали призупинення росту *Bacillus Fisheri* у морській воді, викликане УЗ при 375 кГц і 19 °С. Харві стверджував, що біологічні ефекти звукових хвиль супроводжуються [136]: обертанням протоплазми, переміщенням дрібних частинок, цитолізом клітин, розпадом хлоропластів. У наступні роки було опубліковано велику кількість робіт про вплив УЗ хвиль на біологічні об'єкти. Ельпінером (1966 р.) при дослідженні впливу низькочастотного УЗ на золотистий стафілокок, було встановлено [137], що ушкоджуючий ефект УЗ пов'язаний, перш за все, підвищенням температури середовища, що призводить до зміни швидкості протікання біохімічних процесів і до теплових пошкоджень тканин. Дослідження

Щулакова (1996 р.) довели бактерицидну дію низькочастотного УЗ на багато видів патогенної мікрофлори [138]: стафілокок, синьогнійну, кишкову палички, протей.

Біологічний ефект УЗ залежить від [123, 139]: інтенсивності коливань, частоти, амплітуди, потужності та експозиції впливу УЗ, розчиненого газу, температури, тиску, поверхневого натягу рідини. Залежно від цих параметрів мету його застосування можна охарактеризувати як стимулюючу, пригнічуючу або ушкоджуючу. При підвищенні інтенсивності УЗ до значень, коли в середовищі виникають механічні сили, порівню з міцністю клітинних мембран, починається процес руйнування клітин. Ефект спостерігається, якщо амплітуда пульсації бульбашок зростає до певної величини. Величина ця різна для різних клітин, залежить від їх форми і розміру, а також міцності цитоплазматичної мембрани [119].

Механізм стерилізуючої дії УЗ дуже складний і розкритий не повністю. Бактерицидний ефект УЗ більшість авторів пояснюють ефектом кавітації [1, 83, 119, 123]. Явище кавітації виникає в першу чергу там, де міцність рідини найменша, тобто на межі розділу середовищ клітина-рідина. При цьому виникають мікророзриви, заповнені парою і газом. Вплив цих мікронорозривів на стінку бактерій призводить до її теплового і механічного пошкодження. Додатковим механізмом у ролі бактерицидної дії УЗ є активація вільно-радикального окиснення, а також деполяризації і зміни проникності клітинних мембран [117].

УЗ вплив на біологічні системи складається з механічного, теплового, хімічного та електрофізичного факторів, ефективність кожного з яких залежить від параметрів УЗ [83]. Первинний ефект дії УЗ проявляється впливом на тканини і внутрішньоклітинні процеси; зміною процесів дифузії і осмосу, проникності клітинних мембран, інтенсивності протікання ферментативних процесів, окиснення, кислотно-лужної рівноваги [119]. Механічні збурення в УЗ полі здатні змінити в'язкість цитоплазми, порушити градієнти концентрацій різних речовин поблизу клітинних мембран, обумовити десорбцію з їх поверхні макромолекул, викликати структурні зсуви, змінити умови транспортування полярних і неполярних молекул, порушити дисперсність колоїдної структури цитоплазми, що приводить до

випадання хроматинової субстанції, обумовити вихід йонів і низькомолекулярних компонентів цитоплазми пазовні, порушити цілісність клітинних мембран [83, 140].

Поглинута енергія УЗ коливань викликає змінний звуковий тиск, генерацію ендогенного тепла, сприяє виникненню складного комплексу фізико-хімічних і біологічних процесів в клітинах. [123]. Багато біологічних ефектів, що спостерігаються під впливом УЗ, зменшення числа гранул глікогену в клітинах, руйнування лізосом, зміни в властивостях клітинних мембранах, обумовлені також мікронотоками, що можуть виникати при взаємодії УЗ хвилі з неоднорідностями, наприклад, при взаємодії з органелами клітин [141].

Всі перераховані фактори в реальних умовах діють на біологічні об'єкти в тому чи іншому поєднанні спільно, і тому важко, а часом неможливо окремо досліджувати процеси, що мають різну фізичну природу [119]. Сумуючи, можна запропонувати наступний механізм дії УЗ на клітини [141]: фізико-хімічні УЗ ефекти в середовищі (механічні, теплові, електричні, хімічні) → порушення мікрооточення клітинних мембран (пониження градієнтів концентрації різноманітних речовин біля мембрани, оборотна десорбція молекул з їх поверхні, зміни мембранного потенціалу, оборотне зменшення в'язкості внутрішньоклітинного середовища) → зміна проникності клітинних мембран (пришвидшення дифузії, зміна ефективності активного транспорту, порушення цілісності мембран) → порушення складу внутрішньо- і зовнішньоклітинного середовища → зміна швидкостей ферментативних реакцій в клітині (подавлення ферментативних реакцій в клітинах внаслідок зміни оптимальних для функціонування ферментів концентрації речовин) → розвиток репаративних реакцій в клітині, пов'язаних з синтезом інших речовин (синтез РНК і нових ферментів, що продукуються клітиною для компенсації нестачі в продуктах ферментативних реакцій) тощо.

Майже всі мікроскопічні рослини і організми гинуть, якщо піддати їх дії УЗ. Цей факт в даний час розглядається як альтернативний, безпечний шлях для очищення води і продуктів харчування [119]. Бактерицидний ефект УЗ дозволив використовувати його в харчовій промисловості для стерилізації та дезінфекції продуктів, що сприяє скороченню часу та підвищенню ефективності обробки [142].

Так, наприклад, стерилізація молока протягом 12 хв. при температурі 60 °С призводить до інактивації патогенних бактерій *Enterobacteriae* [143]. А при озвучуванні молока при температурі 70 °С загальне мікробне число знижується в 10^3 - 10^5 разів. При цьому відбувається повне знищення вегетативних форм дріжджів і цвілі, а також патогенних МО групи кишкової палички і нейтралізація фосфатази. Така обробка дозволяє збільшити терміни зберігання молока при температурі 9-12°C не менше 5 діб без ознак його скисання [86].

При дослідженні впливу УЗ на ціанобактерії (*Microcystis aeruginosa*) результати вказують на високу ефективність УЗ частотою 20 кГц з інтенсивністю (0,0403 Вт/см³). Більш високі частоти 580 кГц (0,0041 Вт/см³), також призводять до інактивації клітин, однак механічна енергія кавітації менша [144].

З'ясовано [145], що при дії УЗ підвищується чутливість МО до дезінфікуючих речовин. Стерилізуючий ефект при обробці УЗ водних суспензій бактерій кишкової палички був досягнутий при значно менших концентраціях хлору, формаліну та інших дезінфікуючих речовин [119]. У роботі [146] досліджено антибактеріальний вплив озонованого (20 мкг/мл) фізіологічного розчину NaCl та УЗ середньої частоти (400-500 кГц) на музейні штамки МО (*Staphylococcus aureus*, *Streptococcus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Enterococcus*, *Acinetobacter*, *C. Albicans*). Комплексний вплив УЗ і озонованого фізіологічного розчину повністю пригнічував зростання мікрофлори.

У поєднанні з УЗ бактерицидними властивостями володіють: бура, сульфід і бісульфід натрію і калію, солі фенілртуті, кислоти, окремі барвники (генціановий, фіолетовий, фуксин, діамантовий зелений), солі амонієвих сполук, окиснювачі (хлор, йод, пероксид водню), гази (озон, вуглекислий, сірководень). Поєднання УЗ з антисептиками стерилізацію можна проводити значно швидше, ніж звичайними способами, з меншими економічними витратами, економією реагентів [119].

Кавітаційний вплив надає згубну дію на найрізноманітніші МО – патогенні і непатогенні, анаеробні і аеробні, вегетативні і спорові, а також руйнують продукти їх життєдіяльності [82]. Під впливом кавітації руйнуються кишкова (*Escherichia coli*) [146–151], черевнотифозна (*Salmonella typhi*) [149], дифтерійна

(*Corynebacterium diphtheriae*), сінна (*Bacillus subtilis*) [152–155] синьогнійна (*Pseudomonas aeruginosa*) [138, 156] палички, правця (*Tetanus bacillu*), легіонелли (*Legionella pneumophila*) [147], коки (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Streptococcus*) [83, 146, 149, 151, 154, 156, 157], тріпаносоми (*Trypanosoma bacillus*), трихомонади (*Trichomonas*), збудник тифу (*Typhus recurrens*) [83], лістеріозу (*Listeria monocytogenes*) [158], кишкового ерсиніозу (*Yersinia enterocolitica*) [159] тощо. Найменшу швидкість інактивації за кавітаційних умов мають стафілококи (62% *Staphylococcus aureus* за 2 год.), найбільшу – бактерії групи кишкової палички (99,9% *Escherichia coli* за 50 хв.) і проміжну позицію займають ентерококи (70% *Streptococcus faecalis* за 50 хв.) [151]. УЗ високої інтенсивності надає руйнівну дію на віруси тютюнової мозаїки (*Tobacco mosaic virus*), висипнотифозні, грипу (*Influentia*), коклюшу, поліомієліту, енцефаліту (*Encephalitis virus*) і сказу [83]. З патогенних МО найбільшу стійкість до впливу УЗ виявляють різні штами туберкульозних паличок (*Tuberculum bacillus*). Стерилізуюча дія УЗ на МО проявляється на частотах 20 кГц і вище, при інтенсивності більше 0,5 Вт/см² в кавітаційному режимі опромінення [119].

1.5.2. Деструкція хімічних забруднень в умовах кавітації.

Сонохімічне окиснення є одним з передових методів, що широко використовується для розкладання різних органічних забруднюючих речовин у водному середовищі [104, 160]. Безліч експериментів [1, 87, 161] дозволяють зробити висновок, що хімічні ефекти УЗ пов'язані з кавітацією. Високі місцеві температура і тиск, в поєднанні з надзвичайно швидким охолодженням, що виникають при кавітації, забезпечують здійснення хімічних реакцій в екстремальних умовах [117]. Сонохімічні реакції, як правило, характеризуються одночасною появою піролізу і радикальних реакцій. Найбільш важливим результатом кавітації є ініціалізація вільнорадикальних реакцій, в першу чергу завдяки утворенню гідроксильного радикалу, що володіє високою реакційною здатністю і може окиснювати практично всі забруднюючі речовини у воді [84, 162].

Фенол [163–165], алкілфеноли [163, 166], хлор-феноли [167, 108], нітрофеноли [168, 169], нітробензен, гербіциди [170], пестициди є поширеними

забруднюючими речовинами в стічних водах, які розщеплюються при кавітації до простих органічних кислот, неорганічних іонів, CO, CO₂ і H₂O. УЗ призводить до розкладання багатьох хлорорганічних сполук. Наприклад, оброблення водних розчинів дихлорметану, тетрахлорметану, хлороформу 1,2-дихлоретану, 1,1,1-трихлоретану, трихлоретилену, перхлоретилену в концентраціях в межах від 50·10⁻⁶ до 350·10⁻⁶, УЗ частотою 20 кГц при інтенсивності 100 Вт/дм³ протягом 30 хв., веде до деструкції цих хлорорганічних сполук в межах від 72% до 100% [104].

Хімічну дію УЗК при окисненні органічних сполук можна представити у вигляді схеми [84, 130]:

$RH + O_2 \rightarrow RH$ – стадія утворення кавітаційної порожнини;

$RH + O_2 \rightarrow R\cdot + HO_2$ (1); $R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$ (2) – стадія стиснення порожнини;

$RO_2\cdot + RO_2\cdot \rightarrow$ – стадія розтріскування кавітаційної порожнини;

$R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$ – перехід продуктів рекомбінації у рідку фазу.

На стадії утворення кавітаційної порожнини всередину її попадають молекули вуглеводню і розчиненого кисню, причому концентрація останнього у бульбашці на два-три порядки більша, ніж у рідині. При стисненні кисню підвищується температура і відбувається перша реакція. Оскільки концентрація кисню у кавітаційній порожнині висока, радикали R[·] практично миттєво перетворюються в RO₂[·] (константа швидкості цієї реакції становить 10⁷-10⁸ л/моль). На стадії розтріскування проходять реакції між утвореними радикалами. Після розтріскування кавітаційної порожнини у рідку фазу переходять радикали RO₂[·] і продукти їхньої взаємодії. Оскільки коефіцієнт рекомбінації радикалів β_R в УЗ полі становить 30-50, то у рідкій фазі переважають продукти рекомбінації, а не власне радикали [161].

Відомо два типи хімічної дії акустичних коливань. Звідси виділяють два типи УЗ реакцій. До першого належать реакції, які прискорюються в УЗ полі, але можуть протікати і в його відсутність з меншою швидкістю. До цієї групи ефектів можна віднести прискорення гідролізу диметилсульфату і персульфату калію, розкладання діазосполук, прискорення емульсійної полімеризації, окиснення альдегідів, зміна активності каталізаторів, наприклад, каталізаторів Циглера в процесі полімеризації.

До другої групи ефектів відносяться реакції, які без впливу УЗК не протікають зовсім. Реакції цього типу в залежності від механізму первинних і вторинних елементарних процесів, можна розділити на наступні шість класів [161]:

1) Окисно-відновні реакції, які відбуваються в рідкій фазі між розчиненими речовинами і продуктами УЗ розщеплення води, що виникають в кавітаційних бульбашках і переходять у розчин після їх заплескування.

2) Реакції між розчиненими газами і речовинами з високою пружністю пари в середині кавітаційних бульбашок (ці реакції не можуть здійснюватися в розчині при впливі радикальних продуктів розщеплення води).

3) Ланцюгові реакції в розчині, які індуюються не радикальними продуктами розщеплення або іншими речовинами, присутніми в системі і що розщеплюються в кавітаційній порожнині.

4) Реакції за участю макромолекул, наприклад, деструкція молекул полімеру і ініціювання його полімеризації, які можуть йти і за відсутності кавітації. У цьому випадку значну роль можуть відігравати високі градієнти тиску і температури, що виникають під дією УЗ, мікропотоки.

5) Ініціювання вибуху в рідких або твердих вибухових речовинах. Для цих процесів дуже важливо виникнення ударних хвиль і високих температур при заплескуванні кавітаційних бульбашок, а також можливих кумулятивних струменів.

б) Звукохімічні реакції в неводних середовищах.

Під дією УЗ кавітації прискорюються реакції механохімічного походження, що мали місце в середовищі до впливу УЗ. Одночасно ініціюються специфічні звукохімічні реакції, які без УЗ не можуть бути здійснені і в основі яких лежить механізм розриву хімічних зв'язків. Звукохімічні реакції в процесі кавітації в рідині дозволяють: змінити просторову орієнтацію і властивості молекул, деформувати, рвати міжмолекулярні ланцюжки на окремі фрагменти [119].

Пониженню початкового дуже високого порогу збурення кавітації у воді сприяють сторонні включення (тверді частинки, гази). Розчинений у воді газ забезпечує надлишок зародків кавітації і покращує умови руйнування бульбашок за рахунок підвищення температури при їх стисненні [84, 130]. У зв'язку з цим

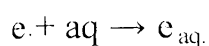
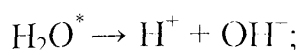
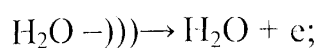
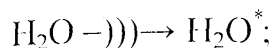
звукохімічний ККД для різних звукохімічних реакцій виявляється величиною, яка залежить в значній мірі від природи розчиненого газу.

1.6. Особливості кавітаційного очищення води в атмосфері різних газів.

До однієї з головних особливостей УЗ хімічних реакцій відноситься те, що вони протікають у водному середовищі, насиченому тим чи іншим газом. Вода являє собою не лише найбільш сприятливе середовище для утворення кавітації, але і середовище, яке краще забезпечує можливість електронного пробою кавітаційної порожнини. Тут йдеться також про складний комплекс явищ, що виражається у виникненні молекул із надлишковою енергією і у передачі цієї енергії іншим молекулам і атомам внаслідок взаємних зіткнень або шляхом випромінювання [171]. В хімічному аспекті цікавим є не лише виникнення збуджених молекул і атомів різних газів (Ar, O₂, CO₂ та ін.), але і участь в цьому процесі молекул води, яка є джерелом H[•] і OH[•] радикалів, що ініціюють більшість хімічних реакцій. Радикали частково рекомбінують, причому склад кінцевих радикальних і молекулярних продуктів розкладання води в УЗ полі залежить від природи розчиненого у воді газу [83]. Більше того, процес збудження молекул води, швидкість їх дисоціації в значній мірі регулюється наявністю в кавітаційній порожнині тих чи інших газів, які знаходяться в збудженому стані. Серед них важливе місце займають інертні гази [130, 172, 173]. Наприклад, продування Ar і Kr води, опроміненої із частотою 513 кГц, сприяє продукуванню радикалів OH[•] на 10-20% вище, в порівнянні з самим киснем [104]. А посланням Ar і O₂ досягається високих швидкостей окиснення (при співвідношенні 1/0,5 швидкість деструкції азобарвника становить $20,16 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, ніж для самого Ar чи O₂ $16,16 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ і $11,52 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ відповідно) завдяки синергічним властивостям газів: Ar сприяє більш високій температурі заплескування завдяки його вищій питомій теплоємності (Ar: 1,66; O₂: 1,41) і низькій теплопровідності (Ar: 30,6 мВт/мК; O₂: 48,1 мВт/мК), а O₂ сприяє утворенню додаткових радикалів [99].

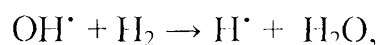
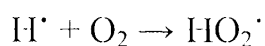
Інертні гази мають визначений вплив на перебіг УЗ хімічних процесів. Вони впливають не лише на їх кінетику, але і в багатьох інших випадках строго закономірно визначають і характер цих реакцій. Їхня дія на протікання таки

процесів пояснюється, виходячи з явищ про можливість утворення в кавітаційній порожнині кристалогідратів деяких газів: вони здатні взаємодіяти з молекулами води, утворюючи відповідні шестиводні гідрати завдяки виникненню між ними Ван-дер-Ваальсівських сил. При цих умовах, знаходячись в стані збудження, атом газу може каталізувати процес розпаду зв'язаних з ним молекул води [173]. Механізм впливу інертних газів на УЗ хімічні процеси досить складний. В атмосфері інертних газів можливі наступні перетворення [8]:

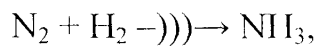
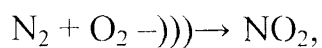


У кавітаційну порожнину можуть проникати пари води, розчинені гази і не проникають іони або молекули летких розчинених речовин. У процесі заплескування пухирця будь-який з присутніх газів є активним компонентом, беручи участь у передачі енергії збудження, перезарядці. Дія звукового поля на речовини, які проникають в порожнину, є безпосередньою, прямою, причому дія активних газів O_2 , H_2 і N_2 в кавітаційній порожнині є двоюкою [157, 174, 175]:

по-перше, O_2 і H_2 беруть участь в реакціях трансформації радикалів:

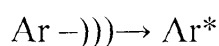


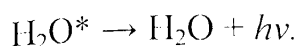
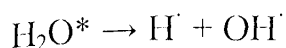
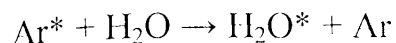
а N_2 – в газових звукохімічних реакціях, кінцевим результатом яких є фіксація азоту:



по-друге, хімічно активні гази, проникаючи в кавітаційну порожнину, беруть участь, так само як і благородні гази, у передачі енергії електронного збудження молекулам води, а також у процесі перезарядки.

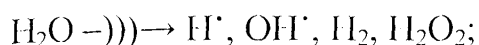
Схему процесів, що відбуваються при цьому в кавітаційній бульбаниці в присутності аргону, можна представити в наступному вигляді [2]:



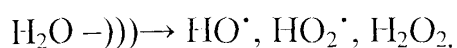


Таким чином, при кавітації спочатку відбувається збудження молекул інертних газів, які далі, в результаті ударів другого роду Франка-Герца, передають збудження молекулам води [130].

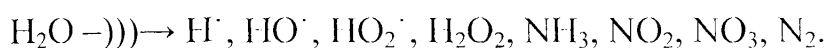
Сумарну схему сонолізу води в атмосфері аргону можна записати так [176]:



в атмосфері кисню у вигляді:



в атмосфері азоту [8]:



Активні частинки, що виникли в системі після переходу в розчин сольватуються і реагують з розчиненими речовинами. На цій стадії, коли здійснюються непрямі дії акустичних коливань, на хід процесу можуть впливати практично тільки хімічно активні гази – O_2 і H_2 [174].

Вільний газовміст впливає на критичне число кавітації, момент початку кавітаційного процесу. Проте в рідині існує оптимальне значення газовмісту, при якому настає максимум кавітації. Це пояснюється тим, що при зниженні газовмісту інтенсивність кавітації збільшується, але число зхлопувань зменшується [120].

Присутні в озвучуваній рідині бульбашки газу за рахунок адіабатичного стиснення, обумовленого звуковим тиском, призводять до великих локальних періодичних коливань температури. Найбільш висока температура в бульбашці залежить від теплопровідності газу. Вивчення СЛ з інертними газами показало, що із зменшенням теплопровідності (в порядку зростання) в ряду $\text{Xe} < \text{Kr} < \text{Ar} < \text{Ne} < \text{He} < \text{H}_2$ втрати тепла в навколишнє середовище також зменшуються, процес наближається до адіабатичних умов. Також в цьому ряді збільшується іонізаційний потенціал I_1 і потенціал збудження I_3 газів. Додані Ne або He , що володіють високим I_1 і I_3 (більшими ніж відповідні параметри для H_2O) не можуть брати участь в перезарядці або передачі збудження [84, 130]. Це дає можливість контролювати температуру

всередині кавітаційного пухирця просто змінюючи вміст пухирця. При додаванні газоподібних вуглеводнів (метан, етилен або пропан) ефективна температура зменшується, наприклад: тільки 3 % пропану в Ar, знижує температуру випромінювання до 2500 К. Якщо додаються багатоатомний газ, політропний вміст газу в пухирці падає, як і температура від адіабатичного стиснення. Наявний багатоатомний газ забезпечує коливальні і обертальні рухи, що поглинає значну частину кінетичної енергії розпаду від прямого підвищення температури [117].

Встановлено [177], що використання УЗ забезпечує зростання швидкості окиснення органічних забруднень у 1,2–1,7 рази і дезінфекції води в 3,2 рази, порівняно з самим продуванням киснем. Під час озвучення в атмосфері кисню ХСК бактеріальної суміші зменшується на 50-61 % за 60 хв. [178].

Комбінування кавітації з газами має згубний вплив і на патогенні МО, які є збудниками інфекційних захворювань. Найшвидше процес інактивації *E.coli* відбувається в середовищі кисню, що можна пояснити інтенсифікацією хімічної деградації МО. Також високий ефект знезараження (99,91 %) досягається при озвучуванні води в атмосфері аргону [148]. Найменший ефект досягнуто під час озвучування МО у дезаерованому дистилаті, оскільки дане середовище не містить розчинених газів, які є зародками кавітації, відповідно зменшується кількість кавітаційних бульбашок, які і є основною причиною інактивації [151].

Однак вплив газів різної природи на різні види хімічних і біологічних забруднень вивчений ще недостатньо. Тому доцільно дослідити їх вплив на процес знезараження поверхневих і стічних вод різних галузей промисловості.

1.7. Цілі та завдання досліджень.

В результаті аналізу літературних даних обґрунтовано необхідність прийняття рішень, спрямованих на зменшення наслідків антропогенного впливу на джерела водопостачання та зниження обсягів скидання неочищених та недостатньо очищених стічних вод у поверхневі водойми.

Проведено аналіз існуючих технологій очищення поверхневих та стічних вод. Серед поширених методів знезараження води на території України пріоритетними є

хімічні методи, що ґрунтуються на використанні сполук хлору, пероксиду водню, коагулянтів тощо. Проте вони володіють рядом недоліків, тому не завжди забезпечують необхідну ефективність. Тому останнім часом все більшої актуальності набувають фізичні методи обробки води: УФВ, УЗ, магнітне, електричне поле. Серед нових технологій очищення води найбільш перенективними є комплексні технології (АОР). Використання цих методів дозволяє отримати високу ефективність очищення завдяки синергічному впливу на забруднення.

Найбільш безпечною і високоефективною технологією з безреагентних способів знезараження є кавітаційна обробка води. Висока адаптивність до існуючих технологій, висока гнучкість і ефективність, дозволяє застосовувати кавітаційні технології як в якості основних, так і в якості допоміжних, що дозволяють інтенсифікувати процес очищення стоків і суттєво зменшити техногенне забруднення гідросфери. Таким чином, актуальним є розроблення основ кавітаційної технології, яка повинна бути економічно доцільною та зводити до мінімуму можливість утворення джерел забруднень та ризик забруднення навколишнього середовища.

Тому основними завданнями досліджень є:

- дослідити ефективність впливу кавітаційної обробки на динаміку процесу інактивації мікроорганізмів (МО) поверхневих водоем на прикладі бактерій роду *Sarcina*, *Bacillus*, *Diplococcus*, *Pseudomonas*;
- дослідити вплив барботування газів різної природи у кавітаційну зону обробки на показники якості очищення стічних вод із органічними та біологічними забрудненнями (на прикладі стоків молокозаводу та мивзаводу);
- встановити оптимальні технологічні параметри кавітаційної обробки стічних вод в атмосфері найбільш ефективного газу;
- створити математичні моделі процесів окиснення органічних домішок та знезараження МО в кавітаційному полі;
- розробити технологію кавітаційного очищення природних та стічних вод від органічних та біологічних забруднень, провести її випробування з метою подальшого промислового використання.

РОЗДІЛ 2

ОБЄКТИ, МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОПРАЦЮВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

2.1. Характеристика об'єктів досліджень.

У результаті аналізу літературних джерел, приведеному в розділі 1, з'ясовано, що в основному, для очищення поверхневих і стічних вод, застосують реагентні та біологічні методи, які не завжди є ефективними внаслідок ряду недоліків. Тому перспективним є застосування кавітації для підвищення ефективності процесу водоочищення.

Для інтенсифікації процесу кавітаційного очищення використовували такі гази:

- азот;
- повітря;
- гелій.

Об'єктами досліджень в даній роботі були:

- модельні середовища, штучно створені внесенням бактерій роду *Sarcina*, *Diplococcus*, *Bacillus*, *Pseudomonas*;
- модельні розчини, приготувані на основі молочної сироватки;
- поверхневі води з с. Завидовичі та с. Глинца-Наварія Львівської обл.;
- стічні води пивзаводу ТзОВ «Нивоварня «Кумпель» с. Сокільники, Пустомитівський р-н, Львівська обл.;
- промислові стоки молокозаводу ТОВ «Кременецьке молоко» с. Білокриниця, Кременецький р-н, Тернопільська обл.

Як допоміжні речовини використовували:

- м'ясопептонний агар (МПА);
- 0,2 н розчин дихромату калію ($K_2Cr_2O_7$);
- 0,1 н розчин солі Мора ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$);
- концентрована сірчана кислота (H_2SO_4);
- розчин N-фенілантранілової кислоти;
- дистильована і стерильна вода.

Для моделювання процесу знезараження в умовах кавітації в якості тест-культур використовували МО, які найчастіше зустрічаються в стічних та поверхневих водах. Для дослідження впливу природи газу в кавітаційних умовах на процес очищення води від хімічних і біологічних забруднень використовували промислові стоки нивоварні, молокозаводу та поверхневих водоймищ, на основі яких провели аналіз на наявність хімічних і біологічних забруднень. Готували мікропрепарати на предметних скельцях методом фіксованих зразків за методикою наведеною у [179]. Визначення грам-позитивних і грам-негативних МО здійснювали за методикою фарбування за Грамом наведеною у [179]. Після ідентифікації МО в аналізованих водах домінуючим видом були наявні бактерії родів *Sarcina*, *Diplococcus*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, тому були штучно створені модельні середовища з підвищеним вмістом бактерій цих родів.

Sarcina – рід грам-позитивних нерухомих аспорогенних хемоорганотрофних аеробних бактерій родини *Coccaceae*. Бактерії кулястої форми (діаметром 0,8-3 мкм), розмножуються розподілом у трьох взаємно перпендикулярних напрямках, утворюючи скупчення клітин (пакети кубічної форми). На щільних середовищах утворюють на агарі круглі гладкі великі жовтуваті колонії, що пов'язане з присутністю в клітках пігменту каротину. У природі сапрофіти (непатогенні), проте ці бактерії можуть викликати інфекції у бродильному виробництві.

Diplococcus – рід грам-позитивних аеробних бактерій родини *Coccaceae*. Переважно сферичні бактерії (діаметром 0,5-1 мкм), розташовані попарно в результаті поділу в одній площині; іноді утворюють короткі ланцюжки.

Bacillus – рід паличковидних (0,9-1,5 ÷ 3-5 мкм) грам-позитивних бактерій, спорогенні, належать до родини *Bacillaceae*. Види *Bacillus* є або аеробами, або факультативними анаеробами. За несприятливих умов, клітини виробляють овальні ендоспори, які можуть залишитися бездіяльними протягом довгих періодів. Бактерії роду *Bacillus* - активні продуценти гідролітичних ферментів, які призводять до псування продуктів [180]. *B. cereus* є умовно патогенним видом, що викликає харчові токсикоінфекції, а також є близькоспорідченим видом збудника сибірської виразки *B. anthracis* [181].

Pseudomonas – рід паличковидних (1,5-4 ÷ 0,5-1 мкм) аспорогенних, грам-негативних, рухомих, бактерій родини *Pseudomonadaceae*. С аеробами, тобто використовують кисень у якості кінцевого акцептору електронів, у деяких випадках альтернативним акцептором електронів може бути нітрат, що забезпечує анаеробний ріст [182]. Бактерії роду *Pseudomonas* широко поширені в природі. Їх можна зустріти в повітрі, ґрунті, морських і прісних водоймах, стічних водах і мулі, нафті й на газових родовищах. Серед них є багато сапрофітів (*P. fluorescens*, *P. putida* та ін.), але є види, патогенні для людей, тварин (*P. aeruginosa*) і рослин (*P. syringae*, *P. cichorii*, *P. glycinea* тощо) [183].

Молочнокислі бактерії – позатаксономічна група грам-позитивних кислотостійких аспорогенних бактерій паличкоподібної або кокоїдної форми, що характеризуються спільними метаболічними і фізіологічними характеристиками. Вони відносяться до ряду *Lactobacillales*, який включає три роди: *Streptococcus*, *Leuconostoc* і *Lactobacillus*. Молочнокислі бактерії здійснюють реакції – перетворення вуглеводів в молочну кислоту, двоокис вуглецю та інші органічні кислоти – без потреби в кисні. Молочнокислі бактерії є однією з найпоширеніших в біосфері ґрун МО [184].

2.2. Опис експериментальної ультразвукової установки.

Для дослідження впливу кавітації на хімічні перетворення органічних речовин та знезараження МО у роботі використано реактор виготовлений із нержавіючої сталі марки Х18Н9Т. Схема реактора наведена на рис. 2.1. Діаметр реактора 36 мм, висота 200 мм. В реактор вмонтовано штуцери для відбору проб, подачі і виходу газів. Ультразвукові коливання частотою 22 кГц потужністю 91 Вт та інтенсивністю 1,65 Вт/см³ від генератора УЗДН-2Г передавали за допомогою магнітострикційного випромінювача, зануреного в об'єм досліджуваної рідини (150 см³) з відомим значенням МЧ і ХСК.

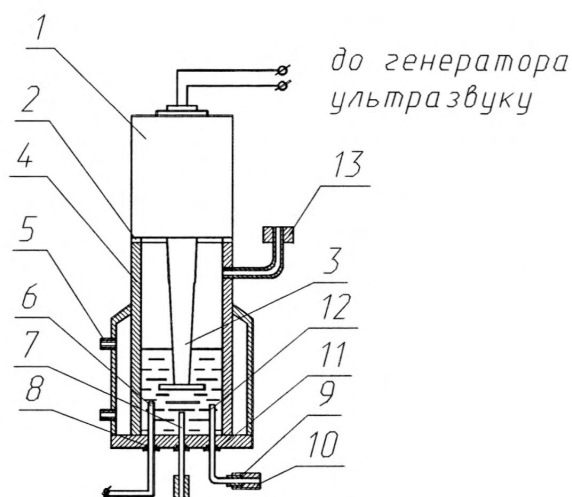
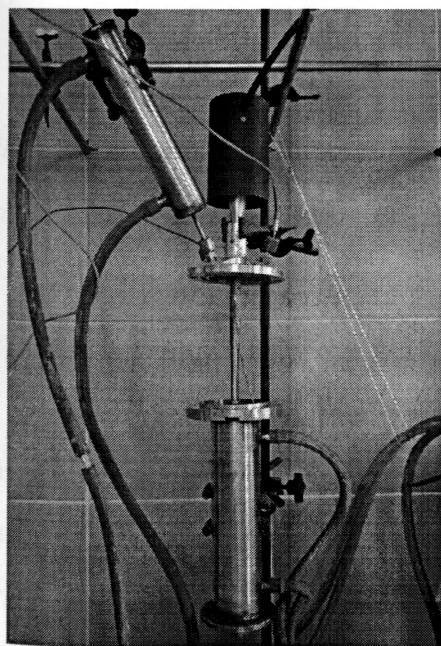


Рис. 2.1. Принципова схема ультразвукового реактора для очищення рідких середовищ:

1 – магніостриктор, 2, 8, 9 – ущільнення, 3 – хвилевід, 4 – реактор, 5 – штуцери для теплоносіїв, 6 – термопара, 7 – штуцери вводу газів, 10, 11 – накидні гайки, 12 – пробовідбірник, 13 – штуцери виходу газів.

Для роботи під тиском було використано реактор (рис. 2.2) з генератором ультразвукових коливань УЗГ 53-22. До реактора приєднували балон з досліджуванним газом для створення необхідних умов проведення процесу. Досліди проводили в діапазоні тисків $P = (0,5-3) \cdot 10^5$ Па.



а



б

Рис. 2.2. Світлина ультразвукової установки для обробки рідин під тиском:

а – ультразвуковий реактор; б – генератор

Схема експериментальної установки для дослідження процесів очищення стічних вод наведена на рис. 2.3. Газ із балона 1 проходив через хлор-кальцієву трубку 2 і подавався у нижню частину реактора 5 через штуцер 4. В реактор заливали 150 см³ вихідної рідини. У верхній частині реактор щільно закривався магнітостриктором 6 хвилевід 7, який занурювався у рідину. Джерелом ультразвукових коливань служив низькочастотний генератор 18 із частотою випромінювання ультразвукових коливань 22 кГц, потужністю 91 Вт та інтенсивністю 1,65 Вт/см³.

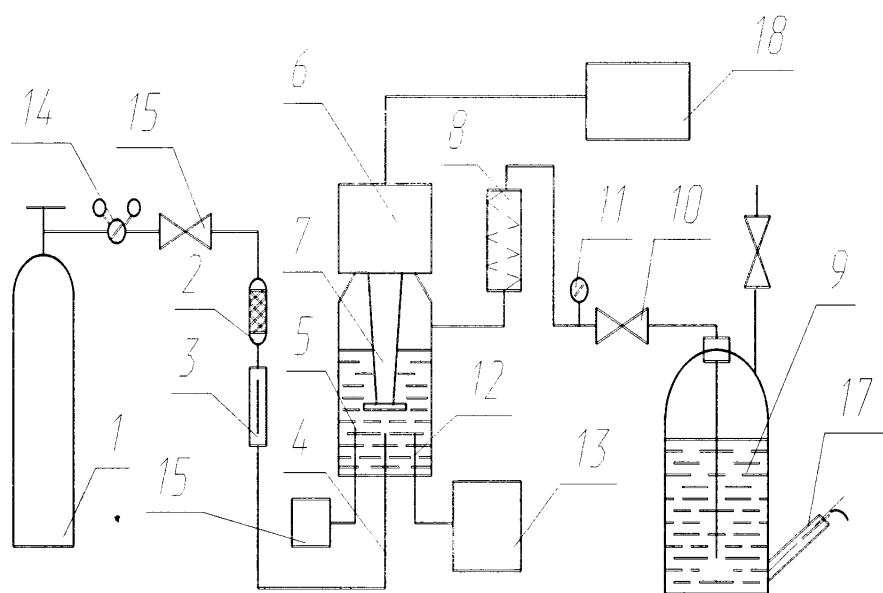


Рис. 2.3. Принципова схема експериментальної установки:

1 – кисневий балон, 2 – хлор-кальцієва трубка, 3 – ротаметр, 4 – штуцер вводу газів, 5 – реактор, 6 – магнітостриктор, 7 – хвилевід, 8 – зворотній холодильник, 9 – газометр, 10, 15 – вентилі, 11 – манометр, 12 – термопара, 13 – потенціометр, 14 – редуктор, 16 – пробовідбірник, 17 – гідрозамикач, 18 – ультразвуковий генератор

В реактор з досліджуваним розчином подавали газ та вмикали УЗ генератор. Гази після реакції проходили через зворотній холодильник 8, що охолоджувався водою, і збирались в газометрі 9. Тиск у системі регулювався вентилем 10 і контролювався манометрами 11 і 14. Температуру вимірювали хромель-копелевою термопарою 12, впаяною у захисний кожух із нержавіючої сталі, реєстрували потенціометром 13 марки КСП-2 і підтримували подачею теплоносія у кожух реактора.

Досліди проводили при $T=(293-323)\pm 2$ К і $P=1\cdot 10^5$ Па, підбираючи однакові умови експерименту для проведення процесу як в УЗ полі, так і без нього в атмосфері різних газів (азот, повітря, гелій). Газ барботували впродовж всього процесу кавітаційної обробки рідини зі швидкістю $0,2$ см³/с. Витрата газу становила $0,7$ дм³/год. Проби відбирали через кожні 30 хв. Тривалість досліду – дві години.

2.3. Опис експериментальної віброкавітаційної установки.

Для дослідження впливу віброкавітації на процес очищення поверхневих та стічних вод використовували лабораторну віброкавітаційну установку (рис. 2.4), яка була створена у Національному університеті «Львівська політехніка» [185], що передбачає можливість змінювати частоту збудовачів кавітації в межах від 10 до 400 Гц.

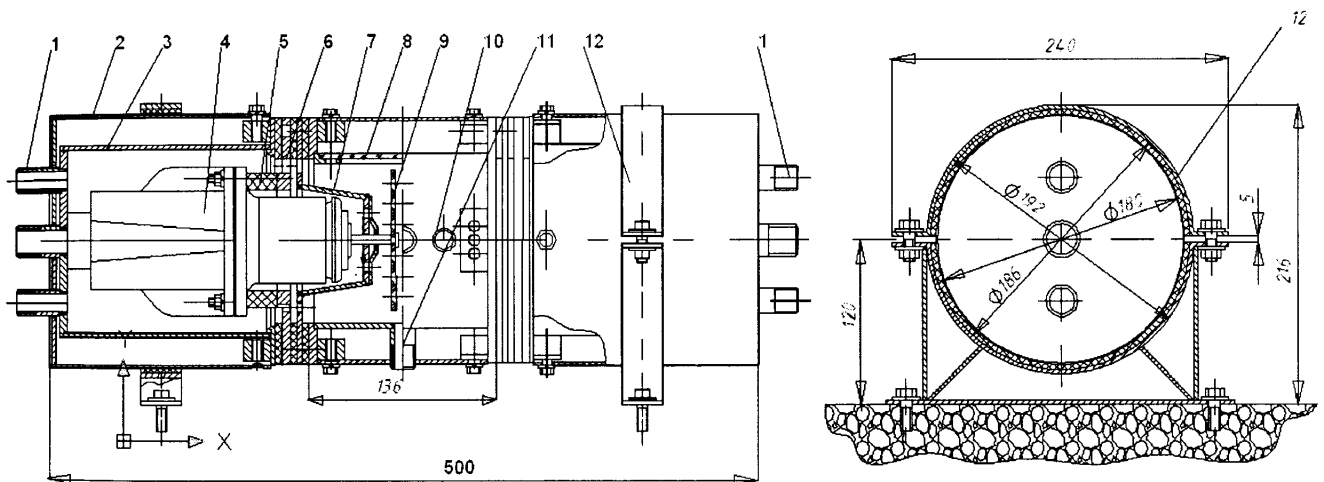


Рис. 2.4. Принципова схема низькочастотного вібраційного електромагнітного кавітатора для обробки водних розчинів:

1 – патрубки подачі рідини, 2 – захисний кожух, 3 – корпус, 4 – електромагніти, 5, 6 – регульовальні прокладки, 7 – фланці, 8 – робоча камера, 9 – деки-збудувачі, 10 – патрубки відводу рідини, 11 – патрубки відводу газів, 12 – опори

Основними вузлами низькочастотного вібраційного електромагнітного кавітатора для обробки рідин є герметично закрита робоча камера із симетричними фланцями, до яких приєднано два циліндричні корпуси 3 із патрубками 1 подачі охолоджувальної води. В середині кожного циліндричного корпусу 3 розміщені статор із обмоткою та якір електромагнітів приводу 4, які від робочої камери

герметизовано фланцем 7 із центральним отвором для переміщень штока якоря електромагніту. Між якорем та статором електроприводу встановлено виготовлену із пружнього матеріалу мембрану, яка забезпечує коливання якоря із приєднаним до нього штоком з амплітудою до 1,5-4,0 мм. На штоках якорів електромагнітів закріплено деки-збурювачі кавітації 9, плоска чи конічна поверхня яких пронизана отворами для перетікання оброблюваної води. Робоча камера оснащена патрубками 11 для подачі та відводу оброблюваної води, супутніх обробці газів. Кавітатор із міркувань техніки безпеки закрито захисними кожухами 2, які встановлено на опорах 12. Для пониження вібрацій, що можуть передаватись від коливних частин кавітатора на несучі опори та поруч облаштоване устаткування, симетрично розташованим у циліндричних корпусах 3 якорям електромагнітів приводу надають синхронних протифазних коливань. Досягають цього відповідним підключенням до мережі живлення обмоток статорів електромагнітів. При цьому сили реакцій коливних переміщень обох якорів, будучи синхронними та протилежно напрямленими, через робочу камеру та циліндричні корпуси 3 взаємно погашають та нівелюють одна одну, зводячи до мінімуму передачу вібрацій на основу.

Установка виготовлена з корозійностійкого матеріалу і має вигляд замкнутого циркуляційного контуру (рис. 2.5).

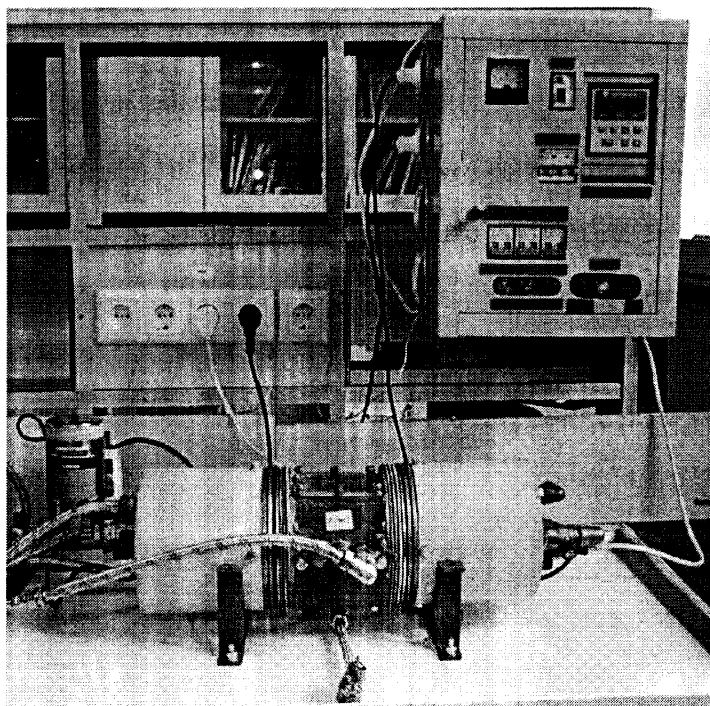


Рис. 2.5. Світлина експериментальної віброкавітаційної установки

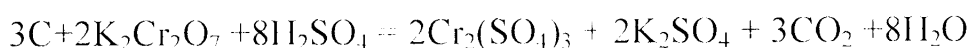
В контур послідовно включені відцентровий насос, що створює необхідний швидкісний напір оброблюваної рідини, вібраційний електромагнітний квітатор, проміжна технологічна смієть. Віброрезонанєну кавітаційну обробку рідин здійснювали в діаназоні частот 50-150 Гц при амплітуді коливань збурювачів кавітації 1,5 мм. Газ із балона проходив через хлор-кальцієву трубку і подавався у нижню частину апарату. В робочу камеру заливали 1,5 дм³ досліджуваної рідини. Витрата газу – 0,7 дм³/год. Робоча камера оснаєена патрубками для подачі та відводу оброблюваної води, супутніх обробці газів. Кавітатор із міркувань техніки безпеки закрито захисними кожухами, які вєтановлено на опорах. Верхню частину апарату герметично закривали. Привід віброкавітаційного пристрою безперервно охолоджували проточною водою.

2.4. Методика проведення аналізів і оброблення результатів досліджень.

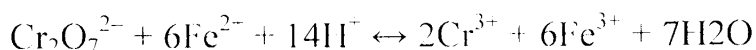
2.4.1. Визначення хімічного споживання кисню.

Різний склад стічних вод і неможливість визначення кожного компонєнту з забруднєних вод призводить до необхідності вибору таких показників, які характеризували б певні влаєтливості води без осібної ідєнтифікації окремих речовин.

Хімічним споживанням кисню (ХСК) називається величина, що характеризує загальний вмієт у воді відновників (неорганічних і органічних), які реагують з сильними окисниками. ХСК - це кількість кисню (в мг), яка потрібна для хімічного окиснення всіх органічних і неорганічних відновників в 1 дм³ води. Найбільш поширєним для визначення ХСК як природних, так і стічних вод є дихроматний метод, в якому окиснення речовин проводиться сумієнно K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄ при кип'ятінні:



Надлишок дихромату титрують розчином солі Мора (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O) в присутності N-фєнілантранїлової кислоти, як окисно-відновного індикатора:



Дихроматом окиснюються майже всі органічні речовини на 95-98 %, оскільки 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 пробі 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 [186]: NO_2^- , S_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Fe_2^+ , SO_3^{2-} тощо.

Визначення ХСК здійснювали згідно методикою наведеною у [187]. Пробу в 5 см^3 або менший її об'єм, доведений дистильованою водою до 50 см^3 , вміщали в колбу із шліфом для кип'ятіння. Додавали 20 см^3 0,2 н розчину дихромату калію. Суміш перемішували і до неї доливали 10 см^3 концентрованої сірчаної кислоти. Розчин перемішували, до колби прислужували обернений скляний холодильник і ставили на електроплитку. Розчин кип'ятили протягом двох годин, після чого промивали стінки холодильника 25 см^3 дистильованої води, від'єднували холодильник. Колбу з реакційною сумішшю охолоджували. В колбу, додавали 3-4 краплі розчину N-фенілантранілової кислоти. Залишок дихромату калію титрували розчином 0,1 н солі Мора до зміни забарвлення розчину. Таким же чином проводили холостий дослід, замість проби використовували дистильовану воду. Похибка вимірювань становить 3-5 %

Розраховували ХСК за рівнянням:

$$\text{ХСК} = \frac{(V_1 - V_2) * T * K * 1000}{V}, [\text{мг/лм}^3] \quad (2.1)$$

де: V_1 – об'єм розчину солі Мора, витрачений на холостий дослід, см^3 ;

V_2 – об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування проби, см^3 ;

V – об'єм проби води взятої на аналіз, см^3 ;

$T = 1,6 \text{ мг}$ – маса кисню, яка еквівалентна 1 см^3 0,2н розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;

K – поправочний коефіцієнт до концентрації солі Мора.

2.4.2. Визначення ступеня окиснення органічних речовин.

Ступінь окиснення – 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 розраховували за формулою:

$$\text{Ст.окисн.} = 100 - \frac{XCK * 100}{XCK_0}, [\%] \quad (2.2)$$

де XCK_0 – початкове значення ХСК, мг/дм³;

XCK – поточне значення ХСК в момент часу t , мг/дм³.

2.4.3. Визначення загальної кількості мікроорганізмів.

Санітарно-епідеміологічна оцінка якості води визначали показником мікробного числа (МЧ) – загальною кількістю бактерій в 1 см³ досліджуваної води [185]. МЧ оцінює загальну забрудненість стічних вод МО і побічно характеризує ступінь забрудненості води органічними речовинами – джерелами живлення аеробних сапрофітів.

Суть методу полягає у визначенні загальної кількості МО, здатних рости на м'ясопептонному агарі (МПА) при температурі $37^{\circ} \pm 0,5^{\circ} \text{C}$ протягом 24 ± 2 год. в 1 см³ води з подальшим обліком колоній, що виростили на даному середовищі. Попередньо готували МПА шляхом розчинення 35 г агару в 1 дм³ дистильованої води, потім нагрівали до закипання, далі розливали у пробірки і флакони та стерилізували протягом 30 хвилин.

Попередньо готували пусті стерильні пробірки (по одній для кожної проби води), пробірки з 9 см³ стерильної води (для розведення) та стерильні піпетки на 1 см³. Пробу води 10 см³ переносили у порожню стерильну пробірку, позначали її "0" (без розведення), з якої далі стерильною піпеткою брали 1 см³ та вносили у пробірку для розведення. Одержували перше розведення 1:10. Потім з цієї ж пробірки (1) переносили стерильною піпеткою у наступну – друге розведення 1:100 і так далі.

Поживне середовище (МПА) нагрівали на водяній бані та термостатували при $45^{\circ} \text{C} \pm 5^{\circ} \text{C}$. Посіви виконували за такою методикою. У стерильні чашки Петрі

вносили стерильною піпеткою по 1 см^3 води відповідного розведення, починаючи з найбільшого, з дотриманням правил стерильності. При цьому злегка піднімали кришку на чашці Петрі та швидко видували воду з піпетки, сюди ж вносили воду із пробірки МПА. Повертаючи чашку, середовище перемішували з водою для рівномірного покриття дна. В одну чашку Петрі вносили МПА без проби води, щоб пересвідчитись у стерильності середовища. Чашки перенесли у термостат, де витримували 48 год. при температурі 37°C . Клітини бактерій розмножуються, їх маса зростає так, що утворюються колонії, помітні неозброєним оком.

Підрахунок кількості колоній проводили лише у тих чашках, де виросло від 30 до 300 колоній. За кількістю колоній визначали кількість бактерій, що містяться у воді. Чашку розміщували на темному тлі дном догори і підраховували усі колонії як на поверхні, так і в глибині поживного середовища. Для підвищення точності проведення експериментів паралельно для однієї проби висіви проводили у дві чашки Петрі і для подальших розрахунків використовували середнє значення кількості МО. Похибка вимірювань становила 2-3 %.

Отримані результати перераховували на початкову пробу води з врахуванням розведення за формулою:

$$X = a \cdot 10^n, \quad (2.3)$$

де a – кількість колоній, які виростили в чашці; n – розведення.

При наявності в 1 см^3 від 0 до 100 колоній МО вода вважається чистою, від 100 до 1000 колоній – сумнівною, більше 1000 – непридатною.

Для швидкого підрахунку загальної кількості колоній X визначали число колоній в 1 см^2 (m) і домножували це число на площу чашки Петрі $S = \pi \cdot r^2$ (r – радіус чашки):

$$S = m \cdot \pi \cdot r^2 \quad (2.4)$$

2.4.4. Визначення ступеня відмирання мікроорганізмів.

Ступінь відмирання МО – це показник ефективності знезараження води під впливом зовнішніх чинників (в конкретному випадку під дією УЗ в присутності газу і без), виражений у відсотках. Ступінь відмирання розраховували за формулою:

$$\text{Ст.відм.} = 100 - \frac{MЧ * 100}{MЧ_0}, [\%] \quad (2.5)$$

де $MЧ_0$ – початкове мікробне число, КУО/см³;

$MЧ$ – поточне мікробне число в момент часу t , КУО/см³.

2.4.5. Визначення ефективної константи швидкості процесу очищення.

Швидкість реакцій або їх стадій пропорційна до концентрацій реагуючих речовин в деяких ступенях. Ця залежність називається рівнянням кінетики і для реакцій $A + B \rightarrow C$ має вигляд для речовини A :

$$r = \frac{\partial C_A}{\partial t} = -k * C_A^n \quad (2.6)$$

де r – швидкість реакції, моль/дм³·с;

C_A – концентрація речовини A в момент часу t , моль/дм³;

n – порядок реакції;

k – ефективна константа швидкості реакції, розмірність якої залежить від величини n .

Методика визначення величин k та n базується на результатах інтегрування цього рівняння.

Процес водоочищення від хімічних і біологічних забруднень підпорядковується реакції першого порядку. Кінетичне рівняння дає можливість визначити константу швидкості реакції першого порядку (k):

$$C_t = C_0 e^{-kt}, \text{ при } n=1 \quad (2.7)$$

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = -kt \quad (2.8)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t}, [с^{-1}] \quad (2.9)$$

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 $\text{tg } \alpha = -k$.

Висновки до розділу 2:

1. Приведено характеристику об'єктів та допоміжних матеріалів експериментальних досліджень, та наведено перелік джерел водопостачання і точок відбору проб води з поверхневих джерел.

2. В якості тест-культур для оцінки ефективності знезараження води обрано ті роди, які виявлено домінуючими в стічних та поверхневих водах: *Sarcina*, *Diplococcus*, *Bacillus*, *Pseudomonas*.

3. Приведено схеми експериментальних установок, які використовували для досліджень кавітаційного очищення стічних та поверхневих вод, та розроблено алгоритм послідовності проведення теоретичних та експериментальних досліджень.

4. Наведено та описано експериментальні методи, що були використані при дослідженнях: біхроматний метод з визначення сумарного вмісту органічних компонентів стічних вод за кількістю кисню, що витрачається на окиснення (ХСК), визначення кількості МО за показником загального мікробного числа (МЧ).

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПРИРОДИ ГАЗІВ НА ПРОЦЕС ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОДОЙМ В КАВІТАЦІЙНИХ УМОВАХ

3.1. Встановлення закономірностей впливу природи газів на модельні розчини бактерій різного роду в ультразвуковому полі.

На сьогоднішній день ресурси прісних поверхневих водних джерел відіграють головну роль в забезпеченні потреб національної економіки. Прогресивна діяльність теперішнього та майбутнього поколінь неможлива без стійкого менеджменту водних ресурсів, що дозволяє підтримувати екологічні процеси у водному середовищі в стані, придатному для життя на планеті.

Практично всі води поверхневих джерел в останні роки зазнали істотного впливу шкідливих антропогенних факторів. Основною причиною забруднення поверхневих вод України є скидання неочищених і недостатньо очищених комунально-побутових і промислових стічних вод безпосередньо у водні об'єкти та через системи міських каналізацій. В багатьох випадках вода в поверхневих водоймах за своїм складом та властивостями наближається до слабкоконцентрованих стічних вод. Через підвищене забруднення джерел водопостачання традиційні технології, що застосовуються для обробки води, стали в більшості випадків недостатньо ефективними. За даними санепіднагляду вода, що надходить населенню з поверхневих джерел водопостачання, навіть після очищення та знезараження в 50% випадків за певними показниками не відповідає вимогам державного стандарту [31]. Ефективність технології очищення стічних вод перед скидом у водойми – один з основних факторів, що визначає рівень антропогенного навантаження на стан водного середовища.

3.1.1. Дослідження впливу природи газів на процес інактивації бактерій різного роду в кавітаційних умовах.

Природна вода являє собою багатокомпонентну динамічну систему, до складу якої входять: гази, мінеральні й органічні речовини, що перебувають в розчиненому, колоїдному, завислому станах, а також МО. Поверхневі води містять велику кількість МО як патогенних, так і непатогенних, грам-

позитивних та грам-негативних, аеробних та анаеробних тощо. Із позицій профілактики епідемічних ситуацій найбільш відповідальною стадією процесу очищення стічних вод є її знезараження, оскільки водним шляхом передаються небезпечні інфекційні хвороби бактеріальної, вірусної та паразитарної природи.

Вплив кавітації на різні види МО є неоднаковим залежно від форми, початкової кількості, віку МО. Застосування явища кавітації ґрунтується в основному на здатності УЗ спричиняти миттєві розриви мікробних структур та на руйнуванні органічних речовин [141]. Дія УЗ веде до істотних зміни механічних, електричних і інших властивостей клітинних мембран, а також до порушення внутрішнього складу клітин і зміни концентрацій речовин, розчинених у цитоплазмі. При тривалому впливі УЗ наслідки залишаються протягом деякого часу після припинення опромінення, і нормальна життєдіяльність клітини може не відновитися протягом хвилин, годин або навіть днів. Визначальними чинниками, що впливають на ефективність очищення в УЗ полі є частота УЗ коливань, тривалість озвучування, природа газу. Зміна частоти УЗ в діапазоні 22-44 кГц не суттєво впливає на швидкість процесу очищення [188]. Тому в більшості приладів застосовують УЗ з частотою 20-22 кГц [189]. І крім того, чим нижча частота, тим легше утворюється кавітація, і тим більш агресивний вплив вона здійснює на оброблюваний об'єкт. Також встановлено [190, 191], що потужний низькочастотний УЗ (від 20 кГц до 100 кГц) приводить в першу чергу до механічного розриву клітинних мембран, і далі до загибелі клітин. Крім того, академік РАН Раїс Іскандерович Нігматулін і американські вчені в 2002 році експериментально відкрили явище ядерного випромінювання при акустичній кавітації (вихід нейронів і ядер тритія при акустичному збудженні кластера парових бульбашок в дейтерованому ацетоні). Тому дія на бактерії при кавітації відбувається не тільки за рахунок утворення та заплескування кавітаційних бульбашок, що веде до руйнування клітини механічним шляхом, але й проходить радіаційне знезараження за рахунок іонізованого випромінювання. Результатом якого є глибоке його проникнення в тканини клітини, що призводить до зміни електронної

структури атомів, порушуючи хімічні зв'язки. Як наслідок руйнуються молекулярні структури клітини [192].

У роботах досліджувався вплив природи газу на процес знезараження води від бактерій роду *Sarcina* [193], *Bacillus* [194, 195], *Diplococcus* [196], *Pseudomonas* [197] в кавітаційних умовах та без них. Досліджуючи процес очищення води від даних бактерій в атмосфері газів (кисень, вуглекислий газ, аргон та гелій) було встановлено, що природа газу суттєво впливає на швидкість знезараження. Також було виявлено, що аргон проявляє найвищу ефективність порівняно з іншими газами. При барботуванні аргону в УЗ-полі був досягнутий різний ступінь знезараження води від бактерій роду *Diplococcus* (79,58 %) [196], *Bacillus* (92,7 %) [194], *Sarcina* (97,55 %) [193]. Відомо [173], що інертні гази, не володіючи реакційною здатністю, мають вплив на життєдіяльність МО в умовах кавітації, проте ця дія для різних газів не є однаковою. Тому доцільно було дослідити вплив азоту, як найдоступнішого та найдешевшого серед інертних газів і повітря (в складі якого є азот (78,09 % за об'ємом) і кисень (20,95 %)), на окремі види бактерій при таких умовах: температура $T=293$ К, атмосферний тиск $P=1 \cdot 10^5$ Па, частота УЗ коливань $\nu=22$ кГц, тривалість процесу $t=2$ год.

Для моделювання процесу очищення в умовах кавітації було штучно створено модельні середовища контаміновані бактеріями роду *Diplococcus*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Sarcina*, що описано у другому розділі.

Початкова кількість МО у досліджуваних розчинах при обробці в атмосфері азоту і повітря були різними, оскільки важко створити модельні розчини з однаковим вихідним МЧ. Тому для порівняння змін МЧ розраховувалася залежність зміни відносного числа МО до їх початкової кількості в часі обробки.

Бактерії роду *Diplococcus* належать до аеробних, тому подача самого лише повітря призвела до незначного їх нагромадження до $MЧ_{кін}=2210$ КУО/см³, яке було вище в 1,38 разів порівняно з вихідним значенням (рис. 3.1). Сумісна дія повітря та УЗ на модельне середовище веде до зменшення МЧ в 1,47 раз ($MЧ_{поч}=1600$ КУО/см³). При барботуванні води лише азотом спостерігався крайній ефект, порівняно з самим повітрям. Після двогодинного пропускання азоту через

модельне середовище спостерігали зменшення МЧ на 710 КУО/см^3 ($\text{МЧ}_{\text{поч}}=8260 \text{ КУО/см}^3$). При дії азоту та УЗ вже в перші 30 хв. спостерігалося значне зменшення МО (в 3,95 разів), а після двогодинного впливу УЗ хвиль та азоту кількість бактерій зменшилася до 840 КУО/см^3 , а це в 9,83 рази менше $\text{МЧ}_{\text{поч}}=8260 \text{ КУО/см}^3$. УЗ-оброблення підсилює бактерицидну дію азоту, що й зумовило інтенсивний перебіг досліджуваного процесу.

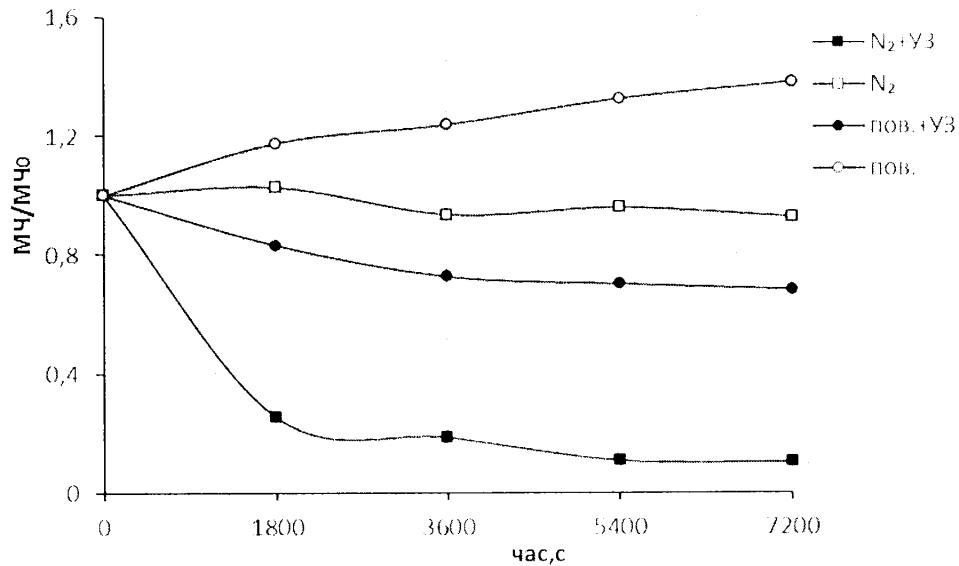
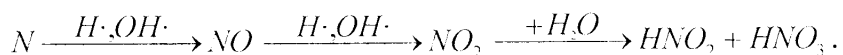
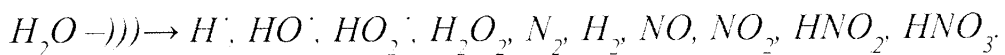


Рис. 3.1. Залежність відношення $\text{МЧ}/\text{МЧ}_0$ бактерій роду *Diplococcus* від тривалості обробки в атмосфері азоту і повітря

Вивчення перебігу звукохімічних реакцій в атмосфері азоту є більш складним завданням, ніж для інертних газів і повітря, так як азот зазнає ряд хімічних перетворень. В кавітаційній бульбашці він веде себе як «хімічно активний» газ, в якому міститься значна кількість атомарного азоту. Основними продуктами рекомбінації атомів азоту з гідроксильними радикалами є утворення азотної та азотистої кислот, тому схему перетворення атомів азоту при сонолізі води можна представити у вигляді [8]:



А сумарна схема сонолізу буде мати вигляд [8]:



Експериментально підтверджено, що озвучення в середовищі азоту підвищує кислотність системи (рис. 3.2), ймовірно за рахунок утворення кисневмісних сполук азоту (NO , NO_2 , HNO_2 , HNO_3) [141, 198].

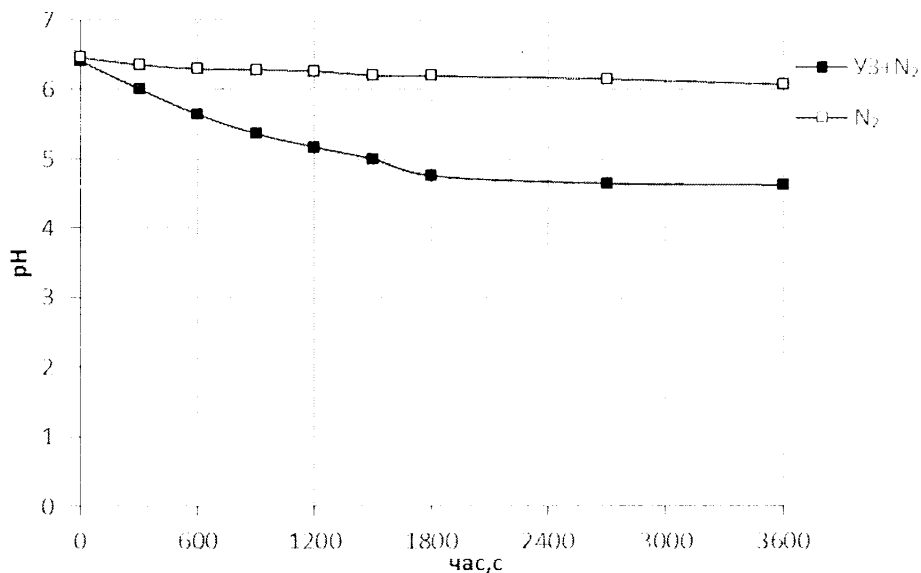


Рис. 3.2. Залежність рН від часу при барботуванні азоту через дистильовану воду при різних умовах експерименту

Барботування самого лише азоту сприяє незначному зменшенню рН середовища (табл. 3.1), а при озвученні в атмосфері азоту спостерігалася зміна рН на 1,78 в кислу сторону.

Таблиця 3.1

Зміна величини рН для дистильованої води в атмосфері азоту при різних умовах експерименту

Час, с	рН дистильованої води	
	N ₂	N ₂ /УЗ
0	6,46	6,41
300	6,36	6,01
600	6,3	5,64
900	6,29	5,36
1200	6,27	5,17
1500	6,21	5,00
1800	6,20	4,76
2700	6,16	4,65
3600	6,08	4,63

Реакція середовища, ступінь його лужності чи кислотності, має велике значення для життєдіяльності МО. Під впливом рН середовища може змінюватися активність ферментів, а в зв'язку з цим і біохімічна діяльність МО, направленість біохімічних перетворень. Більшість МО розвивається в нейтральному середовищі, тобто при рН близько 7, і відчуває пригнічення в більш кислому або більш лужному середовищі [199]. Утворенні азотиста та азотна кислоти їх ангідриди, при кавітаційній обробці у присутності розчиненого азоту, можуть активно реагувати з біоорганічними молекулами МО і чинити сильний інактивуєчий вплив на них [141].

Органічні сполуки в природних водах представлені різними класами, наявність яких залежить від багатьох факторів. Такі сполуки під впливом фізико-хімічних процесів у водоймах постійно перетворюються, тому сумарний їх вміст характеризується показником ХСК. Оскільки початкове значення ХСК у досліджуваному середовищі при обробці в атмосфері повітря і азоту були різними (3200 і 5760 мг/дм³ відповідно), тому для порівняння зміни вмісту органічних забруднень протягом процесу обробки приведено залежність зміни XCK/XCK_0 (аналогічно як і при дослідженнях МЧ).

При озвучуванні в атмосфері газів процес очищення від органічних домішок мав спадний характер (рис. 3.3). Озвучування в атмосфері повітря призвело до зменшення ХСК в 2,22 рази, а в атмосфері азоту – в 5,05 разів, порівняно з вихідним.

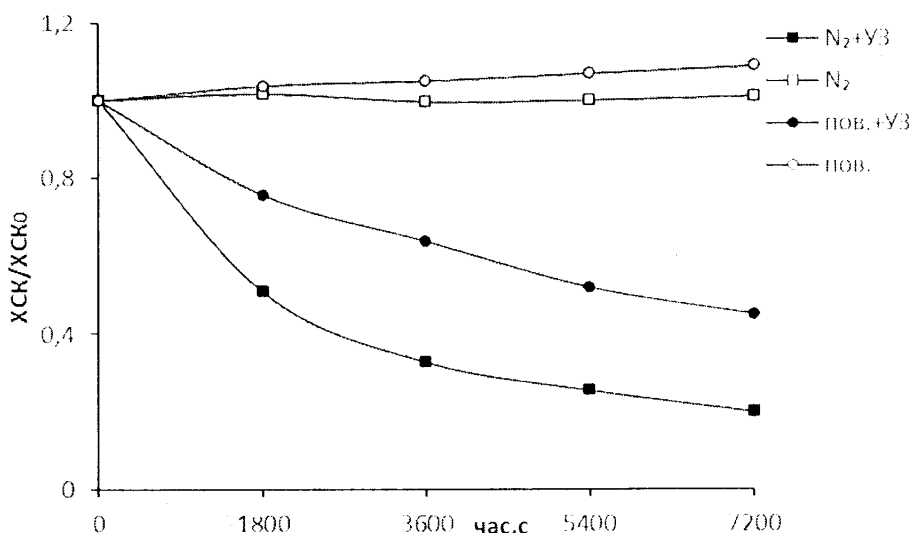


Рис. 3.3. Залежність відношення XCK/XCK_0 модельного розчину бактерій роду *Diplococcus* від тривалості обробки в атмосфері азоту і повітря

У випадку використання самого лише повітря вміст органічних сполук зріс на 280 мг/дм^3 і в кінці процесу становив 3480 мг/дм^3 . Подібного результату було досягнуто при продуванні азотом – після двогодинної дії газу ХСК зросло на 60 мг/дм^3 . Це пояснюється тим, що вміст органічних речовин у воді пропорційно залежить від кількості МО [200], тобто при зростанні МЧ зростає і ХСК, що й спостерігаємо на рисунках 3.1 і 3.3. Крім того, бактерії в процесі життєдіяльності інтенсифікують процес утворення органічних речовин.

В ході процесу дії азоту без озвучування зафіксована тенденція до поступового підвищення кількості паличкоподібних бактерій роду *Pseudomonas* – в 1,14 разів з 4500 до 5150 КУО/см^3 (рис. 3.4) Крива знезараження, що відображає залежність МЧ від часу озвучування в атмосфері азоту, має плавний спадний характер до $\text{МЧ}_{\text{кін}}=1420 \text{ КУО/см}^3$, що вказує на поступове та ефективне руйнування МО. При продуванні самого лише повітря, кількість МО зросла з 3580 до 4520 КУО/см^3 . Після двогодинного озвучування в атмосфері повітря МЧ зменшилося в 2,45 раз ($\text{МЧ}_{\text{пов}}=3580 \text{ КУО/см}^3$). Озвучування розчину в атмосфері азоту в 1,27 разів ефективніше, ніж при дії повітря та УЗ.

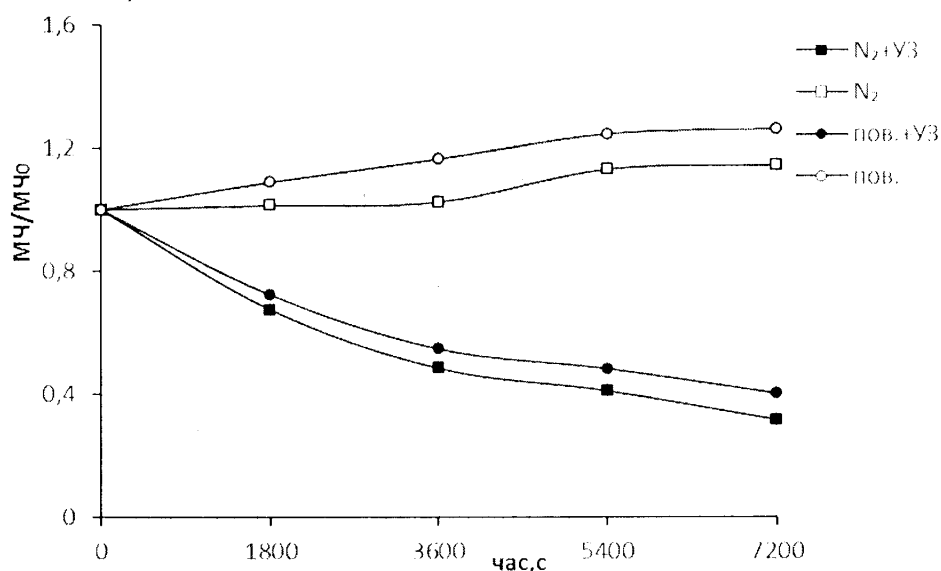


Рис. 3.4. Залежність відношення $\text{МЧ}/\text{МЧ}_0$ модельного розчину бактерій роду *Pseudomonas* від тривалості обробки в атмосфері азоту і повітря

Аналізуючи отримані результати експериментів (рис. 3.5), спостерігаємо, що в УЗ полі зменшення ХСК настає впродовж усього процесу озвучення в атмосфері азоту ($\text{ХСК}_{\text{пов}}=3840 \text{ мг/дм}^3$) і повітря ($\text{ХСК}_{\text{пов}}=3120 \text{ мг/дм}^3$). Самостійне

застосування газів веде до незначних змін, при барботуванні азоту ХСК зменшилося на 320 мг/дм^3 . А при барботуванні повітря ХСК зросло на 80 мг/дм^3 , оскільки наявність газу посилювала процеси дезагрегації агломератів клітин на поодинокі бактерії і в подальшому їх незначне зростання.

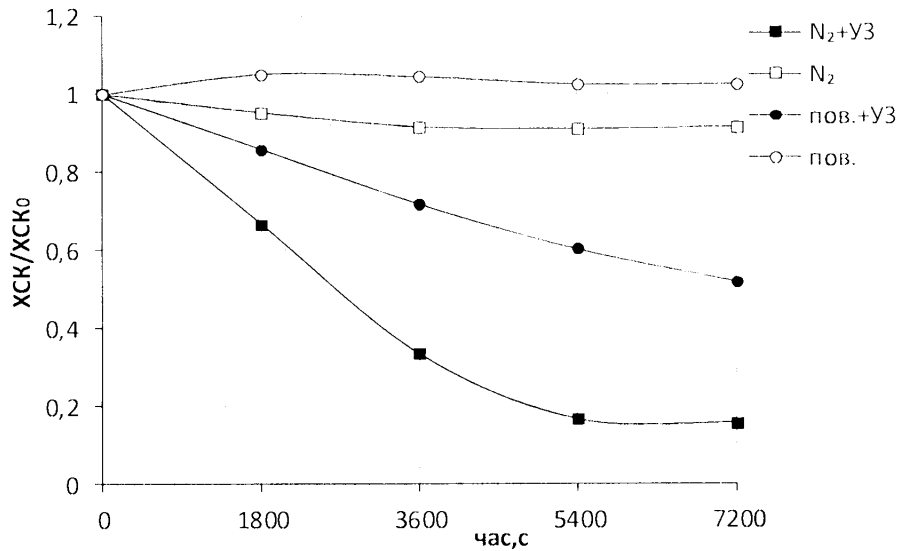


Рис. 3.5. Залежність відношення $X_{СК}/X_{СК0}$ модельного розчину на основі бактерій роду *Pseudomonas* від тривалості обробки

Спільна дія УЗ та повітря дозволила зменшити вміст органічних сполук в 1,93 рази. Протягом двох годин озвучування в атмосфері азоту концентрація органічних речовин зменшилася в 6,4 рази, ХСК при цьому зменшилося до 600 мг/дм^3 . Використання азоту під час озвучування розчину є ефективнішим за дію повітря та УЗ в 3,32 рази. Очевидно, основними факторами, що впливають на отриманий ефект, є складні фізико-хімічні процеси, що відбуваються під дією кавітації [161].

Досліджуючи вплив самих лише газів на процес знезараження бактерій роду *Vacillus* спостерігали збільшення їх кількості протягом процесу (рис. 3.6). Барботування повітря у водне середовище призвело до зростання МЧ на 450 КУО/см^3 , що в 1,18 разів вище вихідного $MЧ_{поч}=2500 \text{ КУО/см}^3$. А при барботуванні азоту МЧ зросло лише на 50 КУО/см^3 ($MЧ_{поч}=1680 \text{ КУО/см}^3$). Це зумовлено наявністю сприятливого середовища для росту МО та умовами проведення експерименту, а саме відкритим реактором з доступом повітря. Крім

того при барботуванні газу відбувається дезагрегація колоній МО, що призводить на початку процесу до збільшення їх кількості у розчині.

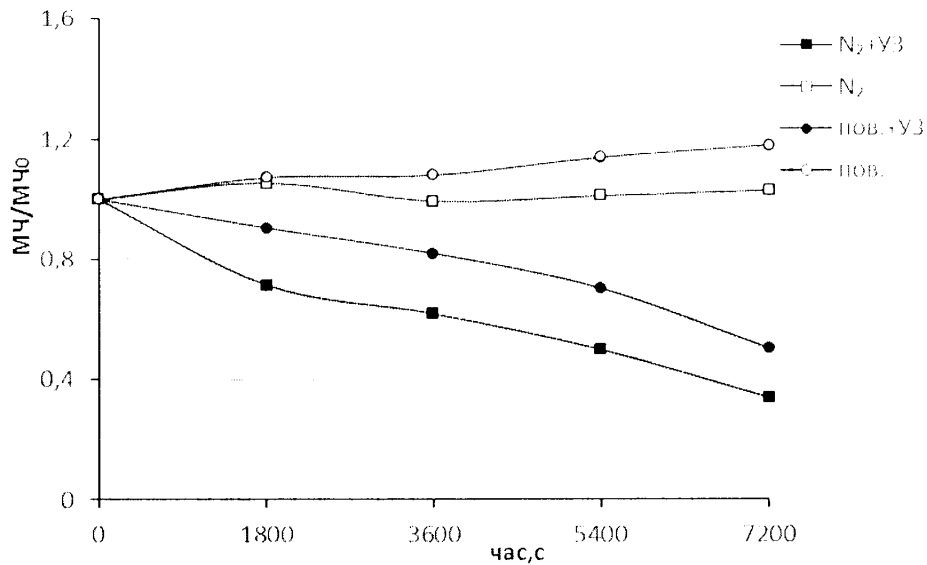


Рис. 3.6. Залежність відношення $MЧ/MЧ_0$ модельного розчину бактерій роду *Bacillus* від тривалості обробки в атмосфері азоту і повітря

При спільному впливі повітря та УЗ спостерігали зменшення МЧ на 1240 КУО/см^3 ($MЧ_{\text{кін}}=1260 \text{ КУО/см}^3$). Через дві години озвучування в атмосфері азоту МЧ зменшилося в 2,95 раз і становило $MЧ_{\text{кін}}=570 \text{ КУО/см}^3$. Невисоку ефективність дії УЗ та газу можна обґрунтувати наявністю спор. Бактерії роду *Bacillus* завдяки здатності утворювати спори, що володіють великою стійкістю до зовнішніх впливів, залишаються життєздатними при несприятливих умовах.

Паралельно із визначенням МЧ проводилося визначення ХСК, яке становило для азоту $ХСК_{\text{поч}}=2480 \text{ мг/дм}^3$ і повітря $ХСК_{\text{поч}}=2560 \text{ мг/дм}^3$. Як слідує з рисунку 3.7, зі збільшенням часу проведення дослідження спостерігалося зниження ХСК оскільки відбувалося відмирання МО. Через дві години озвучування модельного розчину в атмосфері повітря концентрація органічних забруднень зменшилася до 1280 мг/дм^3 , що в 2 рази менше порівняно з вихідним значенням. При дії самого повітря ХСК знаходилося в межах $2480-2580 \text{ мг/дм}^3$. Вищого ефекту очищення від органічних домішок було досягнуто при спільному використанні УЗ та азоту. Після двогодинного озвучування модельної суміші в присутності азоту настало значне зменшення ХСК до 680 мг/дм^3 , що в 3,65 раз менше порівняно з початковим

значенням. При барботуванні самого азоту спостерігалось зменшення ХСК на 320 мг/дм^3 , і в кінці процесу становило $\text{ХСК}_{\text{кін}} = 2160 \text{ мг/дм}^3$.

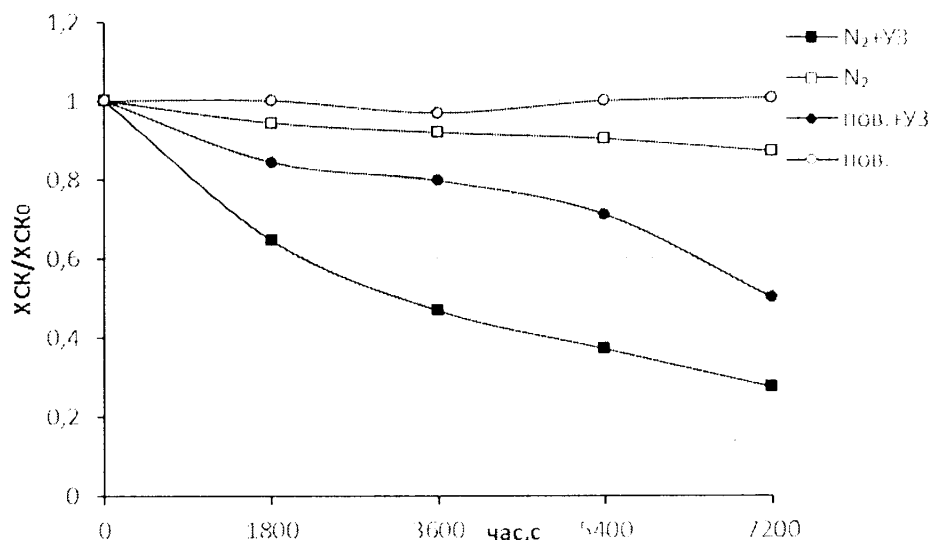


Рис. 3.7. Залежність відношення $\text{ХСК}/\text{ХСК}_0$ модельного розчину на основі бактерій роду *Bacillus* від тривалості обробки

Експериментально досліджено (рис. 3.8) вплив повітря та азоту на зміну МЧ модельного розчину бактерій роду *Sarcina*. При дії даних газів протягом двох годин їх кількість активно зростає для повітря з $\text{МЧ}_{\text{поч}} = 1130 \text{ КУО/см}^3$ в 1,97 разів, а для азоту з $\text{МЧ}_{\text{поч}} = 4400 \text{ КУО/см}^3$ в 1,86 разів, що свідчить про розбивання агломератів клітин на поодинокі бактерії і в подальшому поступове зростання їх кількості при доступі повітря.

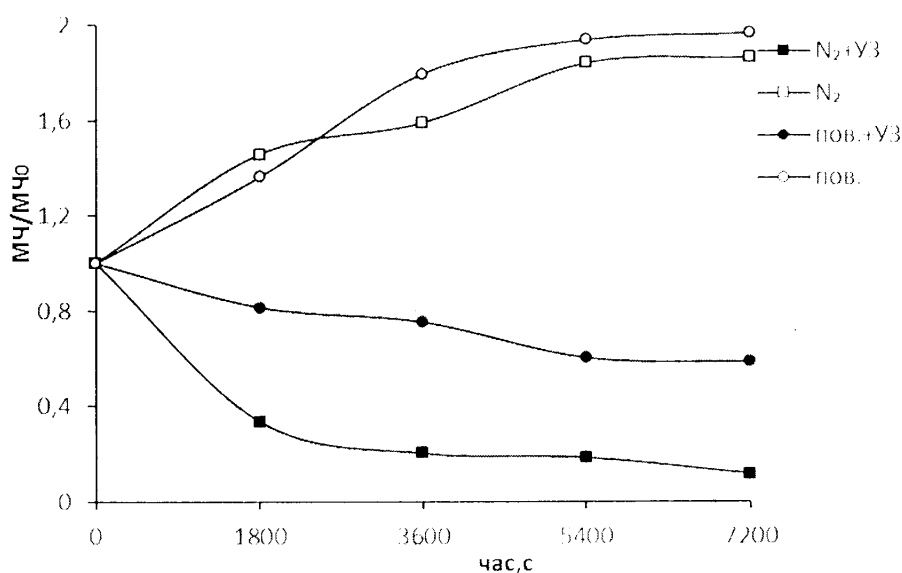


Рис. 3.8. Залежність відношення $\text{МЧ}/\text{МЧ}_0$ модельного розчину бактерій роду *Sarcina* від тривалості обробки в атмосфері азоту і повітря

При спільній дії УЗ та повітря спостерігалося зменшення чисельності клітин МО до 660 КУО/см^3 , що в 1,71 раз менше, порівняно з вихідним значенням. Бактерицидний вплив УЗ зростає зі збільшенням тривалості обробки розчину. Вже через 30 хв. дії УЗ та азоту на досліджуваній розчин число МО зменшилося до 1480 КУО/см^3 , що в 2,97 разів менше порівняно з вихідним значенням. В кінцевому результаті після двогодинного озвучення модельного середовища загальна кількість клітин МО становила 510 КУО/см^3 .

З наведених результатів досліджень слідус (рис. 3.9), що зростання МЧ при барботуванні повітря сприяло зростанню ХСК на 450 мг/дм^3 ($\text{ХСК}_{\text{поч}}=2560 \text{ мг/дм}^3$). А при барботуванні азоту на 240 мг/дм^3 ($\text{ХСК}_{\text{поч}}=3560 \text{ мг/дм}^3$), що свідчить про зростання утворених у досліджуваному модельному середовищі органічних речовин, які є продуктами життєдіяльності МО. Після двогодинного озвучування модельної суміші в присутності азоту спостерігали значне зменшення ХСК до 640 мг/дм^3 , що в 5,56 рази менше порівняно з початковим значенням ($\text{ХСК}_{\text{поч}}=3560 \text{ мг/дм}^3$). Застосування азоту в УЗ полі є в 2,78 разів ефективнішим, ніж повітря.

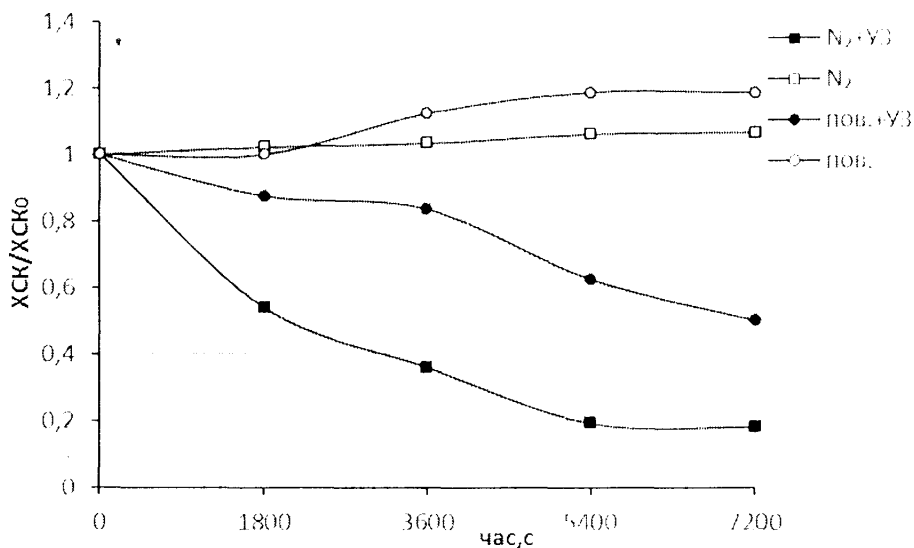


Рис. 3.9. Залежність зміни $\text{ХСК}/\text{ХСК}_0$ модельного розчину бактерій роду *Sarcina* від тривалості обробки за різних умов експерименту

Таким чином, встановлено, що барботування газу дозволяє інтенсифікувати процес кавітаційного очищення модельних розчинів. Однак, ефективність очищення залежить від природи газу і роду бактерій присутніх в озвучуваній воді.

3.1.2. Встановлення закономірностей впливу азоту і повітря на знезараження бактерій різного роду.

Узагальнюючи попередні дослідження, важливо встановити, як впливає повітря і азот на знезараження МО різного роду, і в залежності від яких чинників проявляється різна ефективність цих газів на досліджувані види бактерій.

Як слідує із рисунку 3.10, найменш стійкими до дії азоту виявилися бактерії кулястої форми *Sarcina* і *Diplococcus*, сумісний вплив азоту та УЗ зумовив зменшення МЧ в 8,63 раз і в 9,83 рази відповідно. При озвучуванні кулястих форм бактерій *Sarcina* спостерігається нижча інактивуюча дія, ніж на *Diplococcus*, оскільки пакет бактерій розпадається на окремі життєздатні коки, завдяки чому кожна окрема клітина дає початок утворенню нової колонії, що в подальшому збільшує їх загальну кількість [1].

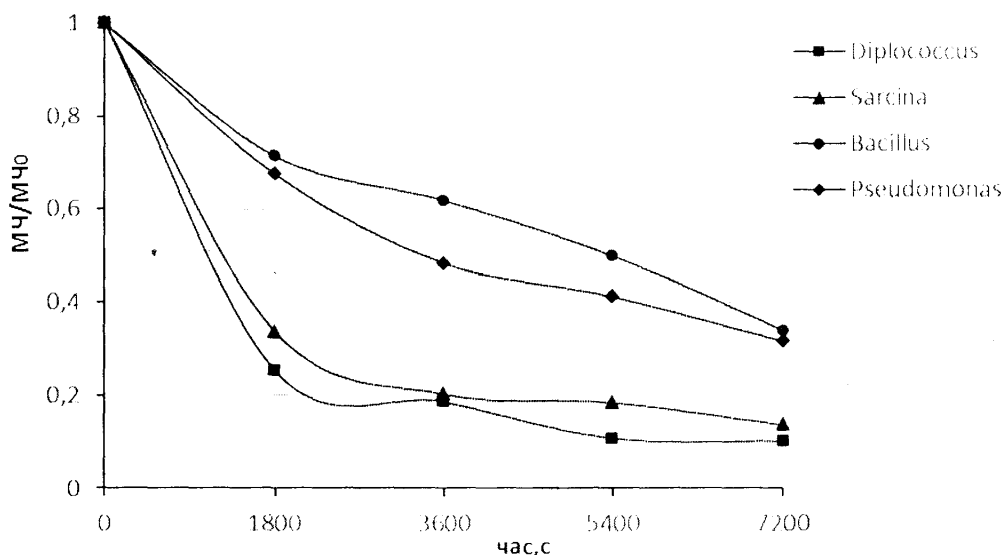


Рис. 3.10. Залежність $MЧ/MЧ_0$ модельних розчинів різного роду бактерій від часу озвучування в атмосфері азоту

Паличкоподібні бактерії роду *Bacillus* і *Pseudomonas* виявилися більш стійкими і після двогодинної обробки УЗ в атмосфері азоту їх кількість зменшилася в 2,95 разів і в 3,17 разів відповідно. Очевидно, що спороутворюючі бактерії роду *Bacillus* є більш стійкими до азот/УЗ дії порівняно з рештою досліджуваних МО. А як відомо [183, 201], ендоспори, на відміну від вегетативних клітин бактерій, більш стійкі до підвищеної температури, опромінення та дії хімічних речовин. Терморезистентність спор пов'язують із вмістом диніколінової кислоти, якої немає у

вегетативних клітинах; стійкість до дії хімічних речовин і опромінення пояснюється багат шаровими оболонками.

Досліджуючи вплив азоту в кавітаційному полі на зміну величини ХСК в залежності від ступеня знезараження окремих видів бактерій, присутніх в модельному розчині, встановлено (рис. 3.11), що не залежно від роду бактерій відбувалося ефективне видалення органічних складових модельного розчину.

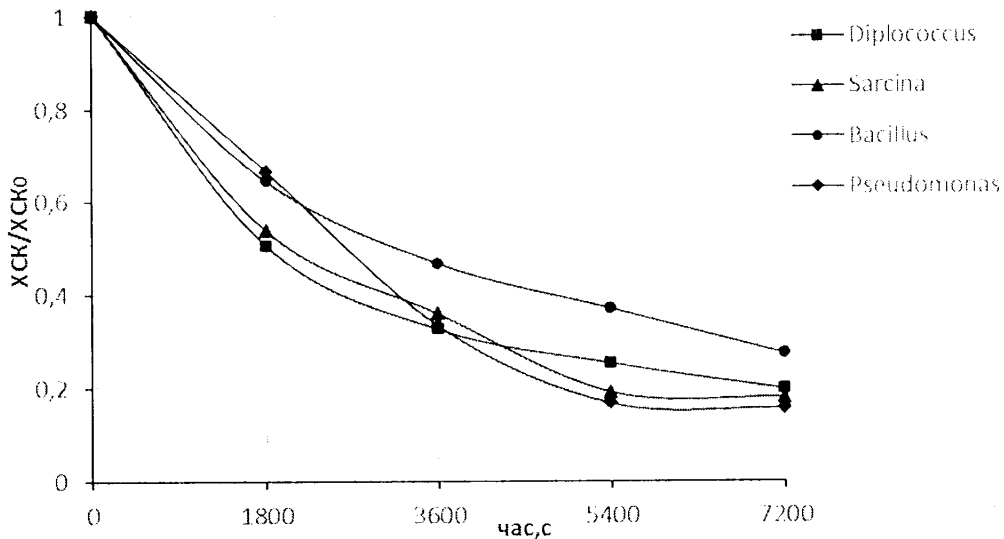


Рис. 3.11. Залежність $XСК/XСК_0$ від часу озвучування в атмосфері азоту

Було встановлено, що протягом двогодинної обробки найвищого ступеня очищення досягнуто при очищенні води від бактерій роду *Pseudomonas*, ХСК зменшилося в 6,4 рази порівняно з початковим значенням $XСК_{поч}=3840$ мг/дм³, далі *Sarcina* – в 5,56 разів ($XСК_{поч}=3560$ мг/дм³), *Diplococcus* – в 5,05 раз ($XСК_{поч}=5760$ мг/дм³). Найменше видалення органічних домішок з модельного розчину спостерігали для бактерій роду *Bacillus* – в 3,65 раз ($XСК_{поч}=2480$ мг/дм³).

Щодо сумісного впливу повітря і УЗ на досліджувані види бактерій, як слідує із рис. 3.12, найменш стійкими виявилися паличкоподібні бактерії *Bacillus* і *Pseudomonas* – їх кількість зменшилася в 1,98 разів і в 2,49 разів відповідно. Кулясті бактерії *Diplococcus* і *Sarcina* проявляють вищу резистентність, їх кількість зменшилася в 1,47 разів і 1,71 разів відповідно, порівняно з вихідним значенням МЧ. Чутливість МО до УЗ пропорційна частоті УЗ коливань і тривалості його впливу, залежить також від індивідуальних особливостей і фізіологічного стану клітин. Паличкоподібні і вигнуті форми МО є більш чутливі до впливу УЗ, ніж

коки [183, 202]. Спороносні бактерії *Bacillus* є більш стійкі до впливу УЗ, ніж аспорогенні [119, 202, 203].

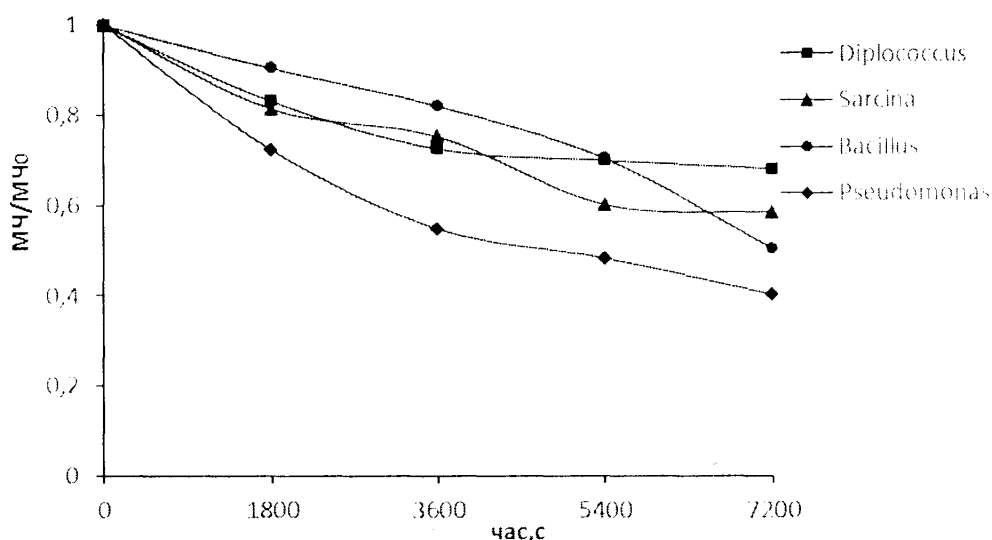


Рис. 3.12. Залежність $MЧ/MЧ_0$ модельних розчинів різного роду бактерій від часу озвучування в атмосфері повітря

Слід також зазначити, що МО різних таксономічних груп, в силу особливостей їх будови, не в рівній мірі піддаються фізико-механічному руйнуванню. Згідно з літературними даними [156, 202, 204, 205], клітинні стінки грам-позитивних бактерій набагато важче руйнуються, ніж стінки грам-негативних бактерій. Це пояснюється різницею товщини шару пептидоглікану. У грам-позитивних бактерій пептидоглікан з великою кількістю поперечних зв'язків утворює шар, товщина якого досягає 10 нм, а у грам-негативних бактерій пептидоглікан утворює тонку сітчасту структуру товщиною 2 нм. Отже, клітинні стінки грам-позитивних МО (*Diplococcus*, *Sarcina*, *Bacillus*) відрізняються високою механічною міцністю, порівняно з грам-негативними бактеріями *Pseudomonas*, що підтверджується розрахованими ефективними константами швидкості інактивації МО.

Узагальнюючи та співставляючи експериментальні дані (табл. 3.2), виявлено закономірність відмирання МО в залежності від розміру клітин. Найбільш стійкими до дії повітря в УЗ полі є менші за своїми розмірами бактерії роду *Diplococcus*. Очевидно УЗ впливом швидше і повніше руйнуються бактерії з більшим розміром, що підтверджується розрахованими ефективними константами швидкості відмирання МО.

Залежність ефективної константи швидкості інактивації МО від їх розмірів

Рід бактерій	<i>Diplococcus</i>	<i>Sarcina</i>	<i>Pseudomonas</i>	<i>Bacillus</i>
Розмір бактерій, мкм	0,5 ÷ 1	0,8 ÷ 3	0,5 – 0,8 ÷ 1,5 – 3	0,9 – 1,5 ÷ 3 – 5
УЗ/пов, $k \cdot 10^4, c^{-1}$	0,64	0,82	1,36	0,80

Чим більші клітини, тим більш чутливі вони до впливу УЗ [183, 206]. Очевидно тут більша ймовірність попадання кавітаційних бульбашок в більшу за розмірами клітину, ніж у меншу клітину. Результати досліджень оброблялися згідно рівнянь 2.7-2.9 розділу 2 для визначення порядку процесу очищення. Зміна кількості МО від часу описується кінетичним рівнянням першого порядку (рис. 3.13), що підтверджується спрямленням в координатах $(\ln(MЧ/MЧ_0); \tau)$. Аналогічними є дані, одержані при вивченні дії повітря в УЗ полі та без нього на модельні середовища.

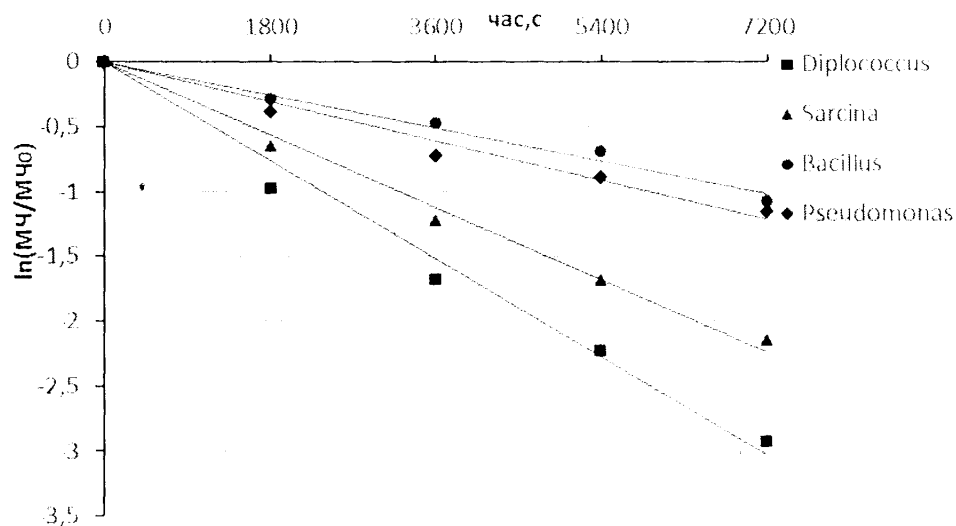


Рис. 3.13. Напівлогарифмічна анаморфоза звукохімічної залежності

$MЧ/MЧ_0$ модельних розчинів від часу обробки в атмосфері азоту

Аналогічні розрахунки проводилися для визначення порядку, за яким відбувається процес окиснення органічних складових модельних розчинів. Побудовані кінетичні криві (рис. 3.14) мають лінійний характер, що підтверджує проходження процесу за кінетичним рівнянням першого порядку.

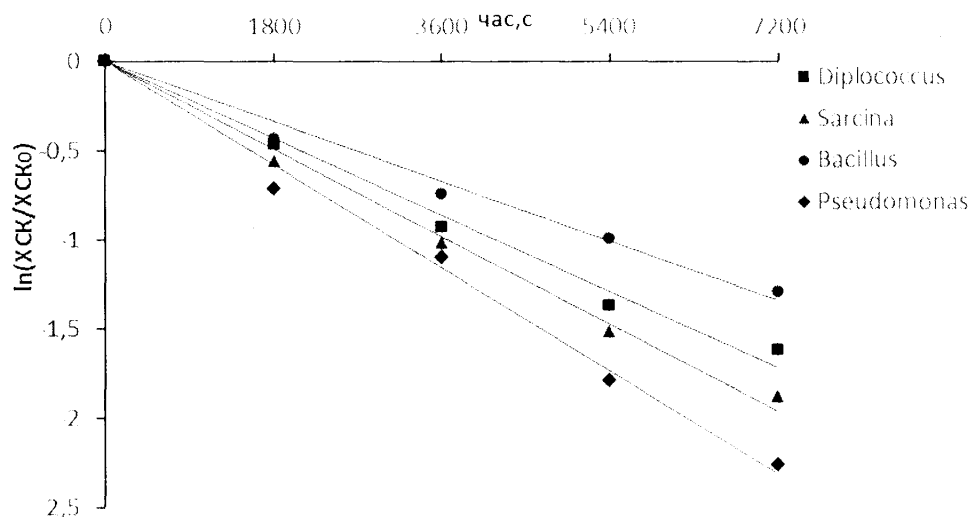


Рис. 3.14. Напівлогарифмічна анаморфоза звукохімічної залежності $X_{СК}/X_{СК_0}$ модельних розчинів від часу обробки в атмосфері азоту

На основі наведених вище експериментальних даних були розраховані ефективні константи швидкості відмирання бактеріальних клітин та швидкості окиснення органічних сполук в модельних розчинах. Оскільки при проведенні досліджень в атмосфері самих газів спостерігалось зростання кількості бактеріальних клітин, тому розраховано (табл. 3.3) значення лише тих ефективних констант, де власне спостерігалось відмирання МО та окиснення органічних домішок. Ефективна константа швидкості інактивації клітин характеризує кількість клітин, яка відмирає за 1 с. обробки. Із цього випливає, що чим вище значення цієї величини, тим більше відмирає бактерій.

Таблиця 3.3

Зведена таблиця ефективних констант швидкостей знезараження МО та окиснення органічних речовин модельних розчинів в кавітаційних умовах

Рід бактерій	$k \cdot 10^4, c^{-1}$			
	Азот		Повітря	
	МЧ	ХСК	МЧ	ХСК
<i>Diplococcus</i>	3,81	2,50	0,64	1,17
<i>Sarcina</i>	3,33	2,68	0,82	0,88
<i>Pseudomonas</i>	1,69	2,85	1,36	0,92
<i>Bacillus</i>	1,43	1,87	0,80	0,82

Розрахунок величин ефективних констант швидкостей інактивації МО (табл. 3.3) підтверджує вище наведені дані й дозволяє встановити, що найвищу ефективність в кавітаційних умовах на досліджувані бактерії проявляє барботування азоту. Процес руйнування бактерій роду *Diplococcus* під впливом УЗ та азоту характеризується найвищим значенням ефективної константи їх відмирання – $3,81 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, порівняно з бактеріями родів *Sarcina* – $3,33 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Барботування повітря в кавітаційних умовах діє протилежно на знезараження модельних розчинів. Очевидно природа газу суттєво впливає на швидкість руйнування бактерій.

Отже, порівнюючи вплив повітря і азоту в УЗ-полі, можна зробити висновок, що вищий ступінь очищення досягається при барботуванні азоту. Очевидно досліджувані роди бактерій, які за їх здатністю використовувати кисень як термінальний (кінцевий) акцептор електронів належать до аеробів [207], виживають при барботуванні повітря в складі якого є кисень, і гинуть в атмосфері азоту.

Встановлено, що в УЗ-полі ефективна константа швидкості знезараження бактерій роду *Diplococcus* при озвучуванні в атмосфері азоту, є більшою ніж їх сума, що свідчить про синергізм їх спільної дії:

$$k_{(\text{газ/УЗ})} \gg k_{(\text{УЗ})} + k_{(\text{газ})}; (3,81 \cdot 10^{-4} \gg 1,2 \cdot 10^{-4} + 0,10 \cdot 10^{-4}).$$

Визначені ступені відмирання бактеріальних клітин дозволили встановити динаміку руйнування МО протягом процесу озвучування в атмосфері азоту (рис.3.15).

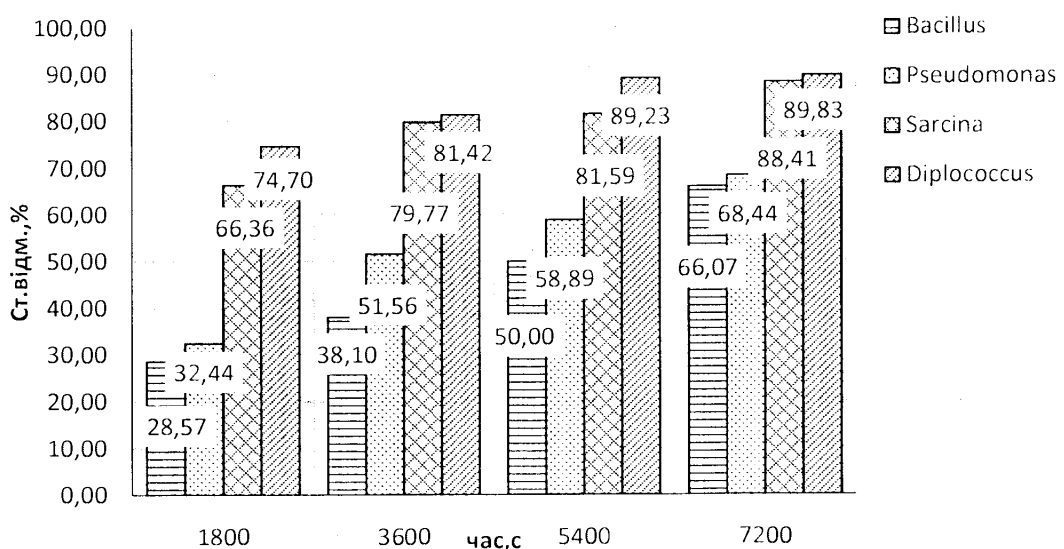


Рис. 3.15. Звукохімічна залежність ступеня відмирання МО від часу в атмосфері азоту

Барботування азоту проявляє найвищу знезаражуючу дію протягом усього процесу при озвучуванні модельного середовища контамінованого бактеріями роду *Diplococcus*. Після двогодишнього озвучування ступінь відмирання МО становить 89,83 %. Деяко меншого ефекту досягнуто для бактерій роду *Sarcina* – 88,41 % та *Pseudomonas* – 68,44 %, а *Bacillus* лише 66,07 %. З отриманих залежностей можна зробити висновок, що лише тривале озвучення призводить до високого ступеня знезараження модельних розчинів.

Найвища ефективність очищення від органічних речовин (табл.3.4) досягається при озвученні модельного розчину бактерій роду *Pseudomonas* (84,48 %). Найменший ефект проявляє азот на бактерії роду *Bacillus* – 72,58 %. Проміжне місце займають бактерії родів *Diplococcus* та *Sarcina*, для них ступінь окиснення становив 80,21 % та 82,02 % відповідно.

Таблиця 3.4

Зведена таблиця ступенів очищення модельних розчинів від МО та органічних сполук в кавітаційних умовах

Рід бактерій	Ступінь очищення, %			
	Азот		Повітря	
	МЧ	ХСК	МЧ	ХСК
<i>Diplococcus</i>	89,83	80,21	31,88	55,00
<i>Sarcina</i>	88,41	82,02	41,59	42,86
<i>Pseudomonas</i>	68,44	84,48	59,78	48,08
<i>Bacillus</i>	66,07	72,58	49,60	37,25

Порівняльний аналіз показав, що в процесі знезараження ефективнішим є сумісний вплив УЗ та газу. Проте виживання мікробних клітин в значній мірі залежить від природи газу, в атмосфері якого відбувається озвучування, та від родової приналежності бактерій та їх розмірів. Тому підсумовуючи результати проведених досліджень з'ясовано, що азот проявляє вищу ефективність при очищенні модельних середовищ як від біологічних, так і органічних забруднень.

На основі проведених досліджень було встановлено відносний ряд ефективності впливу азоту в кавітаційних умовах на знезараження різного роду бактерій:

***Diplococcus* > *Sarcina* > *Pseudomonas* > *Bacillus*;**

і відносний ряд ефективності впливу повітря в кавітаційних умовах на знезараження досліджуваних МО:

***Pseudomonas* > *Sarcina* > *Bacillus* > *Diplococcus*.**

Також встановлено відносний ряд ефективності впливу азоту в кавітаційних умовах на окиснення органічних речовин модельних розчинів бактерій:

***Pseudomonas* > *Sarcina* > *Diplococcus* > *Bacillus*;**

і відносний ряд ефективності впливу повітря в кавітаційних умовах на окиснення органічних речовин модельних розчинів бактерій:

***Diplococcus* > *Pseudomonas* > *Sarcina* > *Bacillus*.**

При барботуванні газу в УЗ полі відбувалося механічне руйнування із зменшенням розміру бактеріальних агломератів, клітини фрагментувалися, потрапляли в розчин полімери та ензими, які входили до складу клітинних стінок; та деструкція поодиноких МО і в розчин потрапляли речовини, що входили до складу ядер, рибосом, мітохондрій. Вони складаються переважно з органічних речовин (85-95%), а саме з білків, нуклеїнових кислот, вуглеводів, ліпідів, полісахаридів. Оскільки більшість органічного матеріалу є макромолекулярними сполуками, на останньому етапі макромолекули розкладаються до низькомолекулярних сполук, утворюються водорозчинні кислоти [178].

Отже, спостерігаємо закономірність, що в атмосфері азоту найкраще піддавалися знезараженню бактерії роду *Diplococcus*. Зумовлено це тим, що при їх руйнуванні відбувалося найбільше вивільнення клітинного матеріалу, а отже і зростало ХСК протягом процесу. Тому в кінцевому результаті очищення від органічних складових є більш тривалим, що і підтверджується відносним рядом ефективності впливу азоту в кавітаційних умовах, де очисний ефект для бактерії роду *Diplococcus* є найменшим. Протилежне спостерігаємо для бактерії роду *Pseudomonas* – їх інактивація відбувалася найслабше, а очищення від органічних

складових відбувалося найшвидше, за сдиною відмінністю в ряді для спорозосних бактерій роду *Bacillus*, характер інактивації яких носить інший механізм. Аналогічного результату досягається при озвучуванні в атмосфері повітря при чищенні від бактерії роду *Diplococcus*.

3.2. Дослідження ефективності застосування кавітації для очищення забруднених водоймищ.

У недалекому минулому проблема забезпечення якісною та безпечною водою не стояла так гостро як зараз через відносну чистоту природних джерел. Проте, зараз ситуація різко змінилася в гіршу сторону в зв'язку зі значним збільшенням антропогенних викидів, що призвели до порушення якості води, появи в водоймищах невластивих природньому середовищу хімічних, біологічних та інших агентів.

Особлива проблема, з якою стикаються фахівці, і в кінцевому рахунку, споживач – це мікробіологічна безпека води, адже навіть вода з підземних джерел може містити одиничні клітини патогенних МО. Кількість МО в 1 см³ води залежить від наявності в ній поживних речовин. Чим сильніше вода забруднена органічними залишками, тим більше в ній МО [208]. У воді із джерел водопостачання виявляються кілька тисяч органічних речовин різних хімічних класів і груп. Органічні сполуки (гумінові речовини, аміни) здатні змінювати органолептичні властивості води, викликаючи різні запахи, присмаки, підвищену кольоровість, здійснювати згубний вплив на здоров'я людини [209].

Поверхневі води підтримують життєдіяльність тварин, використовуються в господарсько-питних та інших потребах людини. Ось чому завдання спостереження за поверхневими водоймами набувають важливого значення для всього людства. Основними джерелами забруднення і засмічення водойм є недостатньо очищені стічні води. Хімічні речовини, що містяться в них, надходячи в ріки й озера, значно впливають на біологічний і фізичний режим водойм, та їх самоочищу здатність.

Застосування явища акустичної кавітації дозволяє інтенсифікувати процеси очищення води від біологічних і органічних забруднень.

3.2.1. Дослідження впливу природи газу на кавітаційне очищення води із озера с. Завидовичі.

У попередньому підрозділі досліджувався вплив кавітації на окремо взяті роди бактерій. Із метою наближення до реальних об'єктів, оскільки в поверхневих водоймах завжди міститься комплекс МО, було обрано природну воду з озера с. Завидовичі Львівська обл. із визначеними у ній бактеріями роду *Bacillus*, *Bacterium*, *Diplococcus*, *Micrococcus*, *Sarcina*, *Streptococcus*. Знезараження поверхневої води відбувалося в атмосфері азоту і повітря з використанням УЗ і без нього. Санітарно-епідеміологічна оцінка якості води з озера с. Завидовичі досліджувалася аналогічно, як у розділі 3.1. Початкове МЧ у досліджуваній воді було в межах (8000-50000 КУО/см³).

Аналізуючи отримані результати експериментів (рис. 3.16) після двох годин озвучування поверхневої води в присутності азоту чи повітря спостерігасмо зменшення МЧ протягом усього процесу.

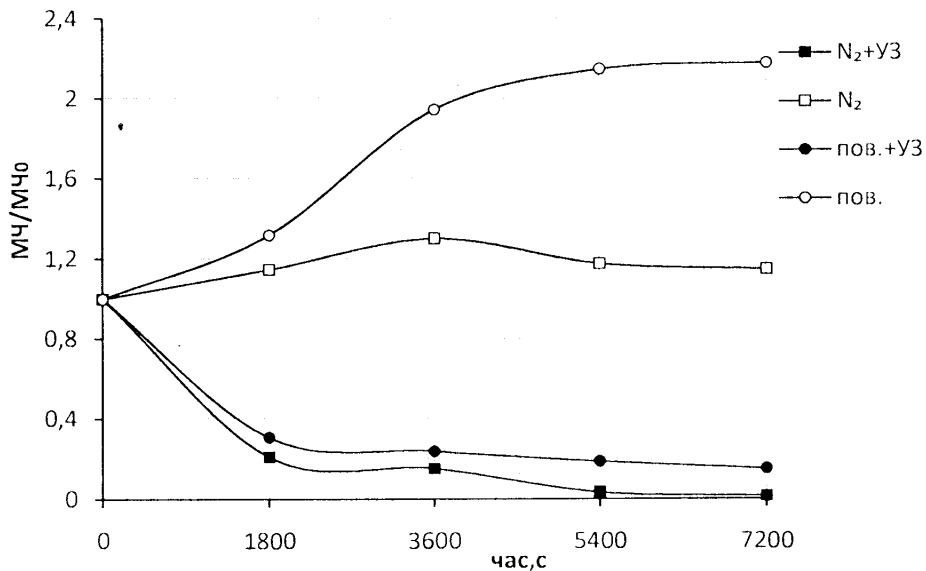


Рис. 3.16. Залежність відношення $MЧ/MЧ_0$ води з озера с. Завидовичі від часу за різних умов експерименту

При дії УЗ в атмосфері азоту відбулося зменшення кількості МО вже протягом перших 30 хв. озвучування – МЧ зменшилося до 7250 КУО/см³, а це 4,74 рази менше порівняно з вихідним значенням ($MЧ_{поч}=34390$ КУО/см³). Через 120 хв. дії УЗ хвиль і азоту загальне МЧ зменшилося до $MЧ_{кін}=560$ КУО/см³. Барботування повітря в УЗ полі дає дещо нижчий результат, що пов'язано із використанням

молекулярного кисню в якості кінцевого акцентора електронів в процесі життєдіяльності МО. Після двогодинного озвучення в атмосфері повітря кількість МО зменшилася в 6,62 рази ($MЧ_{\text{поч}}=8470 \text{ КУО/см}^3$). При барботуванні самим азотом, спостерігасмо, що після першої години озвучування МЧ збільшилося до 63920 КУО/см^3 , а подальша дія азоту призвела до перенасичення розчину даним газом і незначної загибелі МО ($MЧ_{\text{кін}}=56360 \text{ КУО/см}^3$). Повітря сприяє росту аеробних бактерій, і крім того бульбашки газу розбивають агломерати бактерій на поодинокі, тому спостерігали різке зростання МЧ протягом першої години процесу в 2,18 разів ($MЧ_{\text{поч}}=8070 \text{ КУО/см}^3$), і в кінці процесу становило $MЧ_{\text{кін}}=17560 \text{ КУО/см}^3$.

Фізико-хімічна дія УЗ на біологічні об'єкти, насамперед, пов'язана з природою газу, в атмосфері якого відбувається кавітація, та морфологією поверхні клітин. Бульбашки газу слугують додатковими центрами для утворення зародків кавітації. Внаслідок цього підвищується проникність біологічних мембран та відбувається прискорення процесів обміну речовин із-за дифузії, змінюється концентрація водневих іонів в тканинах, спричинюючи розщеплення високомолекулярних сполук, прискорюється обмін речовин [119]. Кавітація в середовищі призводить до розриву молекулярних зв'язків. Молекули води, як вже описувалося вище, розпадаються на вільні радикали $OH\cdot$ і $H\cdot$, що і є першопринчиною дії УЗ. Подібним же чином відбувається розщеплення під дією УЗ високомолекулярних сполук у біологічних об'єктах (крохмалю, нуклеїнових кислот, білкових речовин) [191].

Хімічний склад води має велике гігієнічне значення. Нешкідливість хімічного складу поверхневої води визначається показниками, які характеризуються відсутністю небезпечних речовин, що зустрічаються у природних водах або з'являються внаслідок забруднення.

Паралельно з визначенням МЧ проводилось визначення ХСК. На рисунку 3.17 показана залежність $ХСК/ХСК_0$ в залежності від тривалості озвучування. При барботуванні самим азотом відбулося зростання ХСК на 340 мг/дм^3 , а повітрям – на 140 мг/дм^3 порівняно із початковим значенням ($ХСК_{\text{поч}}=2560 \text{ мг/дм}^3$), що зумовлено зростанням кількості МО. Спостерігасмо, що найкращого ефекту очищення від

органічних домішок було досягнуто при використанні УЗ хвиль та газу. Характер кривих залежить від природи барботованих газів.

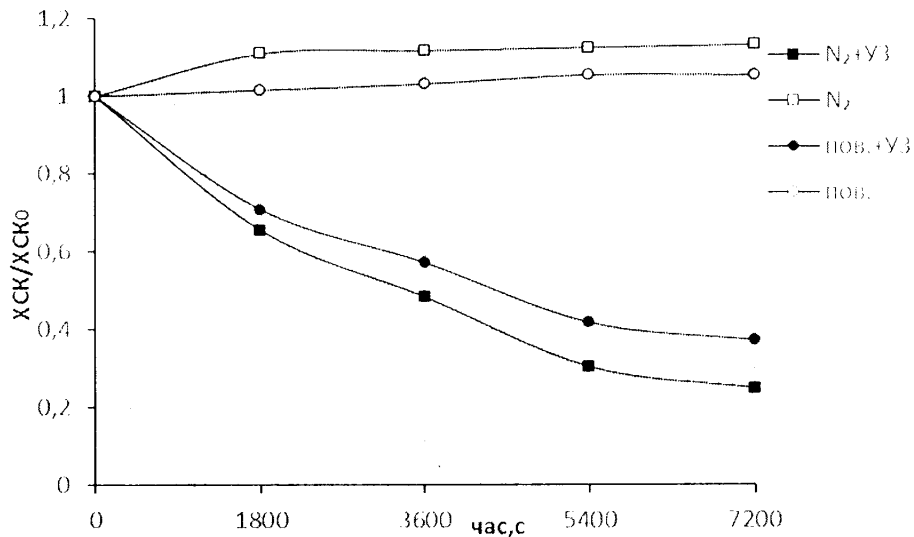


Рис. 3.17. Залежність відношення $X_{СК}/X_{СК_0}$ води з озера с. Завидовичі від часу за різних умов експерименту

Найефективнішим виявилось озвучення в присутності азоту. Вже після першої години дії УЗ в присутності азоту відбулося зменшення ХСК до 1240 мг/дм^3 , що в 2,07 разів нижче порівняно з вихідною концентрацією ($X_{СК_{поч}} = 2560 \text{ мг/дм}^3$). При одночасній дії УЗ та повітря спостерігали суттєве зменшення ХСК в 2,68 разів ($X_{СК_{кін}} = 820 \text{ мг/дм}^3$). Озвучування води в атмосфері азоту в 1,48 разів ефективніше, ніж в атмосфері повітря.

Для знаходження ефективних констант швидкості інактивації МО побудовано напівлогарифмічну анаморфозну залежність $\ln(MЧ/MЧ_0) = f(\tau)$. Спрямлення в цих координатах (рис. 3.18) підтверджує проходження процесу кавітаційного очищення поверхневої води за кінстичним рівнянням першого порядку, як при застосуванні повітря, так і азоту в ультразвуковому полі. Аналогічне спрямлення в координатах $\ln(X_{СК}/X_{СК_0}) = f(\tau)$ спостерігали при визначенні порядку процесу кавітаційного окиснення органічних речовин.

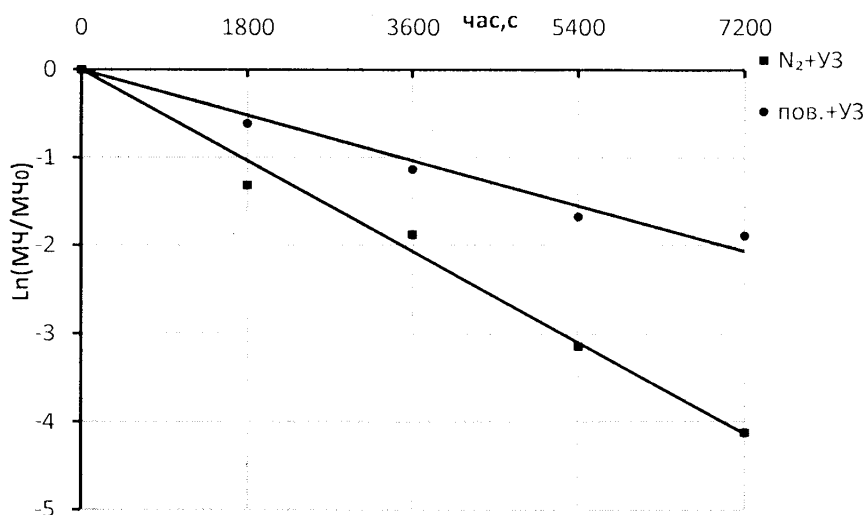


Рис. 3.18. Напівлогарифмічна анаморфоза залежності МЧ/МЧ₀ води від часу озвучування в атмосфері азоту і повітря.

З наведених результатів слідує (рис. 3.19), що залежно від природи газу досягається різний ступінь очищення. Після першої години озвучування ступінь очищення в атмосфері повітря сягнув 76,03 %, і в подальшому зріс на 8,86 %. При продуванні азоту в УЗ полі ступінь знезараження після 90 хв. обробки становив 96,55 %, а при збільшенні тривалості озвучування зріс лише на 1,82 %.

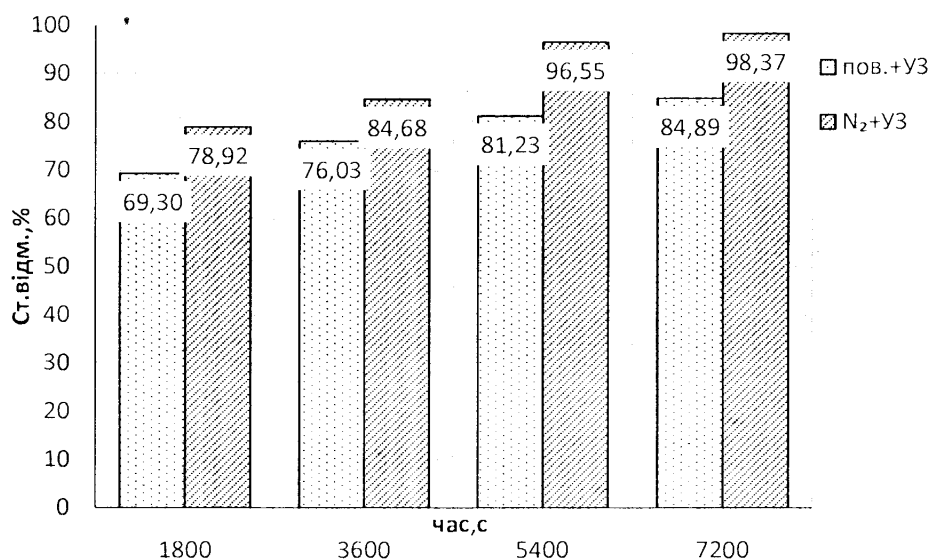


Рис. 3.19. Ступінь відмирання МО води з озера с. Завидовичі протягом двох годин озвучування в атмосфері азоту і повітря.

Визначені ефективні константи швидкості відмирання МО та окиснення органічних домішок в УЗ полі у присутності азоту і повітря дозволяють встановити який з досліджуваних газів проявляє найбільшу ефективність знезараження води.

Найвищою ефективною константою швидкості знезараження МО характеризується використання азоту в УЗ полі ($5,9 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$), порівняно з повітрям ($3,08 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$), що вказує на більшу бактерицидну дію УЗ і азоту (табл. 3.5).

Таблиця 3.5

Зведена таблиця ступенів очищення і ефективних констант швидкості відмирання МО та окиснення органічних домішок у кавітаційних умовах

Досліджуваний газ	$k \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$		Ступінь очищення, %	
	МЧ	ХСК	МЧ	ХСК
Азот	5,90	2,03	98,37	75,00
Повітря	3,08	1,49	84,89	62,73

Вивчення впливу УЗ обробки на поверхневу воду показало, що барботування газу в УЗ полі інтенсифікує процес очищення води, підвищує ступінь знезараження і зменшує вміст органічних домішок у воді.

3.2.2. Визначення впливу природи різних газів на очищення води із озера с. Глинка-Наварія в умовах кавітації.

У попередньому підрозділі було досліджено озерну воду з с. Завидовичі. Тому доцільно було дослідити вплив природи різних газів на воду взятую із іншого озера с. Глинка-Наварія Львівської обл. з іншим складом: визначеними бактеріями роду *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Bacterium*, *Micrococcus*, *Sarcina*, *Streptococcus*; більшим вихідним МЧ (66000-170000 КУО/см³) та ХСК (1900-3560 мг/дм³).

На рисунку 3.20 показано характер кривих при барботування самих газів (азоту і повітря) через досліджувану воду, де спостерігасмо збільшення МЧ вже на перших хвилинах барботування. Такий приріст МЧ пояснюється розбиванням бульбашками газу агломерацій бактерій на поодинокі. При одночасній дії УЗ хвиль і повітря протягом двох годин кількість МО зменшилася в 1,39 разів порівняно з $\text{МЧ}_{\text{поч}}=70700 \text{ КУО/см}^3$. При озвучування в атмосфері азоту кількість МО зменшилася до 2350 КУО/см^3 ($\text{МЧ}_{\text{поч}}=169600 \text{ КУО/см}^3$). Це вказує на інтенсивну деструкцію МО при дії азот/УЗ, а також на доцільність застосування азоту у процесах кавітаційного знезараження води. За рахунок виникнення синергічних ефектів знижуються енергетичні витрати процесу в зв'язку із меншою його

тривалістю, досягається ефективніше знезараження води порівняно з дією газів або УЗ як самостійних знезаражуючих агентів. Газові бульбашки служать кавітаційними зародками в реакційному середовищі при дії УЗ, що в свою чергу пришвидшує процеси руйнування наявних у воді МО. Барботування газу через досліджувану воду запобігає агрегації мікробних клітин та перешкоджає утворенню застійних зон у процесі знезараження води.

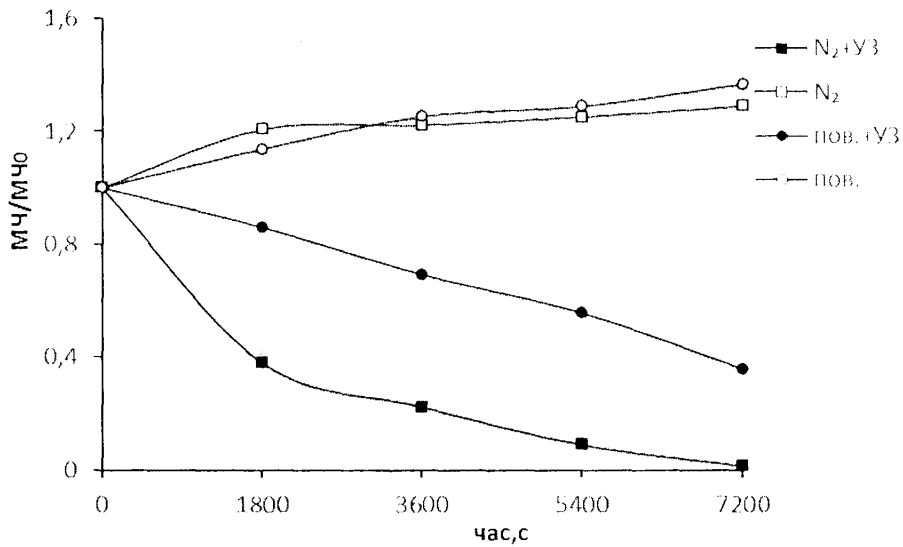


Рис. 3.20. Залежність $MЧ/MЧ_0$ води з озера с. Глинна-Наварія від часу за різних умов експерименту

Аналізуючи отримані результати експериментів (рис. 3.21), спостерігаємо, що в УЗ полі значне зменшення ХСК у всіх випадках настає протягом усього процесу.

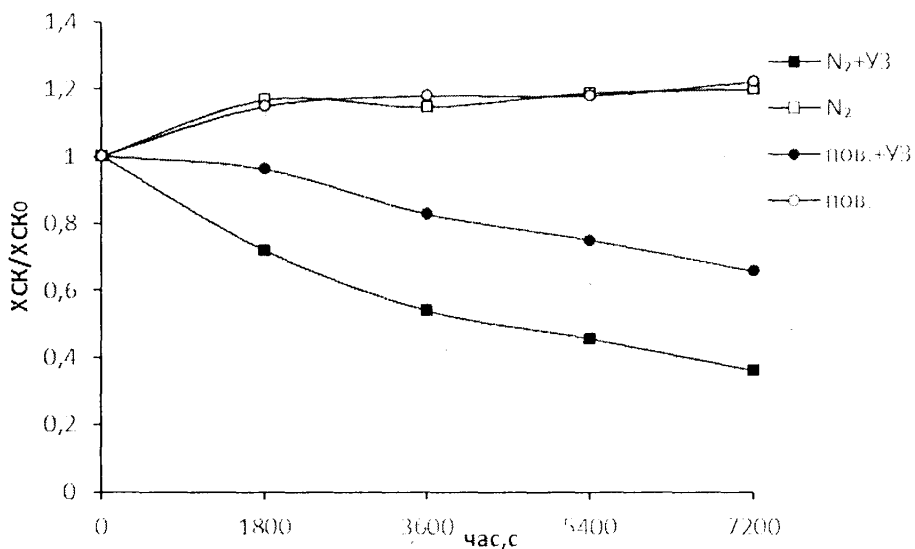


Рис. 3.21. Залежність $ХСК/ХСК_0$ води з озера с. Глинна-Наварія від часу за різних умов експерименту

Протягом двох години озвучування в атмосфері азоту концентрація органічних сполук зменшилася в 2,78 разів ($XСК_{\text{поч}}=3560 \text{ мг/дм}^3$), а для повітря в 1,52 рази ($XСК_{\text{поч}}=2560 \text{ мг/дм}^3$). Акустична кавітація є джерелом утворення вільних гідроксил-радикалів, які є основними окиснювачами органічних забруднень. Для самих лише газів спостерігалось зростання ХСК при пропусканні азоту – на 380 мг/дм^3 , а повітря – на 420 мг/дм^3 , ймовірно через зростання МЧ на 20300 КУО/см^3 і 24300 КУО/см^3 відповідно.

В результаті проведених досліджень (рис. 3.22) встановлено, що протягом перших 30 хв. озвучування досліджуваної води найбільшу ефективність проявляє азот, оскільки за цей час гине найбільша частина бактеріальних клітин 62,09%. Така ж тенденція спостерігається і при подальшій обробці води досягаючи після двогодинного озвучування ступеня очищення води 98,61 %. Слабший ефект проявляє повітря – після двох годин обробки в УЗ полі ступінь очищення становить 70,30 %, значення якого на 28,31 % менше, ніж для азоту і УЗ.

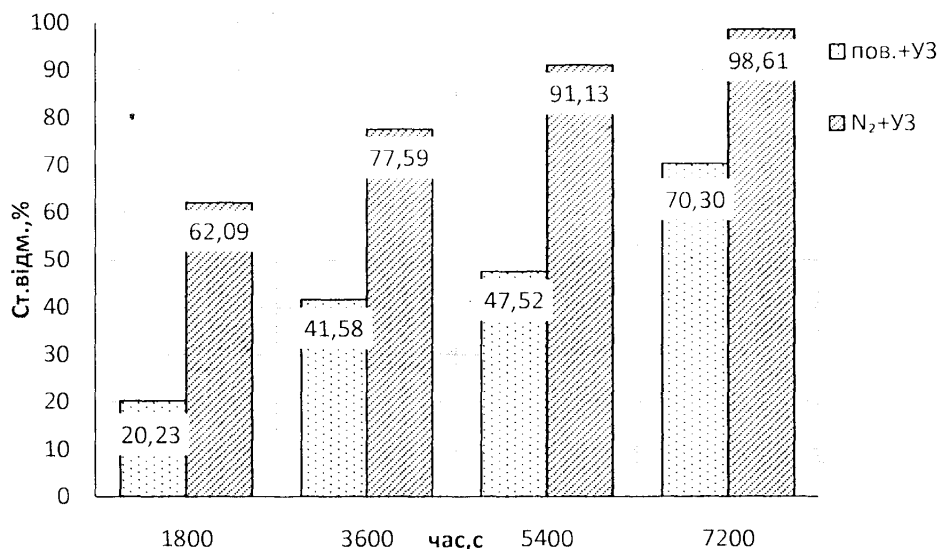


Рис 3.22. Ступінь знезараження МО води з озера с. Глинна-Наварія після двох годин озвучування в атмосфері різних газів

Порівнюючи вплив кавітації на очищення води з озер с.Завидовичі (вода 1) та с. Глинна-Наварія (вода 2) виявлено, що досягається різного ефекту в залежності від природи газу, в атмосфері якого відбувалося озвучення. Однак, як слідус з рисунку 3.23, ступінь відмирання МО не залежить від їх початкової кількості. При дії УЗ на досліджувану воду 1 спостерігаємо зменшення клітин МО вже на перших

хвилинах озвучування, після двогодинного озвучування $MЧ_{\text{поч}}=34390$ КУО/см³ зменшилось до $MЧ_{\text{кін}}=560$ КУО/см³. А при озвучуванні води 2 з $MЧ_{\text{поч}}=169600$ КУО/см³ барботування азоту призвело до більш різкого зменшення клітин МО до $MЧ_{\text{кін}}=2350$ КУО/см³.

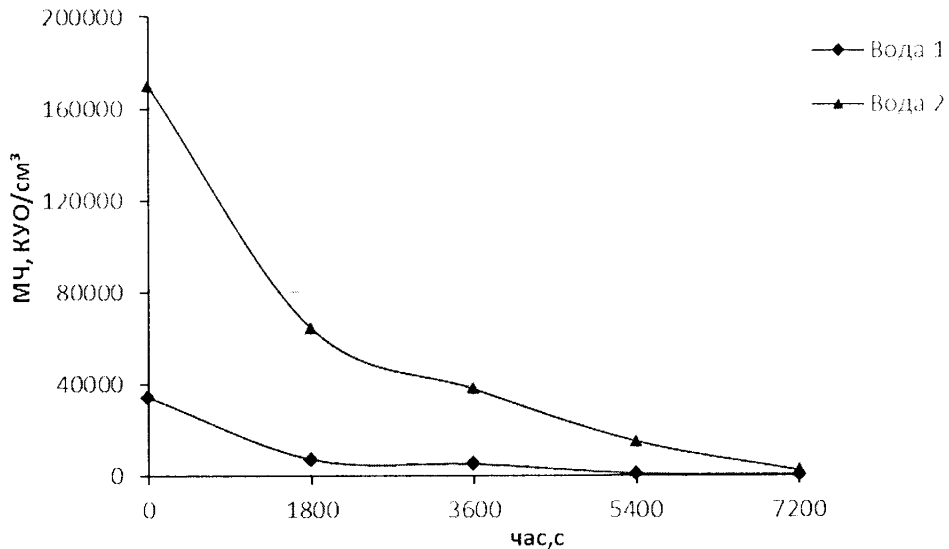


Рис. 3.23. Залежність МЧ води 1 і води 2 від часу озвучення в атмосфері азоту

Це свідчить про те, що знезаражуюча дія УЗ дозволяє отримувати однаково високий очисний ефект (табл. 3.6) незалежно від початкового значення МЧ, що є дуже важливим при нестійкій кількості МО у вихідній воді.

Таблиця 3.6

Зведена таблиця ефективних констант швидкості відмирання та окиснення органічних речовин і ступенів знезараження МО природних вод в умовах кавітації

Досліджуваний газ	Вода 1		Вода 2		Вода 1	Вода 2
	к · 10 ⁴ , с ⁻¹					
	МЧ	ХСК	МЧ	ХСК		
Азот	5,90	2,03	5,25	1,48	98,37	98,61
Повітря	3,08	1,49	1,50	0,55	84,89	70,30

Порівнянням ефективних констант швидкості відмирання бактеріальних клітин встановлено більшу ефективність дії азоту на процес знезараження води, порівняно з повітрям. Очевидно, наявність кисню сприяла росту аеробних бактерій і швидкість їх зростання компенсувала швидкість їх знешкодження.

Проведені дослідження дозволяють зробити висновок, що використання азоту в кавітаційних умовах є доцільним та ефективним методом інтенсифікації процесу

очищення поверхневих водойм від біологічних забруднень. Застосуванням азоту досягнуто вищого очисного ефекту на реальних природних водах (табл. 3.6), ніж на окремих видах бактерій (табл. 3.4), де ефективність становила 89,83-66,07 %. Такий комплексний підхід забезпечує більшу ефективність процесу в цілому та відкриває перспективу практичного застосування дії УЗ в атмосфері газів різної природи.

Висновки до розділу 3:

1. Проведеними експериментальними дослідженнями встановлено, що застосування УЗ коливань інтенсифікує процес знезараження та окиснення органічних сполук модельних розчинів, приготованих на основі окремих родів бактерій, збільшуючи більш ніж на порядок ефективну константу швидкості знезараження та деструкції органічних речовин при наявності УЗ і газу, ніж застосуванням самого лише газу.

2. В результаті експериментальних досліджень впливу природи газів на процес кавітаційного очищення модельних розчинів окремим родів бактерій встановлено, що найвищу ефективність на знезараження бактерій проявляє азот, не залежно від їх морфологічних особливостей.

3. При дослідженні впливу повітря на кавітаційне знезараження бактерій різного роду встановлено закономірність інактивації клітин в залежності від їх розміру.

4. На основі проведених досліджень було встановлено відносні ряди ефективності впливу азоту та повітря на знезараження різного роду бактерій та деструкції органічних речовин в кавітаційних умовах.

5. При дослідженні впливу природи газів на очищення поверхневих вод з різними вихідними параметрами, встановлено, що знезаражуюча дія УЗ дозволяє отримувати однаково високий ступінь очищення (98,37-98,61 %) незалежно від початкового значення МЧ.

Основні результати досліджень, які наведені у цьому розділі, висвітлені у публікаціях [210-212].

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПРИРОДИ ГАЗІВ НА КАВІТАЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ СТОКІВ

4.1. Очищення стоків пивоварного виробництва в кавітаційних умовах в атмосфері різних газів.

Однією з гострих екологічних проблем кінця XX - початку XXI століть є проблема погіршення якості води в результаті антропогенного забруднення водних об'єктів. Поверхневі водойми в тій чи іншій мірі забруднені стічними водами. Пивоварне виробництво пов'язане з великою витратою води, основна кількість якої є складовою готового продукту та утворює виробничі стоки. Стічні води пивоварної промисловості є концентрованими за органічними і біологічними забрудненнями. Незважаючи на існування різноманітних технологій утилізації відходів пивоварної промисловості, більшість стічних вод скидаються у відстійники. Недоліком цього методу є утворення невідновлюваних відходів та низький ефект очищення від органічних домішок. Тому пошук альтернативних засобів утилізації та ефективного очищення таких стічних вод є актуальним.

Об'єктом дослідження були стічні води пивоварні "Кумпель". Оскільки у роботі [213], було виявлено, що за двохвилинної дії УЗ на дріжджову суспензію, яку насичували повітрям, кількість загиблих клітин становила 77 %, а вже за 10-хвилинної – 85-90 %. А в роботі [178] встановлено, що під впливом УЗ зменшилося значення БСК дріжджової суспензії на 90 % за одну годину обробки, максимальне зменшення значення ХСК за цей проміжок часу становило 50-61 %. У роботі [194] відзначено, що при УЗ обробці пивоварних стоків найвищого бактерицидного ефекту (97,55 %) на процес знезараження було досягнуто при барботуванні аргону. Тому доцільно дослідити вплив як інертних газів гелію, азоту так і повітря на стоки пивоварної промисловості з використанням УЗ і без нього. Експерименти проводили при частоті 22 кГц, $T=293\text{ K}$ і $P=1\cdot 10^5\text{ Па}$.

Кількість МО у досліджуваному розчині при обробці в атмосфері різних газів та під дією УЗ знаходилася в діапазоні 100000-315000 КУО/см³. Під час озвучування досліджуваної води в атмосфері гелію (рис. 4.1) спостерігали спад МЧ протягом

усього процесу, ефективність очищення становила 96,35 %. Вже після першої години озвучування відбулося зменшення мікробних клітин в 4,68 разів. В кінці процесу МЧ становило 11400 КУО/см³, що в 27,4 рази менше в порівнянні з початковим значенням $MЧ_{поч}=312400$ КУО/см³. Щодо барботування самого лише гелію, то спостерігасмо зменшення МЧ протягом процесу обробки з $MЧ_{поч}=312400$ КУО/см³ до $MЧ_{кін}=259000$ КУО/см³, що свідчить про низьку ефективність одноосібного впливу газу – 17,09 %.

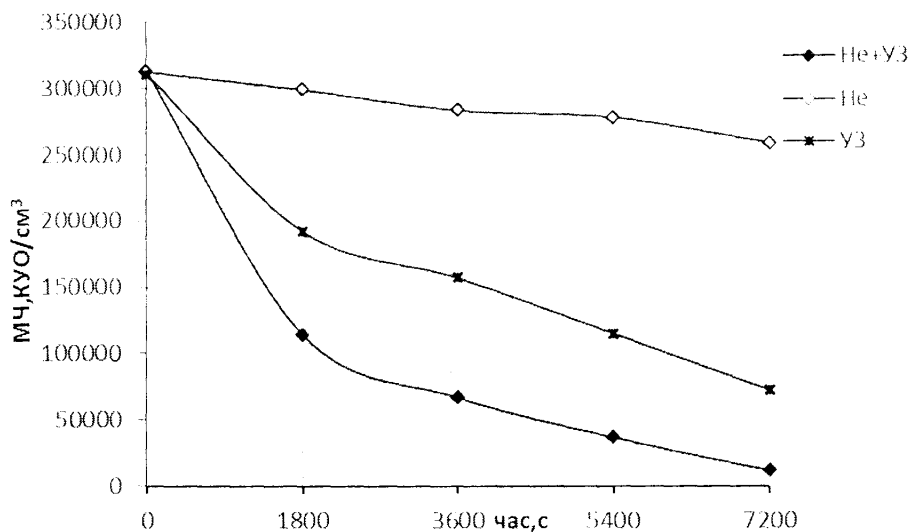


Рис. 4.1. Залежність МЧ стічних вод тивоварні від часу обробки

Використання самого лише УЗ займає проміжне місце, після двогодинного озвучення кількість МО зменшилася в 4,32 рази порівняно з $MЧ_{поч}=311000$ КУО/см³, а це в 6,34 рази менше, ніж при використанні гелію і УЗ, при цьому ступінь знезараження МО становив 76,85 %. Отримані результати свідчать про ефективність спільного використання УЗ і барботування газу.

При озвученні досліджуваної води в атмосфері азоту (рис. 4.2) спостерігали спад МЧ протягом усього процесу. Протягом перших 30 хв. відбулося зменшення МЧ в 16,8 разів. В кінцевому результаті після 120 хв. впливу УЗ хвиль та азоту МЧ становило 1670 КУО/см³, що в 89,94 рази менше від початкового значення $MЧ_{поч}=150200$ КУО/см³. Під час озвучування досліджуваної води в атмосфері повітря вже в перші 30 хв. спостерігали різке зменшення мікробних клітин – в 4 рази. В кінці процесу МЧ становить 11000 КУО/см³, що в 16,4 рази менше порівняно з початковим значенням $MЧ_{поч}=180000$ КУО/см³. Спільне використання УЗ і гелію займає проміжне місце серед досліджуваних газів, барботування гелію в 3,92 рази

менш ефективно, ніж азоту і в 1,4 рази краще, ніж барботування повітря в кавітаційних умовах.

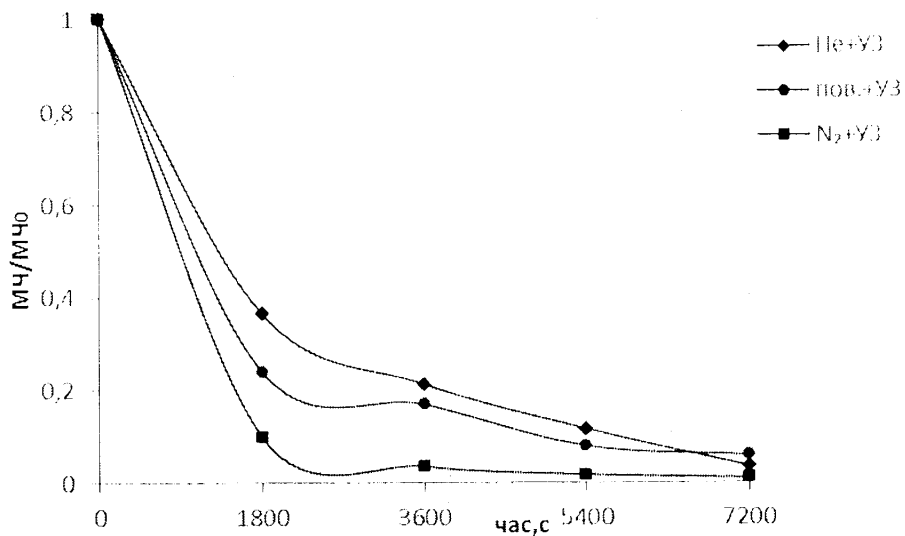


Рис. 4.2. Звукохімічна залежність відношення $MЧ/MЧ_0$ стічних вод пивоварні від часу обробки в атмосфері різних газів

Механізм бактерицидної дії УЗ в літературі пояснюється двома теоріями: кавітаційно-механічною та кавітаційно-електрохімічною. Відповідно до першої теорії вважають, що УЗ хвилі, поширюючись в пружному середовищі, викликають у ньому поперемінні стиснення і розрідження. У клітині створюються величезні тиски, що досягають десятків і сотень МПа, і викликають механічне руйнування цитоплазматичних структур і загибель клітини. Кавітаційно-електрохімічна теорія пояснює іонізацію парів рідин і присутніх у ній газів при утворенні кавітаційного пухирця. При розриві бульбашки відбувається електричний розряд, що супроводжується різким підвищенням температури і утворенням в кавітаційній порожнині електричного поля високої напруги. При цьому пари рідини і високомолекулярні сполуки в кавітаційній порожнині розщеплюються на водень і гідроксильну групу з утворенням активного кисню, пероксиду водню, азотистої та азотної кислот, в результаті чого відбувається інактивація ферментів і коагуляція білків клітин [191, 208].

На рисунку 4.3 для зручності порівняння отриманих результатів показана залежність співвідношення $XСК/XСК_0$ в залежності від тривалості озвучування. Як слідує з рисунку 4.3, найбільшого очисного від органічних домішок ефекту

досягається при спільному використанні УЗ з газом. Вже після першої години дії УЗ в присутності гелію проявляється збільшення очисної дії в порівнянні з окремою дією УЗ чи гелію.

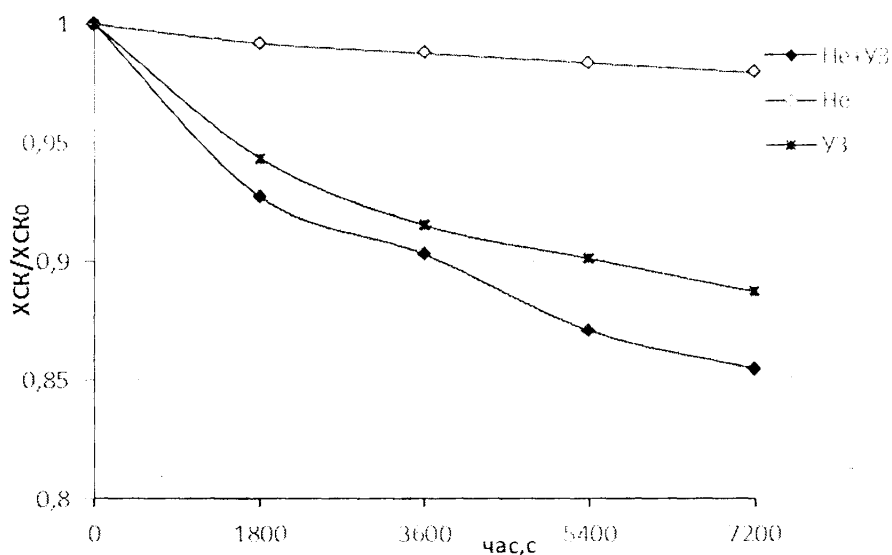


Рис. 4.3. Залежність $X_{СК}/X_{СК0}$ стічної води пивоварні від часу обробки

Після двогодинного озвучування стічної води в присутності гелію настає зменшення вмісту органічних речовин – до 1696 мг/дм^3 , що в 1,17 разів менше порівняно з початковим значенням $X_{СК_{поч}}=1984 \text{ мг/дм}^3$. Самостійне використання УЗ на 4 % менш ефективно, ніж спільне його використання з газом.

Найбільшого очищення від органічних домішок досягається при використанні УЗ з азотом (рис. 4.4).

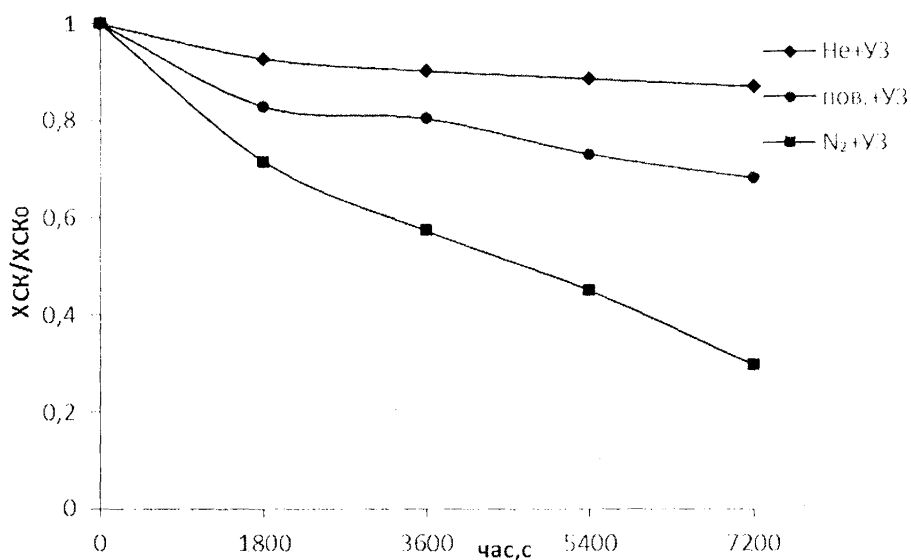


Рис. 4.4. Залежність $X_{СК}/X_{СК0}$ стічної води пивоварні від часу озвучування в атмосфері різних газів

Протягом двох годин озвучування стічної води в присутності азоту настав значне зменшення ХСК до 800 мг/дм^3 , що в 2,64 рази менше порівняно з початковим значенням $\text{ХСК}_{\text{поч}}=2112 \text{ мг/дм}^3$. Продування повітря в УЗ-полі призводить до зменшення ХСК в 1,46 разів відносно $\text{ХСК}_{\text{поч}}=1312 \text{ мг/дм}^3$, а це в 1,71 раз краще, ніж при озвучуванні в атмосфері гелію ($\text{ХСК}_{\text{поч}}=1984 \text{ мг/дм}^3$).

Розрахований ступінь знезараження стоків в атмосфері газів дозволяє дослідити динаміку кавітаційного очищення стічних вод протягом процесу. Як бачимо з таблиці 4.1, найвищий ступінь очищення спостерігали вже на 30-тій хв. озвучення в атмосфері азоту, де відсоток загибелі клітин становив – 90,08 %, що ще раз підтверджує, що найефективнішим знезаражуючим агентом є азот. Барботування гелію призводить до поступового знезараження і через одну годину обробки ступінь знезараження становив 78,65%, а протягом наступної години озвучення підвищився на 19,7%. При барботуванні повітря спостерігали вищий ступінь очищення протягом процесу порівняно з гелієм, проте в кінцевому результаті ступінь знезараження становив на 2,43% менше, ніж озвучення в атмосфері гелію.

Таблиця 4.1

Зведена таблиця ступенів знезараження МО стічних вод пивоварні в кавітаційних умовах

Досліджуваній газ	Ступінь знезараження, %			
	1800 с	3600 с	5400 с	7200 с
Азот	90,08	96,38	98,18	98,89
Гелій	63,50	78,65	88,32	96,35
Повітря	76,00	83,00	92,00	93,89

Для визначення порядку реакції і ефективної константи швидкості водоочищення експериментальні дані оброблялися згідно рівнянь (2.7–2.9). Спрямлення в координатах $\ln(\text{МЧ}/\text{МЧ}_0) - \tau$ (рис. 4.5) підтверджує проходження процесу за кінетичним рівнянням першого порядку. Аналогічними є дані, одержані при обробленні результатів по ХСК в УЗ полі та без нього.

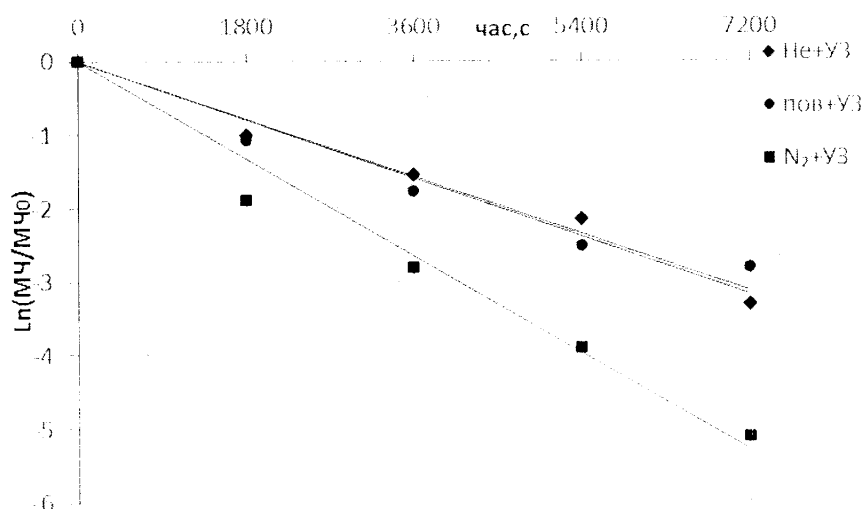


Рис. 4.5. Напівлогарифмічна залежність $MЧ/MЧ_0$ стоків пивзаводу від часу озвучування в атмосфері різних газів

Порівнюючи величини ефективних констант швидкості загибелі МО (табл. 4.2), спостерігаємо, що для азоту в умовах кавітації ефективна константа швидкості має найвище значення $7,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Таблиця 4.2

Зведена таблиця ефективних констант швидкостей відмирання МО та окиснення органічних речовин стоків пивоварні

Досліджуваний газ	МЧ $\cdot 10^{-1}, \text{ с}^{-1}$		ХСК $\cdot 10^{-1}, \text{ с}^{-1}$	
	з УЗ	без УЗ	з УЗ	без УЗ
Азот	7,40	0,35	1,61	0,21
Повітря	4,41	0,32	0,57	0,14
Гелій	4,40	0,25	0,22	0,03

Повітря та гелій мають практично однакові значення констант – $4,41 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ і $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, проте це в 2,22 рази вище порівняно із самим УЗ – $1,98 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Ефективні константи швидкості окиснення органічних речовин підтверджує високу ефективність азоту з УЗ. Її значення в 2,82 рази вищі порівняно з повітрям, і в 7,32 рази порівняно з гелієм. Також, встановлено, що ефективна константа швидкості очищення стоків при барботуванні азоту в УЗ полі є набагато більшою, ніж сума ефективних констант швидкості очищення при впливі цих чинників одноосібно: $k_{(\text{газ}/\text{УЗ})} > k_{(\text{УЗ})} + k_{(\text{газ})}$, що свідчить про синергізм дії УЗ і газу на очищення стоків як

від біологічних: $(7,40 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} \gg 1,98 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} + 0,35 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1})$, так і органічних забруднень: $(1,61 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} \gg 0,20 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} + 0,21 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1})$.

Одержані результати свідчать про ефективність застосування УЗ при обробці стічних вод пивоварної промисловості. Барботування газу в УЗ полі призводить до зменшення кількості МО, що сприяє підвищенню ступеня очищення стічних вод. Порівняльний аналіз показав, що в процесі водоочислення найбільш ефективним є вплив УЗ і газу одночасно. Природа газу, яким насичують воду при озвучуванні, згідно даних досліджень, відіграє важливу роль. Розчинений у воді газ, з однієї сторони, забезпечує надлишок зародків для утворення кавітаційних бульбашок, покращує умови руйнування бульбашок за рахунок підвищення температури при їх стисненні, що приводить до збільшення очисного ефекту, а з іншої – підвищує тиск в бульбашках і зменшує швидкість їх кавітації. А як відомо [214], основним параметром впливу кавітації на оброблюване середовище є кількість бульбашок, що утворюються у водному потоці і частота їх заплескування. На швидкість дифузії газу в порожнину істотно впливає коефіцієнт розчинності газу. Чим вищий цей показник, тим швидше газ дифундує з рідини в бульбашку, в результаті чого знижується ефективність кавітації [215]. Тобто застосування повітря є менш ефективним оскільки значення коефіцієнту розчинності для нього становить 2,91 (табл. 4.6), що в 1,89 разів вище, ніж для азоту.

Найвища температура, що досягається в кавітаційній бульбашці, залежить від відношення питомих теплоємностей (C_p/C_v) газу. Крім того, найбільш висока температура в бульбашці залежить від теплопровідності газу. Тому сонолітичний вихід радикалів збільшується з підвищенням ефективної температури заплескуючих бульбашок, тобто із збільшенням відношення C_p/C_v , але зменшується із зростанням теплопровідності оточуючих газів. Крім того, благородні гази ефективніші, ніж двоатомні гази (і повітря) через більш високе відношення C_p/C_v , отримане для моноатомних газів у воді [84]. Однак, незважаючи на вище відношення C_p/C_v гелію, ніж азоту (табл. 4.3), значно більший вихід продуктів піролізу був отриманий при обробці азотом, за рахунок того, що у нього теплопровідність в 5,8 разів нижче, ніж гелію. Крім того, гелій не може брати участь в перезарядці або передачі збудження

молекулам води, оскільки він володіє більшим іонізаційним потенціалом і потенціалом збудження, ніж відповідні параметри для води [130].

Таблиця 4.3

Порівняльна характеристика досліджуваних газів

Досліджуваний газ	Азот	Повітря	Гелій
Розчинність у 100 г води при 20 °С, см ³	1,54	2,91	0,86
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м К)	0,026	0,025	0,152
Відношення питомих теплоємностей C_p/C_v	1,40	1,40	1,67
Ефективна константа швидкості відмирання МО, $k \cdot 10^4, c^{-1}$	7,40	4,41	4,40
Ефективна константа швидкості окиснення органічних речовин, $k \cdot 10^5, c^{-1}$	1,61	0,57	0,22

Одержані дані дозволили встановити ряд ефективності впливу природи досліджуваних газів на кавітаційне очищення стічної води пивоварні:

N₂ > пов. > He.

Таким чином, при спільному застосуванні кавітації і газу одночасно вирішується декілька завдань – досягається значне зниження вмісту як органічних речовин, так і біологічних забруднень у стічних водах.

4.2. Дослідження впливу ультразвуку на процес очищення стічних вод молочної промисловості в присутності газів різної природи.

Молокопереробні підприємства широко розповсюджені на теренах України, що пояснюється специфікою сировинної бази даного виробництва. Аналіз стану очищення стічних вод молокопереробної промисловості та численних літературних джерел свідчать про те, що застосовані в нашій країні технічні рішення для біологічного очищення стічних вод не забезпечують ефективного видалення органічних сполук до потрібного граничного допустимого значення концентрації (ГДК) для скиду у водойму. Відпрацьовані води молокопереробних заводів належать до категорії висококонцентрованих стічних вод за органічним вмістом та вод із нестабільним складом. Такі води, скинуті без належного очищення в природні

водоймища, можуть призвести до їх евторофікації. Це пов'язано із взаємодією при окисненні органічних компонентів з розчиненим у воді киснем. Крім того, органічні кислоти (в основному молочна), що утворюються в процесі скисання молока та інших кисломолочних продуктів, підкисляють стічні води до рН близько 3 [216]. У зв'язку з цим актуальним є дослідження УЗ інтенсифікації процесу очищення стічних вод молокопереробної промисловості.

4.2.1. Ідентифікація хімічних і біологічних забруднень в стоках молокозаводу.

Одним з найважливіших чинників, які визначають ефективність методу очищення, є культури МО присутні у стоках. Тому важливо визначити якого роду бактерії переважають у стоках молокозаводу, щоб дослідити їх стійкість до дії УЗ.

Молочнокислі бактерії досить різні за своїми характеристиками. Переважно це обумовлено їхньою специфічною здатністю адаптуватися до умов навколишнього середовища. Гетерогенність їх властивостей створює значні труднощі при ідентифікації даної групи МО. Молочнокислі бактерії відносяться до сімейств *Lactobacillaceae* і *Streptococcaceae*. Сімейство *Lactobacillaceae*, включає три роди: *Streptococcus*, *Leuconostoc* і *Lactobacillus*. Всі молочнокислі бактерії грам-позитивні, не утворюють ендоспор (за винятком *Sporolactobacillus inulinus*) і в переважній більшості нерухомі. Це факультативні анаероби, які використовують як джерело енергії вуглеводи і утворюють молочну кислоту. Однак вони не здатні синтезувати АТФ за рахунок дихання, так як не містять цитохроми [183].

За формою клітин молочнокислі бактерії діляться на кокові і паличкоподібні. Діаметр кокових форм від 0,5-0,6 до 1 мкм. Паличкоподібні бактерії різноманітні за формою – від коротких кокоподібних до довгих паличкоподібних різної довжини (від 0,7-1,1 до 3,0-8,0 мкм). Вони розташовуються одинично, парами або у вигляді ланцюжків різної довжини.

Для ідентифікації МО у стічній воді молокозаводу ТОВ «Кременецьке молоко» здійснювали мікроскопування фіксованих зразків бактерій [179]. При збільшенні мікроскопу в 1500 раз спостерігали наявність двох видів МО. Після визначення забарвлення за Грамом було встановлено, що досліджувані бактерії є грам-

позитивні. Після дослідження морфологічних ознак даних МО було встановлено, що переважаючу більшість становлять бактерії роду *Lactobacillus* і *Leuconostoc*:

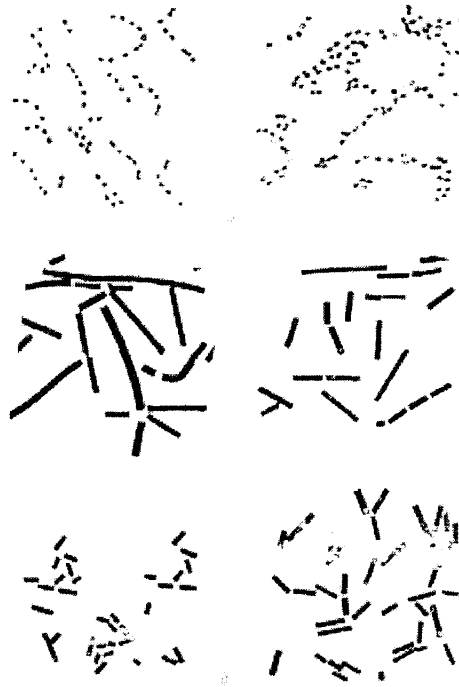


Рис. 4.6. Схематичне зображення форм бактерій а – *Leuconostoc*; б – *Lactobacillus*

Серед загального обсягу стічних вод вітчизняних молокопереробних підприємств 60 % займає сироватка. У середньому сироватка містить до 48-52% сухих речовин молока, що включають до 250 різних сполук (лактозу (близько 70 %), азотисті, мікро- і макросполуки, молочний жир, мінеральні солі, вітаміни, ферменти, органічні кислоти) [217]. А її енергетична цінність становить 36% цінності молока, і скидання її є небезпечним для навколишнього середовища. Для демонстрації розмірів збитку, що може нанести скидання сироватки у водоймище, можна привести таке порівняння: 1 м³ сироватки забруднює водоймище так, як його може забруднити 100 м³ господарсько-нобутових стічних вод. [36, 217]

Визначено, що концентрація білка у досліджуваній сироватці становила 5,8-6,4%, лактози 1,5-3,8%, жиру 0,03-0,05%, молочної кислоти 0,8-1,2%, сухих речовин 6,1-6,3%, початкове значення рН=4,1-4,6. ХСК становило 10000-40000 мг/дм³, вихідні значення МЧ в межах 70000-230000 КУО/см³.

4.2.2. Дослідження впливу природи різних газів на очищення стоків молокозаводу в ультразвуковому полі.

Для проведення дослідів використовувались модельні розчини, приготовані з молочної сироватки, яка вклучас інгредієнти виробничих стічних вод молокозаводу. Дослідуючи вплив газів на кавітаційне очищення модельних розчинів використовували повітря, гелій і азот, аналогічно, як і при дослідженнях стоків пивоварної промисловості. Розрахунки проводилися для одержаних експериментальних даних в атмосфері газів з використанням УЗ і без нього при $T=293\text{ К}$, $P=1\cdot 10^5\text{ Па}$, $\nu=22\text{ кГц}$.

Під час проходження процесу очищення модельного розчину молочної сироватки в атмосфері гелію (рис. 4.7) відбувалося збільшення МО, через одну годину їх кількість зросла до 80000 КУО/см^3 , що в 1,14 рази більше порівняно з початковим значенням $MЧ_{\text{поч}}=69920\text{ КУО/см}^3$, що зумовлено процесами дезагрегації. Подальше насичення інертним газом призводило до поступового зменшення їх кількості. При дії УЗ на сироватку спостерігали постійне зменшення кількості клітин МО. Через 30 хв. їх кількість зменшилася до 87600 КУО/см^3 , що в 1,48 разів менше порівняно з вихідним $MЧ_{\text{поч}}=129400\text{ КУО/см}^3$, а в кінці процесу становило $MЧ_{\text{кін}}=45600\text{ КУО/см}^3$, що майже втричі менше, ступінь знезараження при цьому сягнув 64,76 %.

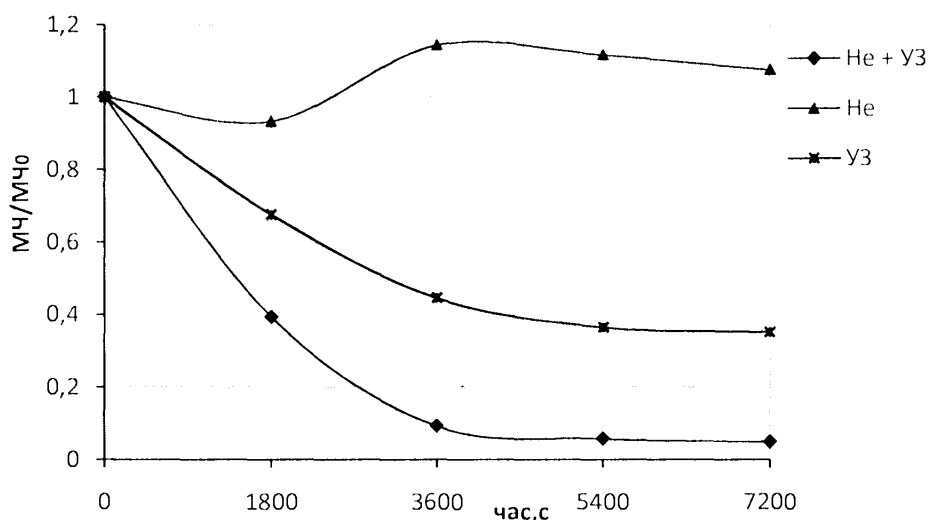


Рис. 4.7. Залежність відношення $MЧ/MЧ_0$ молочної сироватки від часу

Дослідження перебігу інактивації модельного розчину при озвученні в атмосфері гелію показали, що вже протягом перших 30 хв. спостерігається

зменшення кількості МО в 2,54 рази, а вже через 2 год. дії УЗ і гелію воно зменшується до 2080 КУО/см^3 , тобто в 20,38 разів відносно вихідного значення 42400 КУО/см^3 . Спільна дія УЗ і гелію в 7,14 разів ефективніше, ніж використання самого УЗ. Насичення води гелієм, що піддається озвучуванню, сприяє полегшенню утворення кавітації, оскільки бульбашки газу відіграють роль зародкових центрів кавітації, що понижує поріг кавітації.

Озвучування молочної сироватки в присутності гелію (рис. 4.8) сприяє зменшенню вмісту органічних речовин в 1,09 разів порівняно з вихідним значенням $\text{ХСК}_{\text{поч}}=40000 \text{ мг/дм}^3$.

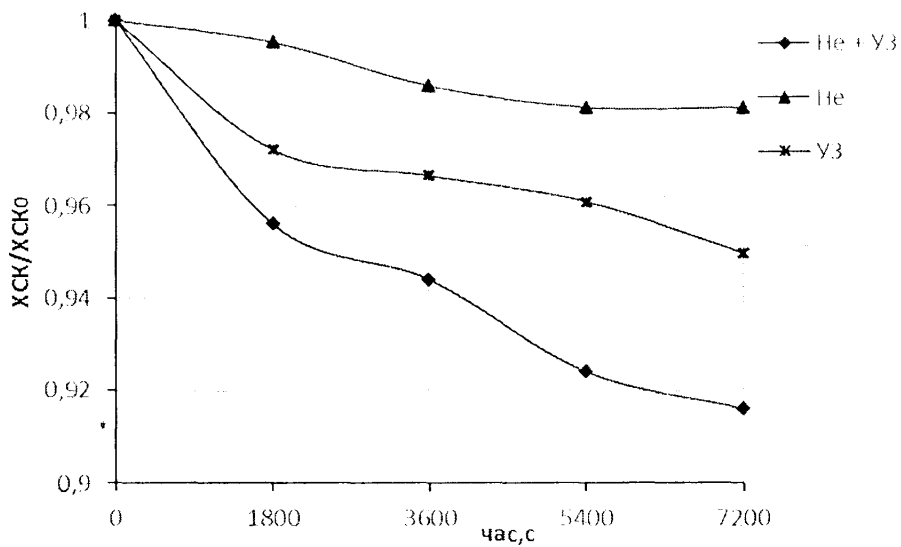


Рис. 4.8. Залежність $\text{ХСК}/\text{ХСК}_0$ молочної сироватки від тривалості процесу

Барботування лише гелію хоча і призводить до незначного зниження ХСК, однак вміст органічних домішок є відносно стабільним протягом процесу. Самостійне використання УЗ займає проміжне місце, його використання є менш ефективне порівняно з сумісним застосуванням гелію і УЗ. Під дією кавітаційного поля ініціюються окиснювальні процеси, зростає швидкість окисних реакцій, забезпечуючи в кінцевому результаті очищення модельного розчину.

Порівнюючи вплив різних газів на процес знезараження розчину в УЗ полі (рис. 4.9), бачимо, що природа газу впливає на ступінь знезараження молочної сироватки. Найефективнішим виявилось застосування азоту – після двохгодинного барботування азоту в УЗ полі кількість МО зменшилася з $\text{МЧ}_{\text{поч}}=231100 \text{ КУО/см}^3$ до $\text{МЧ}_{\text{кін}}=2200 \text{ КУО/см}^3$. Озвучення в атмосфері повітря призводить до зменшення МЧ

протягом 30 хв. обробки до $MЧ = 431000 \text{ КУО/см}^3$, а подальше насичення газом зменшує кількість МО до $MЧ_{кін} = 3000 \text{ КУО/см}^3$, що в 47,17 разів нижче порівняно з $MЧ_{поч} = 141500 \text{ КУО/см}^3$. Найменш ефективним виявилося застосування гелію в УЗ полі – після першої години озвучення кількість бактерій зменшилася в 10,7 разів, а через дві години – в 20,38 разів порівняно з вихідним $MЧ_{поч} = 42400 \text{ КУО/см}^3$.

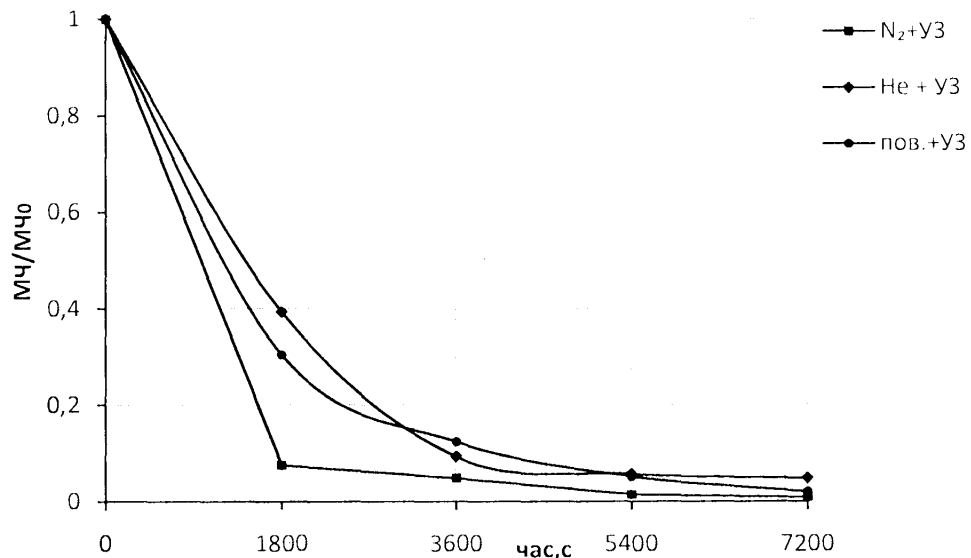


Рис. 4.9. Залежність відношення $MЧ/MЧ_0$ молочної сироватки від часу озвучування в атмосфері різних газів

Аналізуючи отримані результати експериментів (рис. 4.10), спостерігали при озвученні зменшення ХСК у всіх випадках. Найменш ефективним виявився вплив повітря. Очевидно насичення розчину повітрям сприяє інтенсивнішому росту і утворенню продуктів життєдіяльності молочнокислих бактерій, які в результаті зброджування цукрів (глюкоза, фруктоза, маноза, сахароза, лактоза, мальтоза тощо) утворюють молочну кислоту, оцтову кислоту, що призводить до зростання ХСК. Також відбувається виділення клітинного матеріалу внаслідок руйнування МО, наприклад, пептидоглікану, полісахаридів, тейхосвої кислоти [218]. Вищого ефекту було досягнуто при продуванні азотом, що зумовлено ймовірно утворенням азотної і азотистої кислот, які сприяють більш повній деструкції органічних речовин та МО. Оскільки, кислоти при низьких значеннях рН знаходяться в недисоційованому стані і легко проникають в клітину, здійснюючи на неї токсичний вплив [183]. Після двох години озвучування в атмосфері азоту ХСК зменшилося в 1,16 разів порівняно з $ХСК_{поч} = 13760 \text{ мг/дм}^3$. При УЗ обробці спостерігається зміна фізико-хімічних

властивостей пептидів сироватки: зниження кількості білкових частинок, руйнування макромолекул; деструкція ферментів, казеїну і жирів [219–221].

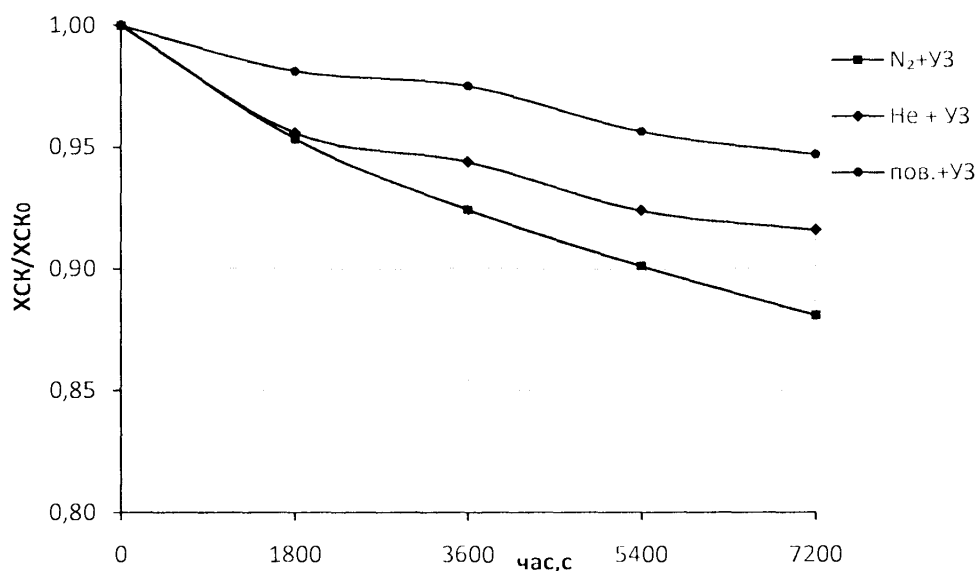


Рис. 4.10. Звукохімічна залежність відношення XSK/XSK_0 молочної сироватки від часу в атмосфері різних газів

Обчислення показали (рис. 4.11), що криві зміни залежності МЧ від часу, спрямляються в координатах $(\ln C_{A0}/C_A; \tau)$, що свідчить про проходження процесу за кінетичним рівнянням першого порядку.

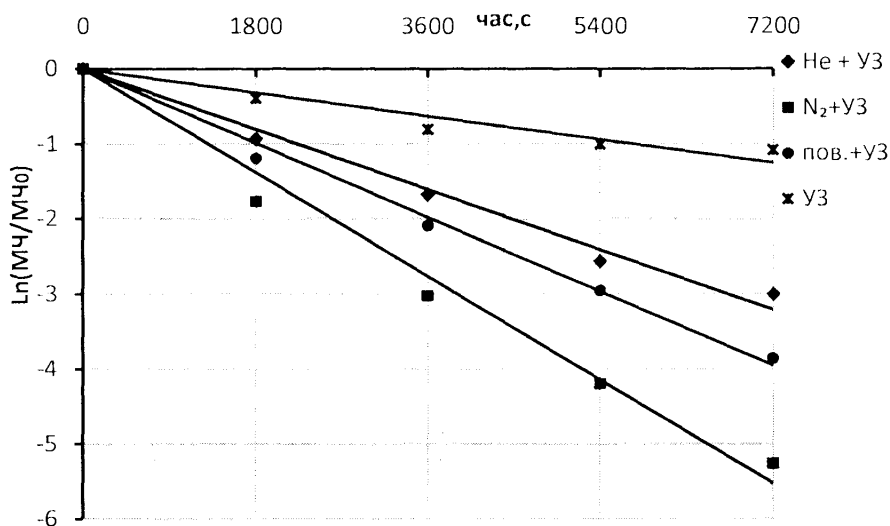


Рис. 4.11. Напівлогарифмічна залежність $MЧ/MЧ_0$ молочної сироватки від часу озвучування в атмосфері різних газів

Розраховані ефективні константи швидкості знезараження (табл. 4.4), свідчать про більшу ефективність дії азоту на знезараження води порівняно з іншими газами в кавітаційних умовах.

Зведена таблиця ефективних констант швидкостей відмирання бактерій та окиснення органічних домішок модельного розчину

Досліджуваний газ	МЧ $k \cdot 10^4, c^{-1}$		ХСК $k \cdot 10^5, c^{-1}$	
	з УЗ	без УЗ	з УЗ	без УЗ
Азот	7,39	1,04	2,01	0,51
Повітря	5,50	0,41	0,78	-
Гелій	4,87	0,06	1,39	0,30

Якщо порівнювати ефективні константи швидкості знезараження води в присутності інертних газів, то слід відмітити, що її значення для азоту ($7,39 \cdot 10^{-4} c^{-1}$) в 1,52 рази більше від величини константи швидкості інактивації, характерної для гелію ($4,87 \cdot 10^{-4} c^{-1}$). Це вказує на слабшу бактерицидну дію УЗ в атмосфері гелію порівняно з азотом.

Встановлено, що в УЗ-полі ефективна константа швидкості знезараження стоків при барботуванні азоту в УЗ полі є набагато більшою, ніж сума ефективних констант швидкості знезараження при впливі цих чинників одноосібно, що свідчить про синергізм дії УЗ і газу:

$$k_{(УЗ/газ)} \gg k_{(УЗ)} + k_{(газ)} \quad (7,39 \cdot 10^{-4} c^{-1} \gg 1,70 \cdot 10^{-4} c^{-1} + 1,04 \cdot 10^{-4} c^{-1}).$$

А ефективна константа швидкості окиснення органічних речовин при спільній дії азоту і УЗ є на порядок вищою, ніж в атмосфері самого лише азоту чи УЗ:

$$k_{(УЗ/газ)} > k_{(УЗ)} + k_{(газ)} \quad (2,01 \cdot 10^{-5} c^{-1} \gg 0,75 \cdot 10^{-5} c^{-1} + 0,51 \cdot 10^{-5} c^{-1}).$$

Це пояснюється тим, що дія УЗ пов'язана з явищем кавітації, яке викликає збільшення рухливості молекул води, а отже, і послаблення енергії водневих зв'язків між ними, що у кінцевому результаті сприяє збільшенню швидкості реакції.

Після проведення експериментів була отримана залежність ступеня очищення від тривалості проведення досліду. З наведених даних (рис. 4.12) слідує, що найвищого ступеня знезараження досягається при озвучуванні в атмосфері азоту (99,05 %), проміжне значення має повітря (97,88 %), найнижче гелій (95,09 %). Отже, природа барботованого газу певною мірою визначає якого ступеня знезараження буде досягнуто протягом процесу.

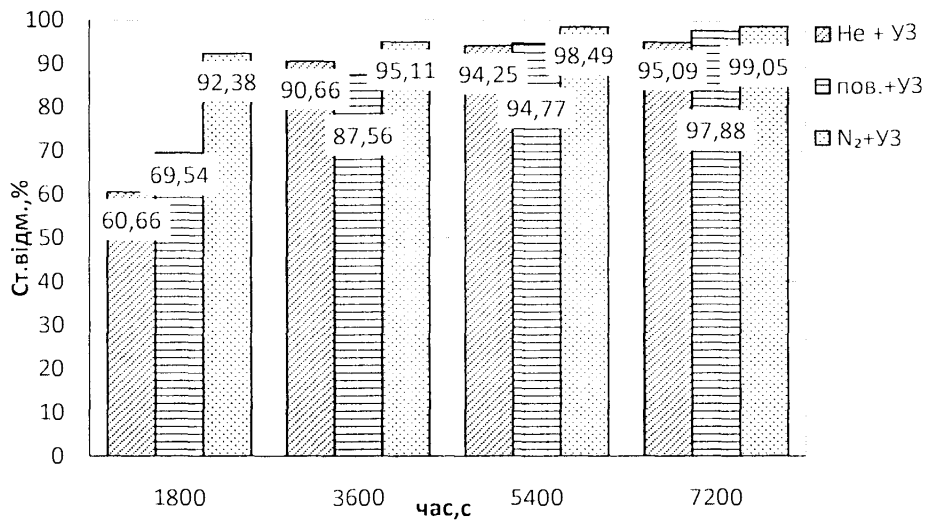


Рис. 4.12. Ступінь знезараження молочної сироватки протягом двох годин озвучування в атмосфері різних газів

Згідно експериментальних даних наведено відносний ряд ефективності впливу УЗ в атмосфері досліджуваних газів на процес очищення молочної сироватки, як основного компоненту стічних вод молочної промисловості:

$$\text{N}_2 > \text{пов.} > \text{He.}$$

Аналіз одержаних результатів показав, що стічні води підприємств молочної промисловості можуть бути очищені кавітаційною обробкою в присутності азоту.

Порівнюючи результати, одержані при дослідженні впливу газів на очищення стоків пивоварні (підрозділ 4.1) і молочної сироватки, встановлено точне співпадіння щодо ефективності дії газів: $\text{N}_2 > \text{пов.} > \text{He}$, що підтверджується розрахованими ефективними константами знезараження (табл. 4.5). Таке співпадіння рядів ще раз підкреслює ефективність очищення стоків при барботуванні азоту в кавітаційних умовах.

Таблиця 4.5

Зведена таблиця ефективних констант швидкостей відмирання бактерій та окиснення органічних домішок досліджуваних об'єктів

Досліджуваний газ	МЧ $\text{k} \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$		ХСК $\text{k} \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	
	Молочна сироватка	Стоки пивоварні	Молочна сироватка	Стоки пивоварні
Азот	7,39	7,40	0,20	1,61
Повітря	5,50	4,41	0,08	0,57
Гелій	4,87	4,40	0,14	0,22

Виходячи із розрахунку ефективних констант швидкостей окиснення, слід відзначити, що значення ефективних констант швидкостей на порядок вищі для пивоварних стоків, що свідчить про наявність речовин (спирти, альдегіди), які легше окиснюються під впливом УЗ, ніж у молочній сироватці.

Щодо впливу природи газу на процес окиснення органічних речовин в кавітаційних умовах, то для очищення стоків найефективнішим серед досліджуваних газів виявився азот, не залежно від хімічного складу стоків.

Висновки до розділу 4:

1. Експериментально підтверджено, що використання газу в УЗ-полі дозволяє збільшити ступінь знезараження пивоварних стоків на 17,24-22,04 %, в залежності від природи присутнього газу, порівняно з самим УЗ.

2. Отримані результати дають можливість стверджувати, що на ефективність кавітаційного очищення істотно впливають фізичні параметри використовуваного в УЗ-полі газу, а саме його розчинності, теплопровідності, відношення питомих теплоємностей.

3. Встановлено, що ефективна константа швидкості очищення стічних вод як пивоварні, так і молокозаводу при барботуванні азоту в УЗ полі є набагато більшою, ніж сума ефективних констант швидкості очищення при впливі цих чинників одноосібно, що свідчить про синергізм дії УЗ і газу: $k_{(газ/УЗ)} \gg k_{(газ)} + k_{(УЗ)}$.

4. У результаті експериментальних досліджень встановлено, що використання азоту в кавітаційних умовах підвищує швидкість очищення стоків молокозаводу від органічних та біологічних забруднень приблизно на порядок.

5. На підставі результатів експериментальних досліджень встановлені відносні ряди ефективності впливу природи газу на процес кавітаційного очищення стоків пивоварного та молокопереробного підприємств.

Основні результати досліджень, описаних у 4 розділі дисертаційної роботи, відображені в публікаціях [222–229].

РОЗДІЛ 5

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВПЛИВУ ФІЗИЧНИХ ЧИННИКІВ НА ПРОЦЕС ВОДООЧИЩЕННЯ В УМОВАХ КАВІТАЦІЇ

5.1. Математичне моделювання процесу кавітаційного очищення стічних вод пивзаводу.

Будівництво та експлуатація очисних споруд промислових підприємств вимагають великих матеріальних витрат, зниження яких можливо за рахунок вибору оптимальних технологічних параметрів. Крім економії фінансових коштів, оптимізація даних параметрів дозволяє значно зменшити антропогенне навантаження на довкілля внаслідок скорочення кількості скидання стічних вод з високим вмістом органічних та біологічних забруднень, якими є стоки харчових підприємств.

На ефективність кавітації відчутно впливають умови проведення процесу і властивості рідини. При підвищенні температури тиск усередині бульбашки, заповненої тиском пари і газу, збільшується, і ударна хвиля послаблюється, але це приводить до зростання кавітаційної області. Збільшення гідростатичного тиску приводить до зменшення часу заплескування бульбашки і збільшення інтенсивності ударних хвиль. А також до помітного збільшення кавітаційної ерозії, СЛ і тиску в момент заплескування кавітаційного пухирця, а потім деякого зменшення з вираженим оптимумом. Всі ці залежності отримали численне експериментальне підтвердження в різних дослідженнях [132].

Одними з найважливіших прикладних завдань є завдання оптимального, тобто найкращого керування технічними системами. У переважачих випадках кінцевим результатом експериментування є побудова певної математичної моделі. Розроблені математичні моделі кавітаційного окиснення органічних сполук та знезараження стоків, дозволяють не тільки полегшити теоретико-експериментальні дослідження механізмів фізико-хімічної дії кавітації, а і сприятимуть пришвидшенню промислового застосування цього прогресивного високоефективного методу, полегшуючи вибір оптимальних технологічних параметрів процесу.

5.1.1. Математичне моделювання процесу кавітаційного окиснення органічних речовин стічних вод пивзаводу.

Метою моделювання процесу кавітаційного очищення стічних вод є одержання аналітичних функціональних залежностей впливу температури і тиску на зміну ХСК і МЧ стоків. Пошук оптимальних параметрів здійснювався за схемою повнофакторного експерименту (ПФЕ) [230].

В експерименті розглядали три фактори: X_1 – температура процесу, X_2 – тиск (надлишковий), X_3 – МЧ. Ці параметри і стали базовими факторами для планування експерименту, а ХСК – функція відгуку.

Планування, проведення та опрацювання результатів ПФЕ складаються з таких етапів:

- кодування факторів;
- складання плану або плану-матриці експерименту;
- рандомізація дослідів;
- реалізація плану експерименту;
- перевірка відтворюваності дослідів;
- обчислення і перевірка значущості коефіцієнтів рівняння регресії;
- перевірка адекватності регресійної моделі.

Оскільки є три перемінні фактори X_1 , X_2 , X_3 , та надаючи кожному факторові два значення (верхній «+» і нижній «-» рівні), одержимо вісім можливих комбінацій рівнів для трьох факторів, тобто план-матрицю 2^3 (табл.5.1).

Таблиця 5.1

План-матриця ПФЕ типу 2^3

Рівні факторів та інтервали варіювання	X_1 (T, K)	X_2 ($P \cdot 10^5, Pa$)	X_3 (МЧ, KUO/cm^3)
Нульовий рівень ($X_i = 0$)	303	2	750000
Інтервал варіювання (Δx_i)	10	1	250000
Нижній рівень ($X_i = -1$)	293	1	500000
Верхній рівень ($X_i = +1$)	313	3	1000000

За результатами дослідів (табл. 5.1) з врахуванням значущих коефіцієнтів регресії одержано нелінійне рівняння регресії:

$$Y = 806,25 + 93,75 \cdot X_1 + 293,75 \cdot X_2 + 493,75 \cdot X_3 + 6,25 \cdot X_1 \cdot X_2 + 106,25 \cdot X_1 \cdot X_3 + 156,25 \cdot X_2 \cdot X_3.$$

Після розкодування змінних та зведення подібних членів одержано наступне регресійне рівняння, що описує математичну модель зміни ХСК ($\text{мг}/\text{дм}^3$):

$$\text{ХСК} = 6871,25 - 23,75 \cdot T - 364,375 \cdot P - 0,01215 \cdot \text{МЧ} + 0,625 \cdot T \cdot P + 0,00004 \cdot T \cdot \text{МЧ} + 0,00063 \cdot P \cdot \text{МЧ},$$

Регресійне рівняння вважається адекватним, якщо виконується умова:

$$F_{\text{розрах.}} \leq F_{\text{табл.}, f_1, f_2}$$

При $\alpha = 0,05$; $f_1 = k + 1 = 4$; $f_2 = n - k - 1 = 8 - 3 - 1 = 4$:

$$F_{\text{табл.}, f_1, f_2}^{0,05} = 6,39 [230]$$

Оскільки $F_{\text{розрах.}} = 1,16$ робимо висновок, що рівняння регресії адекватне експериментальним даним і може бути математичною моделлю досліджуваної залежності зміни ХСК від температури, тиску процесу та МЧ.

В таблиці 5.2 представлені серії дослідів згідно матриці планування ПФЕ і обчислені відхилення експериментальних даних від розрахованих.

Таблиця 5.2

Розширена матриця планування ПФЕ типу 2^3 процесу кавітаційного окиснення домішок органічних сполук у стічних водах

№ п/п	Фактори			ХСК, $\text{мг}/\text{дм}^3$		Відхил., %
	T, K	P · 10 ⁵ , Па	МЧ, КУО/см ³	Експер.	Розрах.	
1	293	1	100000	700	656,25	6,25
2	313	1	100000	1000	1043,75	4,38
3	293	3	100000	1500	1543,75	3,92
4	333	3	100000	2000	1956,25	2,19
5	293	1	500000	150	156,25	4,17
6	313	1	500000	200	193,75	3,13
7	293	3	500000	500	486,25	2,75
8	333	3	500000	400	423,75	5,94

Розв'язуючи одержане регресійне рівняння на мінімум функції відгуку, оскільки бажаним було досягнути якомога найменшого значення ХСК, одержуємо

оптимальні межі проведення процесу окиснення домішок органічних сполук у стічних водах. Встановлено область екстремуму цільової функції, яку зображено на рисунках 5.1-5.2.

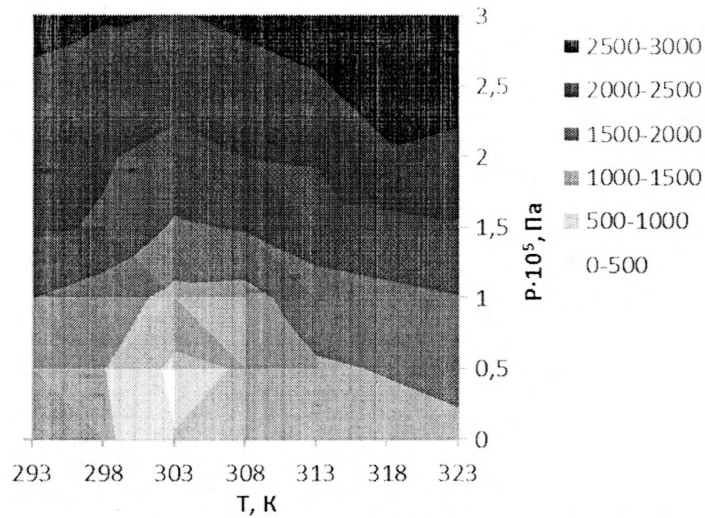


Рис. 5.1. Розподіл оптимального значення ХСК стічних вод від температури та тиску процесу кавітаційного окиснення органічних сполук при частоті 22 кГц

На рис. 5.1 зображена поверхня в межах умов проведення кавітаційного окиснення (температура 293-313 К, тиск $0,5-3 \cdot 10^5$ Па).

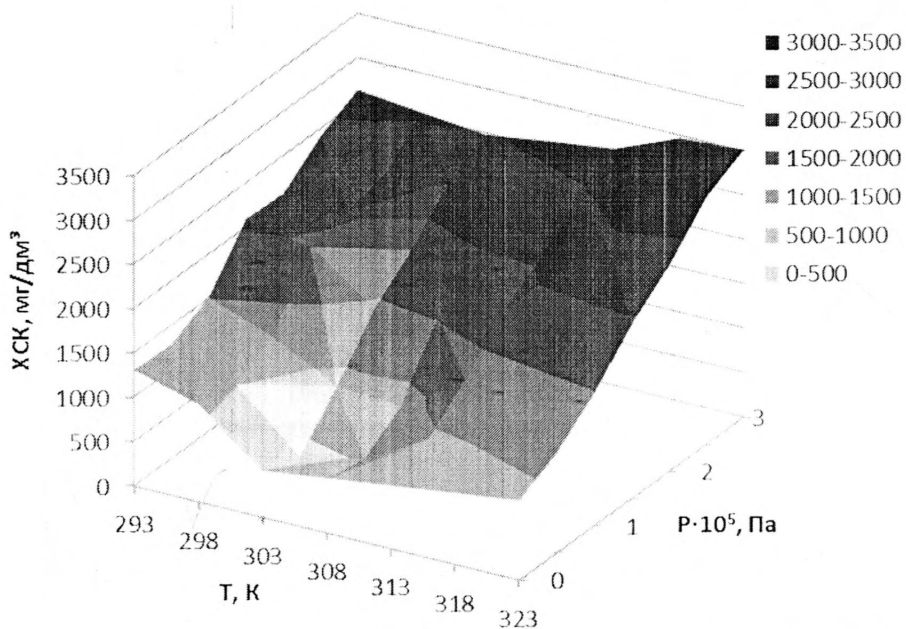


Рис. 5.2. Тривимірна діаграма розподілу оптимального значення ХСК стічних вод від температури та тиску процесу кавітаційного окиснення органічних сполук

Оптимальні умови протікання процесу окиснення домішок органічних сполук знаходяться в площині температури 302-306,5 К і тиску $0,1-0,62 \cdot 10^5$ Па, де досягається значення ХСК менше 500 мг/дм^3 (рис. 5.2).

5.1.2. Математичне моделювання процесу кавітаційного знезараження стічних вод пивзаводу.

У досліджених нами стоках крім органічної складової була наявна і мікробіологічна. Дія вище згаданих чинників (температури і тиску) при частоті 22 кГц в атмосфері азоту призводить до зміни ХСК та МЧ. Тому по аналогії було зроблено планування експерименту і в якості параметрів оптимізації вибрано температуру (Т), тиск (Р), вміст органічних сполук (ХСК), а кількість МО прийнято за функцію відгуку.

Рівні зміни факторів для проведення планування кавітаційного очищення стічних вод представлені в табл. 5.3, аналогічно як і для ХСК (табл. 5.1) одержано вісім можливих комбінацій рівнів для трьох факторів.

Таблиця 5.3

План-матриця ПФЕ типу 2^3

Рівні факторів та інтервали варіювання	X_1 (Т, К)	X_2 ($P \cdot 10^5$, Па)	X_3 (ХСК, мг/дм ³)
Нульовий рівень ($X_i = 0$)	303	2	1000
Інтервал варіювання (Δx_i)	10	1	500
Нижній рівень ($X_i = -1$)	293	1	500
Верхній рівень ($X_i = +1$)	313	3	1500

За результатами дослідів з врахуванням значущих коефіцієнтів регресії одержано нелінійне рівняння регресії:

$$Y = 3312,5 - 712,5 \cdot X_1 + 987,5 \cdot X_2 + 2262,5 \cdot X_3 + 12,5 \cdot X_1 \cdot X_2 - 362,5 \cdot X_1 \cdot X_3 + 937,5 \cdot X_2 \cdot X_3.$$

Після розкодування змінних та зведення подібних членів одержано наступне регресійне рівняння, що описує математичну модель зміни МЧ (КУО/см³):

$$MЧ = 941,25 - 1,25 \cdot T - 1266,25 \cdot P + 22,7425 \cdot M \cdot Ч + 1,25 \cdot T \cdot P - 0,0725 \cdot T \cdot ХСК + 1,875 \cdot P \cdot ХСК,$$

Оскільки ($F_{розрах.} = 1,09$) \leq ($F_{табл. f1, f2}^{0,05} = 6,39$) робимо висновок, що рівняння регресії адекватне експериментальним даним і може бути математичною моделлю досліджуваної залежності зміни МЧ від температури і тиску процесу та ХСК.

В таблиці 5.4 представлені серії дослідів згідно матриці планування ПФЕ і обчислені відхилення експериментальних даних від розрахованих.

Таблиця 5.4

Розширена матриця планування ПФЕ типу 2^3 процесу кавітаційного знезараження стічних вод

№ п/п	Фактори			МЧ, КУО/см ³		Відхил.,%
	T, K	P · 10 ⁵ , Па	ХСК, мг/дм ³	Експер.	Розрах.	
1	293	1	1500	4500	4737,5	5,28
2	313	1	1500	2800	2562,5	8,48
3	293	3	1500	8800	8562,5	2,70
4	333	3	1500	6200	6437,5	3,83
5	293	1	500	1600	1481,75	7,42
6	313	1	500	400	340,625	14,84
7	293	3	500	1200	1318,75	9,9
8	333	3	500	1000	881,25	11,87

Розв'язуючи одержане регресійне рівняння на мінімум функції відгуку, оскільки бажаним було досягнути якомога найменшого значення МЧ, одержуємо оптимальні межі проведення процесу окиснення домішок органічних сполук у стічних водах. Встановлено область екстремуму цільової функції, зображену на рисунках 5.3-5.4.

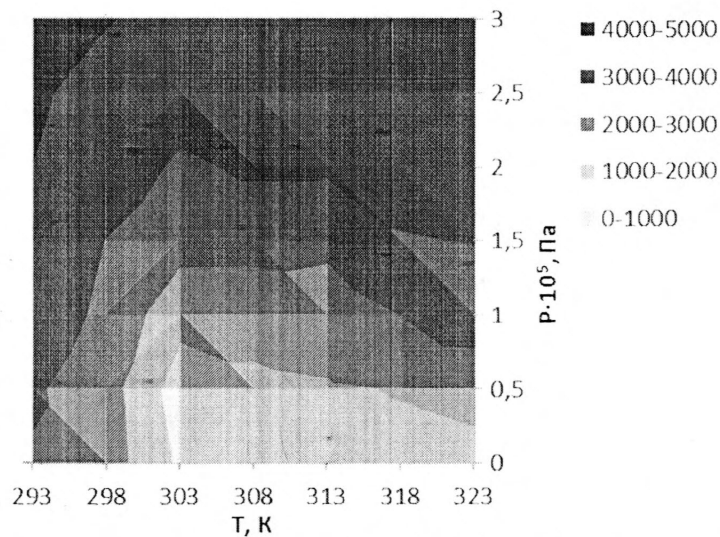


Рис. 5.3. Розподіл оптимального значення МЧ стічних вод від температури та тиску процесу кавітаційного окиснення органічних сполук

Як слідує з наведених рисунків 5.3 і 5.4, температура і тиск мають різний вплив на ступінь знезараження МО залежно від значень ХСК. На рисунку 5.3 зображена поверхня в межах умов проведення кавітаційного окиснення (температура 293-313К, тиск $0,5-3 \cdot 10^5$ Па).

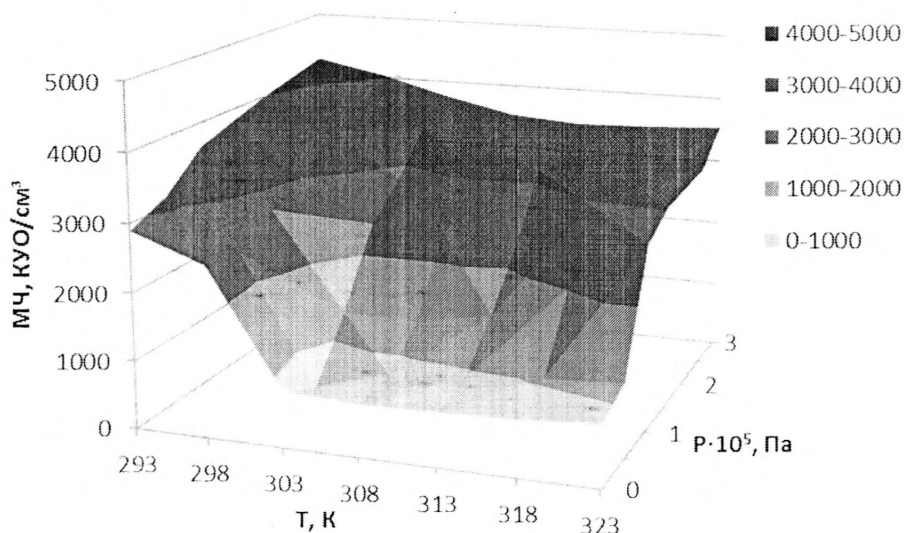


Рис. 5.4. Тривимірна діаграма розподілу оптимального значення МЧ стічних вод від температури та тиску процесу кавітаційного очищення стоків

З допомогою математичного моделювання процесу кавітаційного очищення стоків встановлено, що оптимальні умови протікання процесу окиснення домішок органічних сполук знаходяться в площині температури 301,2-313 К і тиску $0-0,7 \cdot 10^5$ Па, де досягається значення МЧ менше 1000 КУО/см³.

5.2. Визначення оптимальних параметрів процесу очищення стоків пивоварної промисловості.

Вплив фізичних чинників має велике значення на проходження біологічних та хімічних процесів у водних середовищах. Чим сприятливіші умови, тим інтенсивніше розвиваються МО, і навпаки. Температура – один із головних чинників, який визначає життєдіяльність МО, інтенсивність їх розвитку та можливість існування. Кожен тип мікроорганізмів має свою оптимальну температуру, при якій краще відбувається розмноження. Відповідне підвищення або пониження температури веде до уповільнення цього процесу [180, 199].

Важливе значення для життєдіяльності МО також має тиск навколишнього середовища. Атмосферний тиск істотно не впливає на мікробну клітину. Помірний тиск в основному пригнічує ріст і розмноження МО. А дуже високий гідростатичний тиск (вище $5 \cdot 10^7$ Па) може зупинити ріст МО. Коли тиск в оточуючому середовищі вищий, ніж в середині клітини, то в такому випадку буде відбуватися явище плазмолізу (стиснення вмісту (протопласта) живої клітини з наступним його відпаруванням від оболонки), оскільки поруниться нормальний обмін речовин між клітиною і зовнішнім середовищем, і виникає обезводнення клітини, тобто вода виходить назовні з клітини і протопласт стискається.

Для підвищення інактивації різної контамінаційної мікрофори УЗ часто використовується в поєднанні з тиском (маносоноліз) або температурою (термосоноліз), а також спільно з тиском і температурою (манотермосоноліз) [139, 155, 158, 159, 231]. При аналізі літературних джерел, встановлено, що інактивація дріжджів [232], бактеріальних вегетативних і спорогенних клітин [155, 233] збільшується при озвучуванні із зростанням гідростатичного тиску середовища від 0 до $(2-3) \cdot 10^5$ Па.

Відомо [161], що підвищення температури в процесах окиснення приводить до збільшення сумарної швидкості реакції. Зростання тиску обумовлює зміну концентрації розчиненого кисню, в результаті чого сильно змінюються не тільки швидкість окиснення, а й склад утворених продуктів. Однак зміна температури і тиску впливає і на ефективність кавітації, з якою пов'язано хімічна дія УЗ. Тому при вивченні закономірностей кавітаційного очищення необхідно враховувати вплив цих факторів на протікання термічної і звукохімічної реакцій. Діапазон оптимальних температури і тиску сонохімічної обробки може бути знайдений за допомогою практичної оптимізації процесу.

5.2.1. Визначення закономірностей впливу температури на очищення стоків пивоварні.

Для встановлення оптимальної температури проведення кавітаційного очищення стоків пивоварного виробництва досліди проводили в діапазоні

температур 293-323 К в атмосфері азоту, який проявив найвищу ефективність на процес очищення, що було встановлено в попередньому розділі 4.1.

Згідно з даними дослідження при озвученні стоків після перших 30 хв. із підвищенням температури спостерігали значне зменшення кількості мікробних клітин в 14,34; 23,77; 10,35 та 34,49 разів відповідно для температур 298, 303, 313 та 323 К, незважаючи на різне вихідне значення МЧ при цих температурах (6795000; 5064000; 9440000; 9760000 КУО/см³). Очевидно зростання бактерицидної дії УЗ із зростанням температури підвищує ефективність кавітаційного процесу внаслідок зростання швидкості випаровування рідини і її парціального тиску всередині кавітаційної порожнини, що полегшує стадію її росту [6]. Подальше підвищення температури, хоча і полегшує стадію утворення та зростання кавітаційних бульбашок, але внаслідок різкого зростання парціального тиску рідини всередині кавітаційної порожнини утруднює стадію їх сплескування, що знижує ефективність кавітації [161]. Тому інактивація МО при підвищенні температури до 323 К вже здійснюється в основному за рахунок термічної деструкції бактеріальних клітин.

Аналіз даних (табл. 5.5) свідчить, що підвищення температури з 293 до 323 К приводить до зростання ступеня знезараження на 1,01%. Тенденція до зменшення чисельності МО протягом тривалості процесу спостерігалася при всіх досліджуваних температурах.

Таблиця 5.5

Залежність ступенів знезараження МО стічних вод пивоварні від температури в кавітаційних умовах при барботуванні азоту

№ п/п	Температура, К	Ступінь знезараження, %			
		1800 с	3600 с	5400 с	7200 с
1	293	90,08	96,38	98,18	98,89
2	303	95,79	98,29	98,48	99,57
3	313	90,34	93,51	98,83	99,65
4	323	97,10	99,34	99,74	99,90

Із графічних залежностей, представлених на рисунку 5.5, слідус, що із збільшенням температури також і підвищується ефективність очищення від

органічних забруднень. Значення ХСК зменшується з підвищенням температури з 298 до 323 К в 2,64 та 6,37 разів відповідно, при вихідних значеннях $X_{СК_{поч}}^{298} = 2112 \text{ мг/дм}^3$ та $X_{СК_{поч}}^{323} = 1936 \text{ мг/дм}^3$.

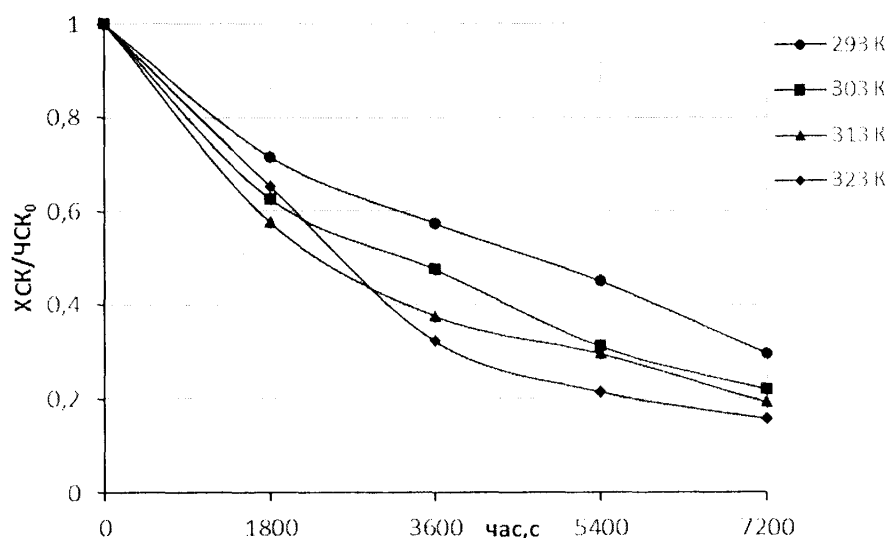


Рис. 5.5. Звукохімічна залежність $X_{СК}/X_{СК_0}$ стоків пивоварні «Кумпель» від часу в атмосфері азоту при різних температурах

Аналіз отриманих даних (табл. 5.6) свідчить про те, що з ростом температури збільшується ефективна константа швидкості відмирання МО в 1,48 разів, та деструкції органічних речовин — в 1,77 разів.

Таблиця 5.6

Залежність ефективної константи швидкості відмирання МО та окиснення органічних складових стоків пивоварні від температури в умовах кавітації

№ п/п	Температура, К	$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	
		МЧ	ХСК
1	293	7,40	1,61
2	303	8,45	2,13
3	313	8,11	2,36
4	323	10,95	2,72

Щоб встановити оптимальну температуру очищення пивоварних стоків проводилися дослідження як в атмосфері самого азоту, так і в кавітаційних умовах в атмосфері лише азоту (рис. 5.6).

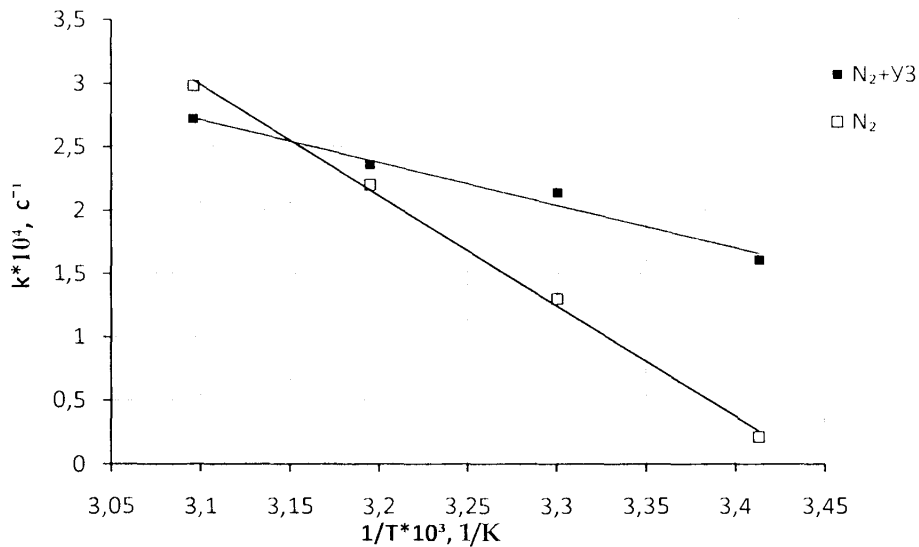


Рис. 5.6. Залежність ефективного коефіцієнта швидкості окиснення органічних речовин пивоварних стоків від температури при різних умовах експерименту

Результати експериментальних досліджень (рис 5.6) підтверджують, що із зростанням температури швидкість звукохімічного очищення спадас і підвищується швидкість термічного окиснення. Тому при температурі, що вище температури 317 К недоцільно проводити процес кавітаційного окиснення органічних домішок, оскільки при підвищених температурах відбувається вже термічна деструкція органічних речовин, а не внаслідок кавітаційних явищ. Тому, оптимальною температурою протікання звукохімічного очищення, згідно експериментальних досліджень обрано $T=303$ К.

5.2.2. Дослідження впливу тиску на очищення стічних вод пивоварні.

Після встановлення оптимальної температури процесу кавітаційного очищення пивоварних стоків важливо було дослідити закономірності впливу тиску на швидкість даного процесу. Тому, було проведено серію дослідів в діапазоні надлишкового тиску $0,5-3 \cdot 10^5$ Па при оптимальній температурі 303 К.

Аналіз результатів досліджень (рис. 5.7) свідчить про те, що з підвищенням тиску від $0,5 \cdot 10^5$ Па до $3 \cdot 10^5$ Па спостерігалася пониження знезаражуючого ефекту. При $P=3 \cdot 10^5$ Па чисельність МО зменшилася до 448000 КУО/см³ ($MЧ_{\text{поч.}}^3=6080000$ КУО/см³), порівняно з 200 КУО/см³ при $P=0,5 \cdot 10^5$ Па ($MЧ_{\text{поч.}}^{0.5}=1083000$ КУО/см³).

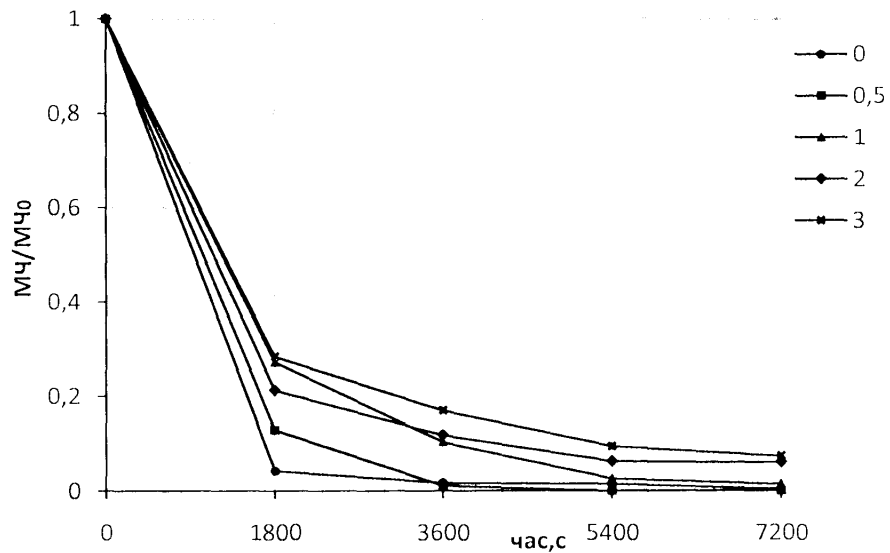


Рис. 5.7. Звукохімічна залежність $MЧ/MЧ_0$ стоків пивоварні «Кумпель» від часу при $T=303K$ та різному надлишковому тиску в атмосфері азоту

Розраховані ступені знезараження МО зображені на рисунку 5.8 підтверджують вище отримані результати. Ступінь знезараження в діапазоні тисків $0,5-3 \cdot 10^5$ Па зменшився на 7,35 %.

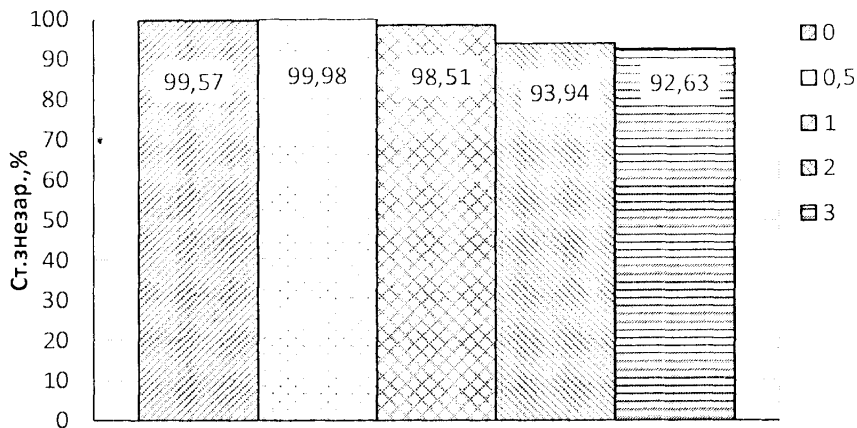


Рис. 5.8. Залежність ступеня знезараження стоків пивоварні при $T=303 K$ та різному надлишковому тиску в атмосфері азоту після двогодинного озучення

Аналізуючи отримані результати експериментів (рис. 5.9), відзначимо, що в УЗ полі зменшення ХСК настає у всіх випадках, проте в залежності від тиску в системі досягається різного ефекту. Так, при $0,5 \cdot 10^5$ Па досягається найвищої ефективності процесу, ХСК протягом двогодинного озучення зменшується в 6,33 рази досягаючи $XCK_{кін}^{0,5}=288$ мг/дм³, а при тиску $3 \cdot 10^5$ Па найнижчої – в 2,09 разів ($XCK_{кін}^3=928$ мг/дм³).

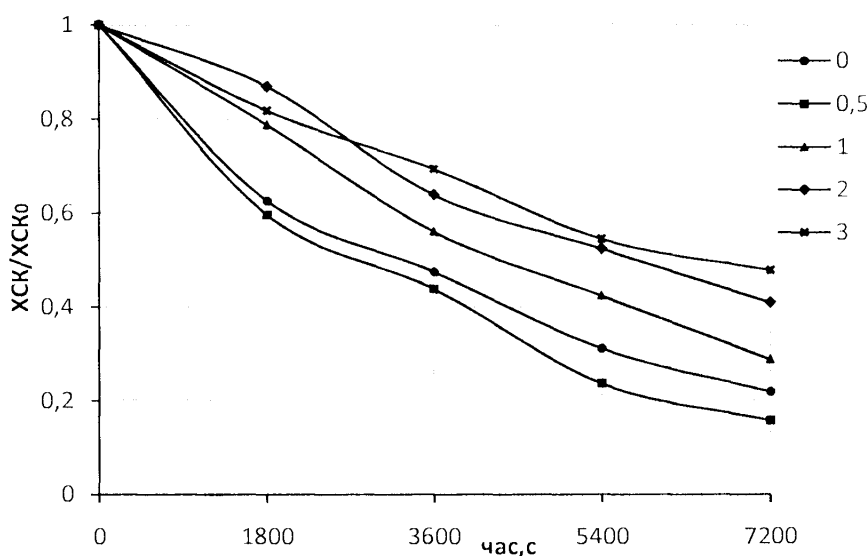


Рис. 5.9 Звукохімічна залежність $XСК/XСК_0$ стоків пивоварні «Кумпель» від часу при $T=303\text{ K}$ та різному надлишковому тиску при барботуванні азоту

Як свідчать одержані дані (табл. 5.7), залежність швидкості звукохімічної реакції від тиску має чітко виражений максимум, положення якого визначається ефективністю заплескування кавітаційних бульбашок, що залежить від фізичних параметрів рідини (в'язкості, пружності парів рідини тощо).

Таблиця 5.7

Залежність ефективної константи швидкості знезараження та окиснення органічних речовин стоків пивоварні в атмосфері азоту від тиску в умовах кавітації

№ п/п	$P \cdot 10^5$ (надл.), Па	$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	
		МЧ	XСК
1	0.	8,45	2,13
2	0,5	12,68	2,57
3	1	6,21	1,66
4	2	4,69	1,21
5	3	4,13	1,05

Представивши отримані дані (табл. 5.7) у вигляді графічної залежності на рисунку 5.10, встановлено, що зміна ефективних констант швидкості знезараження і деструкції органічних речовин при збільшенні тиску, мають однакову закономірність.

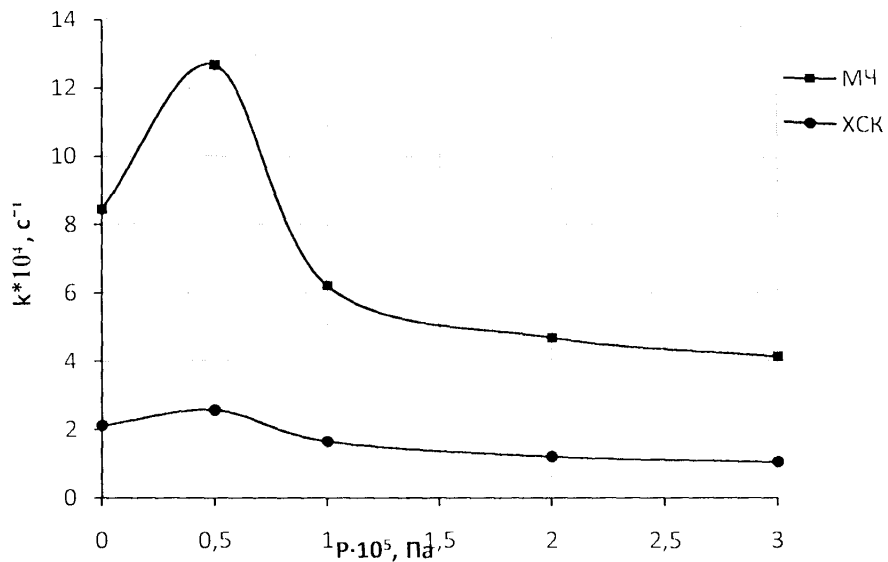


Рис. 5.10. Залежність ефективної константи швидкості знезараження та окиснення органічних речовин пивоварних стоків в атмосфері азоту від тиску

Характер кривих зміни швидкості процесу при підвищенні тиску вказує на наявність двох етапів. При збільшенні тиску на $0,5 \cdot 10^5$ Па швидкість процесу різко зростає, ефективна константа швидкості знезараження стоків збільшується в 1,5 раз, а деструкції органічних речовин – в 1,21 раз. Підвищення ефективності кавітаційного очищення, ймовірно, зумовлено зменшенням часу заплескування кавітаційної бульбашки внаслідок підвищення тиску в системі. На другому етапі спостерігаються різке зменшення швидкості процесу в обох випадках. Це дозволяє зробити припущення, що на цьому етапі збільшення тиску (на $1 \cdot 10^5$ Па) призводить до різкого зростання порогу кавітації, що, ймовірно, є наслідком зменшення радіусів кавітаційних бульбашок [11]. Порівнюючи одержані результати, встановлено, що оптимальним тиском проведення процесу кавітаційного очищення пивоварних стоків при температурі 303 К є надлишковий тиск $0,5 \cdot 10^5$ Па.

5.3. Оптимізація процесу очищення стоків молочної промисловості в ультразвуковому полі.

Всі фізико-хімічні процеси, що забезпечують функціональну активність клітини, а також стан її макромолекул, в більшій чи меншій мірі залежать від температури. При високій температурі білки, нуклеїнові кислоти та інші компоненти клітини можуть незворотно інактивуватися, що призводить до загибелі

клітини. При дуже низькій температурі також порушуються процеси біосинтезу, обмежуючи розвиток МО.

Збудниками гомоферментативного молочнокислого бродіння є бактерії, різні за формою (кулясті і паличкоподібні) і властивостями (мезофільні і термофільні). Наприклад, мезофільні молочнокислі бактерії мають оптимальну температуру росту 25-35°C, а термофільні – 40-45 °C. Окремі молочнокислі бактерії холодостійкі і можуть розвиватися при температурі 5 °C і нижче. При нагріванні до 60-80 °C вони гинуть протягом 10-30 хв., проте є і термостійкі бактерії, які не гинуть при нагріванні до 85 °C впродовж декількох хвилин [234]. Молочнокислі бактерії роду *Lactobacillus* є прикладом факультативних термофілів, які мають температурний максимум 50-65 °C і мінімум менше 20°C, оптимум припадає на область температур, близьких до верхньої межі температур [199].

Аналіз літературних даних підтверджує ефективність впливу УЗ на інактивацію МО при підвищених температурах. Поєднання УЗ (20 кГц і 150 Вт) і температури (70-95°C) є значно ефективнішим при знезараженні бактерій *Bacillus subtilis* (99,9 %) в молоці ніж їх одноосібне застосування [153]. У роботі [235] встановлено, що спільне використання УЗ і температури при обробці молочних продуктів сприяли деструкції *Lactobacillus delbrueckii*. УЗ обробка *Salmonella typhimurium* в знежиреному молоці показала [236], що інактивація патогенних МО відбувалася більше, ніж на 10² крапе, коли озвучення здійснювали при 40 °C. Поєднання температури і УЗ [237] є також більш ефективним, ніж самостійна термообробка для інактивації психротропних (розмножується при температурі 5-45 °C) *Pseudomonas fluorescens*, а також деструкції позаклітинних токсинів (протеази, лінази), які виробляються ними, і в подальшому можуть знижувати якість і термін придатності обробленого молока. При термосонолізі ферментів (лужної фосфатази, γ -глутамілтранспептидази, лактопероксидази), сироваткових білків (α -лактальбуміну і β -лактоглобуліну), казеїну, і жирів в молоці було виявлено синергічний ефект при поєднанні УЗ і температури, в той час як сам УЗ практично не здійснював ніякого впливу на деструкцію цих складових молока [221].

Комплексний аналіз впливу температури і тиску в кавітаційному полі на кінетику процесів окиснення органічних речовин, а також експериментальні і теоретичні дослідження процесів інактивації МО та їхнє узагальнення дадуть змогу науково обґрунтувати вибір технологічних параметрів процесу та на основі отриманих залежностей розрахувати основні конструктивні розміри кавітаційних апаратів, що забезпечить високу продуктивність обладнання і зменшить його вартість.

5.3.1. Дослідження впливу температури на очищення стоків молокозаводу.

З метою визначення впливу температури на пвидкість кавітаційного очищення досліджували процеси знезараження МО і окиснення органічних складових стоків молокозаводу в інтервалі температур 293-323 К в атмосфері азоту.

Як свідчать одержані дані, представлені у таблиці 5.8, збільшення температури веде до значного відмирання МО – ступінь знезараження після 30 хв. становить вище 91% у досліджуваному діапазоні температур.

Таблиця 5.8

Залежність ступенів знезараження МО стічних вод молокозаводу від температури в кавітаційних умовах при барботуванні азоту

Температура, К	Ступінь знезараження від тривалості обробки, %			
	1800 с	3600 с	5400 с	7200 с
293	93,25	95,11	98,49	99,05
303	91,23	92,60	96,93	99,15
313	93,28	97,90	98,95	99,29
323	91,53	98,56	98,90	99,84

Після двогодинного озвучення стоків і підвищенні температури від 293 до 323К ступінь знезараження підвищився з 99,05 % до 99,84 %. Ефективність кавітаційного знезараження зменшилася, а натомість термічного збільшилася. Як зазначалося вище, мезофільні молочнокислі бактерії не витримують такої підвищеної температури, а термофільні здатні виживати в даних умовах і проявляють певну стабільність при дещо вищій температурі. Природу термостійкості пояснюють низкою структурних і біохімічних особливостей цих бактерій [234]:

- ліпіди, що входять до складу клітинних мембран, містять насичені жирні кислоти. У зв'язку з цим вони мають більш високу температуру плавлення порівняно з ліпідами, що містять ненасичені жирні кислоти;

- у екстремально термофільних бактерій виявлено підвищений вміст гуаніну і цитозину в ДНК, що надає стабільність і підвищує температуру плавлення цих молекул;

- ферменти термофілів набагато стійкіші до нагрівання в порівнянні з відповідними білками мезофільних бактерій, часто така висока термостабільність досягається в результаті зміни первинної структури білкової молекули. При порівнянні лактатдегідрогенази мезофільних і термофільних бактерій виявлено збільшений вміст основних амінокислот аргініну і лізину в активному центрі лактатдегідрогенази у термофілів. Стійкість ферментів забезпечується також іонами Ca^{2+} , кофакторами та іншими агентами, які зв'язуються з ними.

Вихідне значення ХСК знаходилося в діапазоні 13760-10560 мг/дм³. Швидкість окиснення органічних речовин під дією УЗ зростає у всьому досліджуваному інтервалі температур (рис. 5.11). Проте підвищення температури до 303К не призвело до суттєвих змін, як і у випадку МЧ.

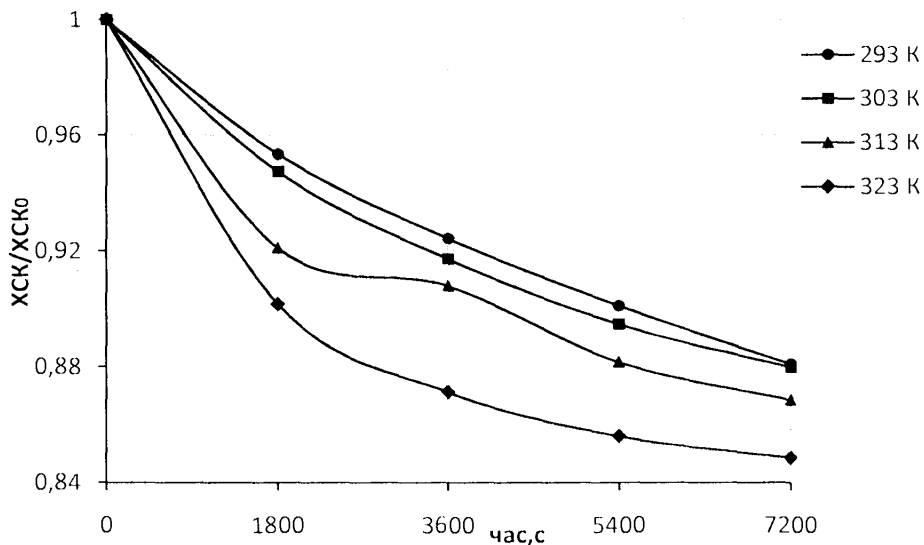


Рис. 5.11. Звукохімічна залежність $\text{ХСК}/\text{ХСК}_0$ стоків молокозаводу від часу в атмосфері азоту при різних температурах

З ростом температури до 323 К зростає швидкість окиснення в акустичних умовах при подачі азоту, що підтверджено значеннями ефективних констант

швидкостей окиснення органічних речовин у даних стоках (табл. 5.9). Збільшення швидкості очищення стоків при підвищенні температури до 323 К пов'язане із зростанням швидкості випаровування рідини, зменшенням її в'язкості. Це призводить до збільшення парціального тиску парів органічних речовин всередині кавітаційної порожнини і, таким чином, сприяє підвищенню ефективності кавітації і збільшенню швидкості процесу звукохімічного окиснення [161]. Швидкість даного процесу характеризується двома складовими – швидкістю кавітаційного і термічного очищення. При подальшому підвищенні температури умови зародження кавітаційних бульбашок також полегшуються, проте ефективність їх занлескування падає, що і призводить до зниження швидкості кавітаційного окиснення, проте підвищення швидкості термічної деструкції речовин.

Як свідчать результати проведених досліджень (табл. 5.9), при збільшенні температури від 293 до 303 К зменшується ефективна константа швидкості знезараження, а при подальшому її зростанні до 323 К – збільшується. З цього слідує, що підвищення температури процесу сприяє зростанню ефективності знезараження стоків внаслідок термічної деструкції бактеріальних клітин і зменшенню кавітаційного впливу.

Таблиця 5.9

Залежність ефективної константи швидкості відмирання МО та окиснення органічних складових стоків молокозаводу від температури в умовах кавітації

№ п/п	Температура, К	МЧ, $k \cdot 10^{-1}, c^{-1}$	ХСК, $k \cdot 10^5, c^{-1}$
1	293	7,39	2,01
2	303	6,88	2,10
3	313	8,12	2,26
4	323	9,28	2,58

Проведеними розрахунками встановлено, що в діапазоні температур 293-323 К із підвищенням температури швидкість термічного процесу розкладання органічних речовин зростає в 5,37 разів, порівняно із звукохімічним – в 1,28 разів.

З рисунку 5.12 також слідує, що з підвищенням температури швидкість термічної деструкції перевищує швидкість звукохімічної.

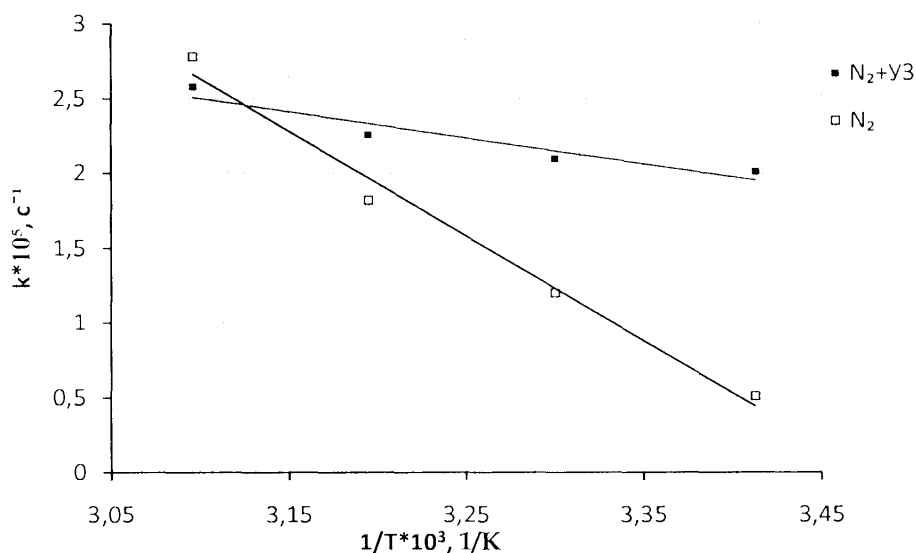


Рис. 5.12. Залежність ефективної константи швидкості окиснення органічних речовин стоків молокозаводу в атмосфері азоту від температури

Тому за температур, що вище температури 319 К, нецільово проводити процес кавітаційного окиснення органічних домішок, оскільки при підвищених температурах відбувається вже термічна деструкція органічних речовин, а не внаслідок кавітаційних явищ. Та й при підвищенні температури розчинність газів різко зменшується. Тому, оптимальною температурою проведення процесу кавітаційного очищення стоків молокозаводу було обрано $T=313$ К.

5.3.2. Визначення закономірностей впливу тиску на очищення стічних вод молокозаводу.

Після дослідження оптимальної температури кавітаційного очищення важливо було дослідити як впливає тиск на проведення процесу. Тому було проведено серію дослідів, в яких змінним параметром був тиск в діапазоні $0,5-3 \cdot 10^5$ Па (надл.) при температурі 313 К. З наведених експериментальних залежностей (рис. 5.13) слідус, що із збільшенням тиску ступінь знезараження стоків зменшується. При підвищенні тиску в системі з $0,5$ до $3 \cdot 10^5$ Па чисельність МО в кінцевому результаті зменшується до 300 КУО/см³ при $MЧ_{\text{поч}}^{0,5}=138000$ КУО/см³ і 21300 при $MЧ_{\text{поч}}^3=210000$ КУО/см³.

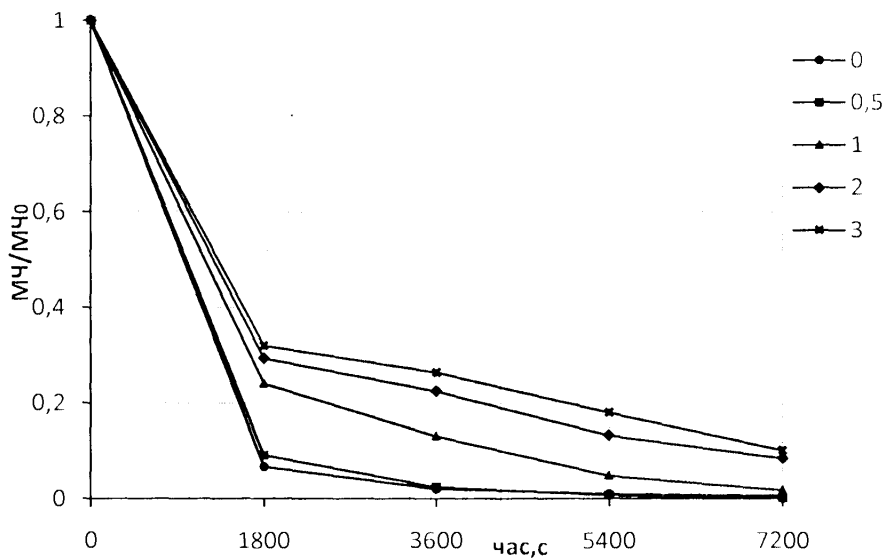


Рис. 5.13. Звукохімічна залежність $MЧ/MЧ_0$ стоків молокозаводу від часу при $T=313K$ та різному надлишковому тиску в атмосфері азоту

Проведеними дослідженнями (рис. 5.14) підтверджено, що збільшення тиску з $0,5$ до $3 \cdot 10^5$ Па не сприяє підвищенню ступеня очищення стоків. Встановлено, що при озвученні стоків при підвищеному тиску $0,5 \cdot 10^5$ Па швидкість деструкції органічних речовин збільшилася, при цьому ХСК зменшилося на 2400 мг/дм³ ($XСК_{пюч}^{0.5}=14400$ мг/дм³). А у разі збільшення тиску до $3 \cdot 10^5$ Па, ХСК зменшилося тільки на 400 мг/дм³ при $XСК_{пюч}^3=11600$ мг/дм³.

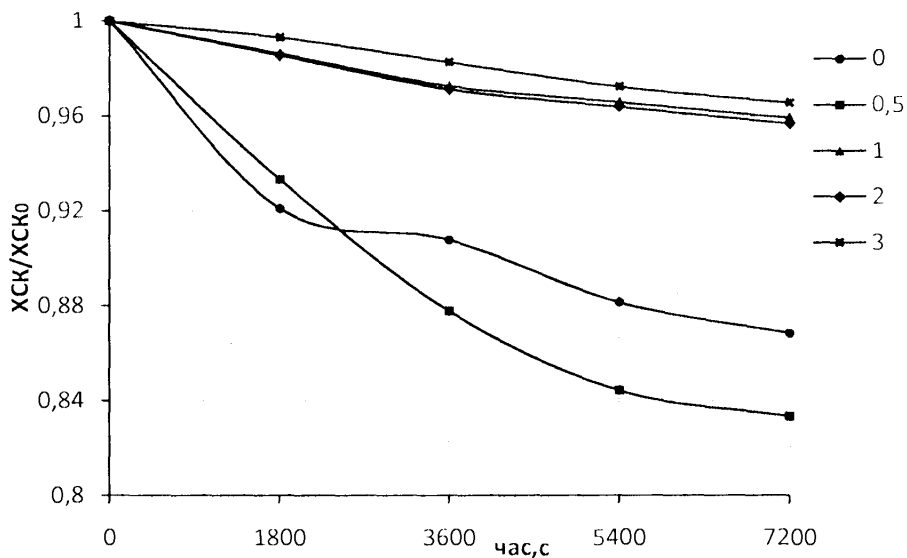


Рис. 5.14. Звукохімічна залежність $ХСК/ХСК_0$ стоків молокозаводу від часу при $T=313K$ та різних надлишкових тисках в атмосфері азоту

Одержано (табл. 5.10) аналогічні екстремальні залежності ефективних констант швидкості знезараження і деструкції органічних речовин, які вказують, що

максимальний ступінь очищення стоків в УЗ полі при продуванні азоту спостерігався при тиску $0,5 \cdot 10^5$ Па.

Таблиця 5.10

Залежність ступеня знезараження та ефективних констант швидкостей знезараження та окиснення органічних речовин стоків в атмосфері азоту від тиску в кавітаційних умовах

№ п/п	P·10 ⁵ (надл.), Па	k·10 ⁴ , с ⁻¹		Ступінь знезараження, %
		МЧ	ХСК	
1	0	8,12	0,23	99,29
2	0,5	9,04	0,29	99,78
3	1	5,66	0,06	98,18
4	2	3,73	0,07	91,51
5	3	3,35	0,05	89,86

У разі ж подальшого його підвищення до $3 \cdot 10^5$ Па швидкість процесу різко зменшувалася. Це пояснюється зміною ефективності УЗ хвиль в залежності від зовнішнього тиску, зміною співвідношення часу заплескування бульбашки і періоду коливань. Значне підвищення тиску призводить до придушення кавітації, якщо різниця між звуковим тиском в негативній фазі і гідростатичним недостатня для розриву рідини [161].

З аналізу одержаних результатів (табл. 5.10) встановлено, що високий ступінь очищення стоків – 99,78 % був досягнутий за умов проведення процесу відповідно при $P=0,5 \cdot 10^5$ Па і $T=313$ К. А збільшення тиску до $3 \cdot 10^5$ Па призводить до зменшення ступеня знезараження на 9,92 %.

Отримані залежності дозволили встановити, що оптимальним умовами проведення процесу кавітаційного очищення стоків молокозаводу є температура 313К і надлишковий тиск $0,5 \cdot 10^5$ Па.

Висновки до розділу 5:

1. Запропоновано математичну модель зміни МЧ та ХСК для пивоварних стоків залежно від температури і тиску, що полегшить вибір оптимальних технологічних

параметрів процесу при промисловому впровадженні методу кавітаційного очищення.

2. У результаті досліджень закономірностей впливу температури та тиску на процес кавітаційного очищення пивоварних стоків, встановлено, що максимальна швидкість очищення досягається при надлишковому тиску $P=0,5 \cdot 10^5$ Па і температурі $T=303$ К. Ефективні константи швидкості знезараження і деструкції органічних речовин стоків при цих умовах становлять 12,68 і $2,57 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ відповідно.

3. Дослідженнями динаміки константи швидкості процесу звукохімічного очищення стоків молокозаводу залежно від температури встановлено, що поза діапазоном температури $T > 319$ К при атмосферному тиску внаслідок повного подавлення кавітаційних явищ окисний процес переходить в різновид термічного, що свідчить про недоцільність здійснення процесу вище цієї температури.

4. Експериментально підтверджено, що загальна залежність швидкості окиснення органічних речовин в полі УЗ хвиль залежно від тиску має максимум. Отже, оптимальними технологічними параметрами процесу кавітаційного очищення стоків молокозаводу є температура процесу $T=313$ К та надлишковий тиск $P=0,5 \cdot 10^5$ Па.

Основні результати досліджень, описані у 5 розділі дисертаційної роботи були покладені в основу для підготовки патенту [238] та висвітлені у публікації [239].

РОЗДІЛ 6

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ ВІБРОКАВІТАЦІЇ В ПРОЦЕСАХ ВОДООЧИЩЕННЯ

Розвиток нових методик досліджень процесу зробили проблемою використання енергії кавітації як гідродинамічної, так і акустичної природи більш актуальною і привабливою [240]. Проте, на заводі широкому промисловому використанню кавітації для очисних технологій нестат відсутність високопродуктивного кавітаційного устаткування, що забезпечувало б якісну обробку значних обсягів стоків. Незважаючи на задовільний технологічний результат і певні переваги, які забезпечує використання УЗ пристроїв, вони не знайшли поширення через складність, низьку продуктивність, малий коефіцієнт корисної дії і необхідність комплектації УЗ генераторами. Цих недоліків позбавлені гідродинамічні кавітаційні пристрої, в яких кавітація виникає внаслідок періодичної зміни тиску середовища – в гідродинамічних та роторних апаратах, або внаслідок різкої зміни геометрії течії середовища – в динамічних і статичних апаратах. В динамічних пристроях енергія, яка потрібна для оброблення середовища, підводиться кавітатором, що обертається. В статичних пристроях використовується лише енергія самого технологічного потоку, тому вони мають високу продуктивність, надійність, прості в монтажі і зручні в експлуатації [241]. Однак наявні гідродинамічні кавітаційні пристрої через незначну інтенсивність формованого в них кавітаційного поля не забезпечують належної якості обробки. Тому пошук нових, економічно більш ефективних і екологічно чистих методів очищення природних і стічних вод, що дозволяють повністю руйнувати токсичні органічні сполуки або переводити їх в нешкідливі речовини, відноситься до найбільш актуальних напрямків у вирішенні сучасних проблем екології гідросфери і технології водоочищення.

6.1. Класифікація та порівняльна характеристика кавітаційних пристроїв для оброблення рідких середовищ.

Одним з найважливіших напрямків зменшення питомих енерговитрат на виробництво продукції є використання сучасних кавітаційних апаратів для

інтенсифікації технологічних процесів. На підставі аналізу науково-технічної літератури розроблена класифікація кавітаційних пристроїв для обробки рідких середовищ (рис. 6.1). У зв'язку з тим, що оброблення в зазначених пристроях відбувається під дією кавітації, яка цілеспрямовано створюється в рідкому середовищі, в основу класифікації покладений спосіб її збурення. При такому підході всі відомі конструкції кавітаційних пристроїв для обробки середовищ розподіляються на чотири групи [242, 243].



Рис. 6.1. Класифікація кавітаційних пристроїв для оброблення рідких середовищ

В пристроях першого типу кавітація генерується гідродинамічним шляхом за рахунок різкої зміни геометрії течії. Внаслідок цього в потоці середовища виникає місцеве зниження тиску і розвивається гідродинамічна кавітація. Зміна геометрії течії досягається вибором форми проточної робочої камери пристрою або розміщенням в потоці тіл обтікання – кавітаторів. Енергія, яка необхідна для збурення кавітації, підводиться потоком рідини (статичні пристрої) або кавітатором, що обертається (динамічні пристрої). Вони відрізняються відносною простотою, надійністю, зручністю в користуванні, високою продуктивністю і широкими технологічними можливостями.

До другої групи належать пристрої, в яких кавітація генерується при періодичній зміні тиску рідини гідродинамічним шляхом. Пристрої цієї групи найбільш поширені в харчовій й переробній промисловостях. Вони конструктивно прості, але низькопродуктивні. Це серійні проточні пристрої – гідродинамічні випромінювачі проточного типу, а також роторного типу, роторно-пульсаційні апарати, роторні апарати з модуляцією потоку. Але таке обладнання має свої недоліки: неможливість регулювання характеристик кавітаційної зони і, отже, ефективності оброблення, труднощі під час регулювання частоти і амплітуди пульсацій за сталих витрат середовища, поступове зниження ефективності обробки при багаторазовій обробці. Це зв'язано з тим, що процес утворення кавітаційних каверн гальмується через сильну дегазацію рідини [244].

Третя група кавітаційних пристроїв об'єднує апарати, в яких кавітація виникає внаслідок пульсацій тиску від коливань акустичного випромінювача в УЗ спектрі частот. Пристрої цієї групи першими з кавітаційних апаратів почали використовуватись в харчовій промисловості. З серійних УЗ пристроїв найбільш поширеними є УЗ ванни (УЗВ), УЗ ванни високого тиску (УЗВТ). Недоліком зазначених пристроїв є низька продуктивність і необхідність використання складного і дорогого обладнання – УЗ генераторів.

До четвертої групи віднесені пристрої, які базуються на використанні так званого «ефекту Уткіна» – високовольтного розряду в рідині. Внаслідок електропробою в рідині, в зоні, яка оточує канал розряду, розвиваються високі імпульсні тиски, що генерують тональну кавітацію. Причому кавітація виступає в ролі допоміжного фактора при обробленні середовища. Пристрої цієї групи не знайшли поширення в промисловості та серійно не випускаються. З одного боку це обумовлюється їх низькою продуктивністю, значними енерговитратами, складністю додаткового обладнання і підвищеними вимогами до умов експлуатації, з другого – забрудненням середовища продуктами електроерозійного руйнування електродів.

Як показує аналіз науково-технічної інформації [243], кавітаційні пристрої, що застосовуються в харчовій і переробній промисловості, мають суттєві технологічні переваги в порівнянні з іншим обладнанням, призначеним для виконання однакових

з кавітаційними пристроями операцій. В промисловості ефективно експлуатуються гідродинамічні кавітаційні пристрої, найперспективнішими з яких є проточні пристрої статичного типу. Вони конструктивно прості і зручні у використанні, мають високу надійність і довговічність, що обумовлено відсутністю рухомих елементів, забезпечують багаторазову обробку. Крім того, витрати енергії при використанні таких пристроїв менші. Треба зауважити також, що пристрої гідродинамічного і гідроакустичного типів більш придатні для використання в безперервному виробництві, а УЗ – для малотоннажних періодичних виробництв.

Однак, аналіз літературних джерел засвідчив, що стандартного промислового обладнання, придатного для ефективної кавітаційної обробки значних обсягів виробничих стоків не існує. УЗ технології в промислових виробництвах використовуються рідко. Однією із найвагоміших причин, що обмежують промислове застосування очисних УЗ технологій, є притаманні їм доволі відчутні питомі енергозатрати. Проходження УЗ крізь рідину супроводжується значними втратами енергії акустичних хвиль, зумовленими розсіюванням УЗ на неоднорідностях середовища. Тому збурення кавітаційних явищ УЗ ефективно лише у незначних об'ємах рідини (як правило, до 500 см^3), енергозатрати на обробку одиниці об'єму рідини доволі суттєві ($5-10 \text{ Вт/см}^3$), що практично унеможливило в даний час промислове використання УЗ кавітації, обмежуючи сферу її застосування лабораторними дослідженнями [245]. Більше того, навіть наявні зразки дослідиного кавітаційного устаткування, створені у різноманітних науково-дослідних установах, за своїми параметрами та конструктивною будовою не відповідають тим вимогам, що висувуються у сьогоденні до якості та високого ступеня очищення та знезараження стічних вод. Тому, актуальною є розробка нових, перспективних як за капітальними, так і за експлуатаційними витратами кавітаційних пристроїв.

Більш перспективними, конкурентоспроможними і економічними є віброкавітаційні апарати [245, 246]. Вони легко вписуються в наявне технологічне обладнання і здійснюють процес очищення стічних вод у безперервному режимі. Віброкавітатор – це апарат примусового збурення кавітації в неперервному потоці рідини, де при заплескуванні кавітаційних бульбашок утворюються окиснювальні

радикали. Особливістю цих апаратів є те, що енергія, яка необхідна для виникнення кавітації, реалізується швидкісним потоком рідини. Комплексна дія потужних кавітаційних полів, які створюються при виникненні віброкавітації, впливає на фізико-хімічні процеси, що протікають в рідинах. Зокрема ці поля впливають на протікання гідрогазотермічних процесів, в тому числі на швидкість і ефективність водоочищення. При віброкавітаційній обробці у стічних водах виникають короткоживучі парогазові каверни. Швидкість їх заплескування дуже висока, і в мікрооколицях цих точок виникають екстремальні параметри – високі температури і тиски. Розрив суцільності потоку з утворенням парогазових бульбашок проходить в місцях неоднорідності середовища, а в якості неоднорідності можуть виступати самі спори грибків та бактерій, які при кавітаційному колапсі розміщуються в центрі заплескування, граючи при цьому роль своєрідної мішені. Таким чином, поблизу точки заплескування повністю руйнується мікрофлора.

Простота віброкавітаційної обробки, низькі капітальні затрати при її впровадженні, простота реалізації, низькі експлуатаційні витрати при використанні апаратів і безреагентність роблять цей метод одним з перспективних напрямків досліджень у сфері розробки екологічно безпечних технологій для інтенсифікації процесів очищення поверхневих та стічних вод.

6.2. Дослідження впливу віброкавітації на процес очищення природних та стічних вод.

Створення високоефективних методів знезараження стічних вод та руйнування наявних в них органічних сполук є одним із перспективних напрямів вирішення екологічних проблем. Використання вібраційних коливань у технологіях обумовлюється потребами підвищення інтенсивності, покращення якісних показників, можливістю реалізації технологічних процесів.

На основі теоретичних даних і експериментальних досліджень в області кавітації було створено спосіб віброрезонансної кавітаційної обробки рідин [247], який поєднує високу інтенсивність кавітаційного поля із значною продуктивністю обробки.

6.2.1. Дослідження ефективності впливу віброрезонансної кавітації на очищення поверхневих вод.

Для дослідження впливу віброкавітації на процес очищення поверхневих вод використовували лабораторну віброкавітаційну установку, схему і принцип роботи якої наведено у розділі 2. Її привід надає можливість змінювати частоту коливань збудувачів кавітації в рідині в межах від 10 до 400 Гц. Виникнення віброкавітації було досягнуто при наступних параметрах: частота мережі живлення 50 Гц, амплітуда коливань збудувачів 1,5 мм, об'єм робочої камери 1,5 дм³, тривалість процесу – дві години, при температурі 293 К і атмосферному тиску. Об'єктом дослідження було обрано воду з озера с. Глинна-Наварія, на якій досліджували вплив акустичної кавітації у 3 розділі. Для досліджень інтенсифікуючого впливу газу було обрано азот, як найефективніший газ при очищенні поверхневих вод в умовах кавітації (розділ 3), у поєднанні із його доступністю і низькою вартістю.

Для порівняння ефективності різних умов очисної обробки на рисунку 6.2 представлено експериментальні криві, що відповідають очищенню стоків при віброкавітаційній обробці без подачі азоту та при сумісній дії азоту і віброкавітації.

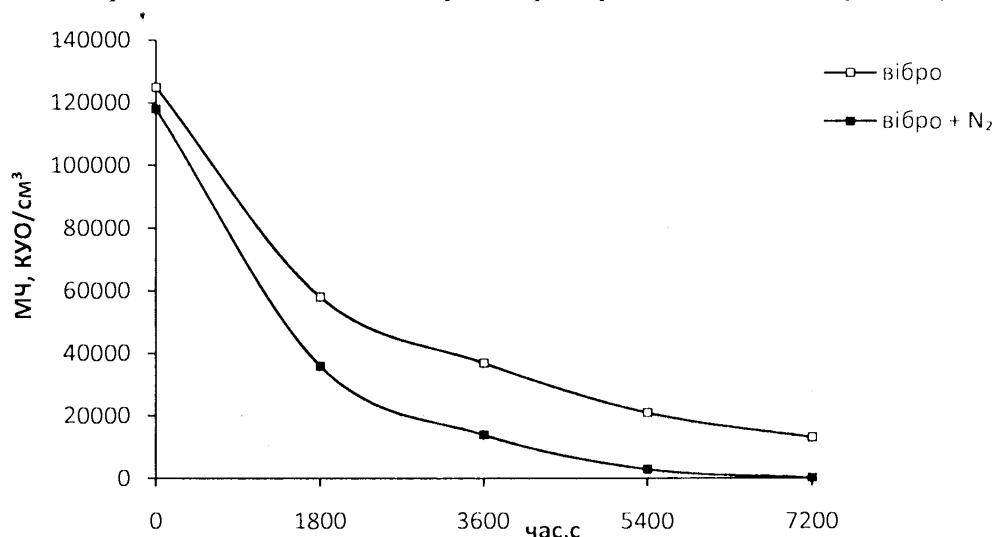


Рис. 6.2. Залежність зміни $МЧ/МЧ_0$ від часу віброкавітаційної обробки води з озера с. Глинна-Наварія

Результати проведених досліджень свідчать про збільшення очисного ефекту при барботуванні газу в системі. При спільній дії азоту з віброкавітацією кількість МО зменшилася до 300 КУО/см³ ($МЧ_{\text{оч}}=118000$ КУО/см³), що у 42,56 рази краще

порівняно з самостійним впливом віброкавітації – $MЧ_{кін}=13200$ КУО/см³ при $MЧ_{поч}=125000$ КУО/см³.

Утворені під час кавітаційної обробки активні гідроксильні радикали потрапляючи в ліпідний шар мембран клітин ініціюють реакції ланцюгового окиснення ліпідів, які провокують руйнування мембран і порушення їх функцій. А під час впливу на SH-групи, гістидінові та інші амінокислотні залишки білків, спричиняють їх денатурацію та інактивують ферменти. В нуклеїнових кислотах ОН-радикали руйнують вуглеводневі зв'язки між нуклеотидами і розривають ланцюги ДНК та РНК, в результаті чого клітини гинуть [248].

Високого очисного ефекту (рис 6.3) було досягнуто і при очищенні від органічних речовин у віброкавітаційних умовах в присутності азоту. Кінцеве значення ХСК становило 80 мг/дм³ ($ХСК_{поч}=1680$ мг/дм³), що у 3,91 раз нижче порівняно із віброкавітаційною обробкою без барботування газу, при якій $ХСК_{кін}$ становило 300 мг/дм³ при $ХСК_{поч}=1720$ мг/дм³.

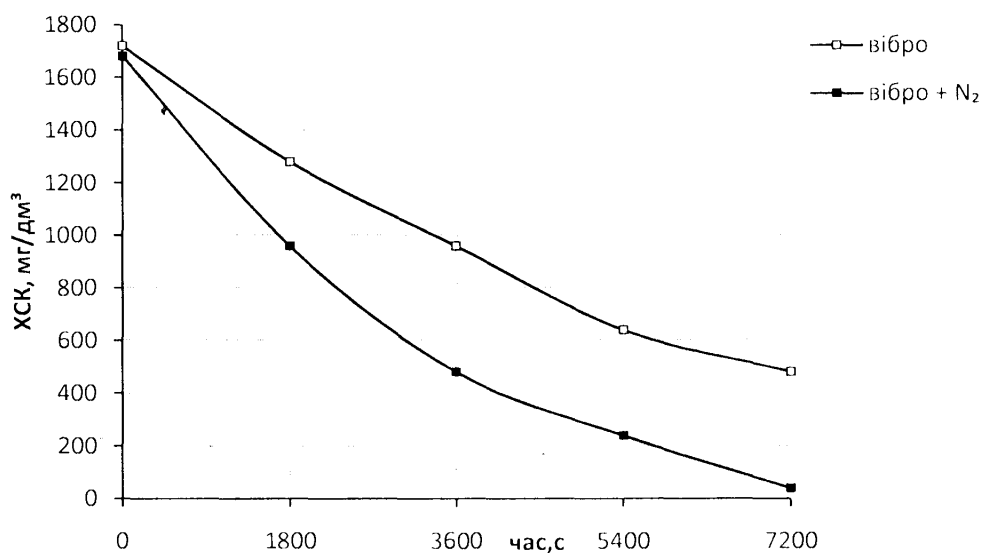


Рис. 6.3. Залежність зміни $ХСК/ХСК_0$ від часу віброкавітаційної обробки води

Відповідно до результатів досліджень (табл. 6.1) застосування газу у віброкавітаційних умовах дозволило підвищити ступінь знезараження на 10,31%. При цьому ефективна константа швидкості знезараження зросла у 2,3 рази. Введення азоту у віброкавітаційну зону дозволило збільшити і ступінь окиснення на 14,14 %, а значення ефективної константа швидкості окиснення зросло у 2,04 рази.

Таблиця 6.1

Зведена таблиця ступенів очищення і ефективних констант швидкостей відмирання МО та окиснення органічних речовин води у віброкавітаційних умовах

Умови процесу	$k \cdot 10^4, c^{-1}$		Ступінь очищення, %	
	МЧ	ХСК	МЧ	ХСК
вібро/ N_2	7,48	4,37	99,75	95,24
вібро	3,25	2,14	89,44	81,40

Отже, проведеними дослідженнями встановлено, що віброкавітаційна обробка є ефективним способом для очищення поверхневих вод, а барботування газу завдяки утворенню зародків кавітації інтенсифікує даний процес.

6.2.2. Інтенсифікація процесу очищення стічних вод методом віброрезонансної кавітаційної обробки.

Дослідження впливу віброрезонансної кавітаційної обробки на показники якості очищення стічних вод проводили на стоках пивоварні «Кумпель» і молокозаводу ТОВ «Кременецьке молоко», на яких було досліджено вплив акустичної кавітації у розділі 4. Для порівняння ефективності різних умов очисної дії досліди проводили при віброкавітаційній обробці без подачі азоту та при сумісній дії азоту і віброкавітації. Перевагу азоту із поміж інших різновидів газів було надано із міркувань найефективнішої його знезаражувальної дії як на стічні води пивоварні, так і молокозаводу (розділ 4).

По мірі наростання тривалості обробки пивоварних стоків рівень МЧ пропорційно знижується (табл. 6.2).

Таблиця 6.2

Кількість МО, присутніх в стічних вод пивоварні «Кумпель», залежно від тривалості віброкавітаційної обробки

Умови процесу	МЧ від тривалості обробки, КУО/см ³				
	0 с	1800 с	3600 с	5400 с	7200 с
вібро/ N_2	2648000	424000	137000	44000	6700
вібро	2580000	780000	347000	194000	82000

Після двогодинної обробки для осібного віброкавітаційного впливу МЧ сягнуло 82000 КУО/см^3 ($\text{МЧ}_{\text{поч}}=2580000 \text{ КУО/см}^3$), для сумісної дії віброкавітації та азоту – 6700 КУО/см^3 ($\text{МЧ}_{\text{поч}}=2648000 \text{ КУО/см}^3$). Тобто подача газу в систему сприяє зростанню знезаражуючого ефекту в 12,56 раз.

Дослідження, проведені на експериментальній установці, показали (рис. 6.4), що після віброкавітаційної обробки стічних вод пивзаводу в присутності азоту ХСК знизилося в 36 раз ($\text{ХСК}_{\text{поч}}=2880 \text{ мг/дм}^3$), і в кінці процесу становило 80 мг/дм^3 , що у 7,3 рази нижче порівняно із віброкавітаційною обробкою без застосування газу – 560 мг/дм^3 ($\text{ХСК}_{\text{поч}}=2760 \text{ мг/дм}^3$). Як показують результати досліджень, використання методу віброкавітаційної деструкції органічних речовин можна здійснювати і при меншій тривалості процесу, оскільки ХСК, навіть, після 90 хв. обробки пивоварних стоків становило 240 мг/дм^3 , що відповідає нормам скидання стоків у каналізаційну мережу. Барботування газу при віброкавітаційній обробці підвищує ефективність очищення пивоварних стоків від органічних речовин на 17,51 % порівняно із самостійним застосуванням віброкавітації.

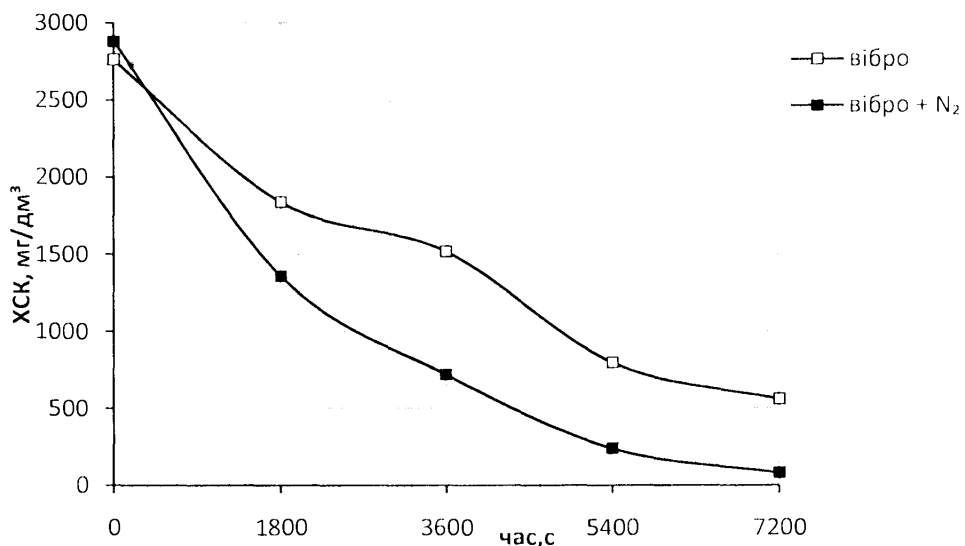


Рис. 6.4. Залежність зміни $\text{ХСК}/\text{ХСК}_0$ від часу віброкавітаційної обробки пивоварних стоків

Таким чином, експериментальні дослідження показали доцільність використання віброкавітаційного впливу з метою очищення стічних вод пивзаводу від хімічних та біологічних забруднень.

Вплив барботування азоту та сумісної дії азоту і віброкавітації на біологічне знезараження стоків молокозаводу відображено у таблиці 6.3. Після 30 хв. віброкавітаційної обробки МЧ зменшилося в 4,17 раз, а після двогодинної обробки – в 31,14 ($MЧ_{поч}=2,5 \cdot 10^5$ КУО/см³). Значно ефективнішою для біологічного знезараження є сумісна дія азоту і віброкавітації – вже за перні 30 хв. такої обробки МЧ зменшилося в 9,74 рази, а в кінці процесу становило 1000 КУО/см³ при $MЧ_{поч}=2,5 \cdot 10^5$ КУО/см³.

Таблиця 6.3

Кількість МО, присутніх в стічних водах молокозаводу, залежно від тривалості віброкавітаційної обробки

Умови процесу	МЧ від тривалості обробки, КУО/см ³				
	0 с	1800 с	3600 с	5400 с	7200 с
вібро/N ₂	263000	27000	11000	5100	1000
вібро	246000	59000	28000	17900	7900

Встановлено (рис 6.5), що барботування азоту у віброкавітаційних умовах впродовж перніх 30 хв. обробки дозволило понизити рівень ХСК на 41,12 %.

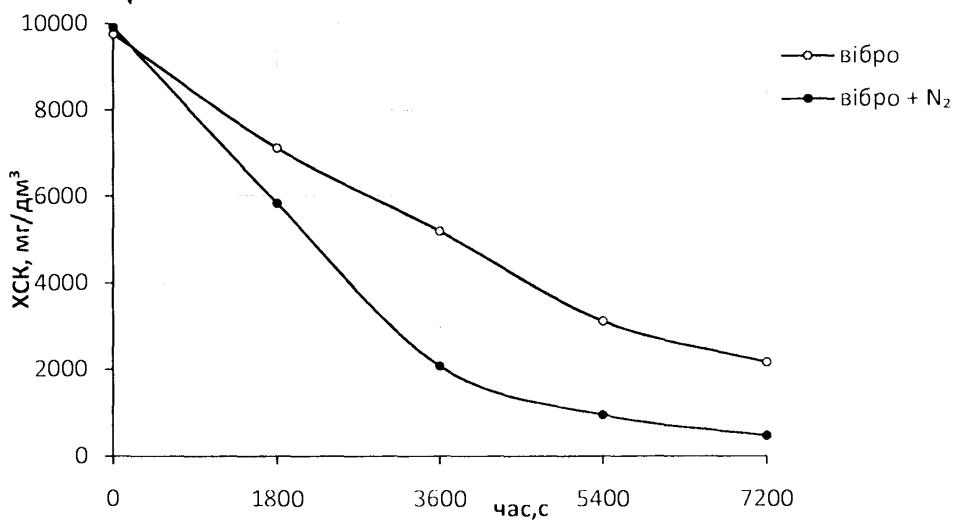


Рис. 6.5. Залежність зміни $ХСК/ХСК_0$ від часу віброкавітаційної обробки стоків молокозаводу

Досягнутий при цьому рівень ХСК в кінці процесу становив 480 мг/дм³ при $ХСК_{поч}=9920$ мг/дм³, що знаходиться в межах допустимих для стоків молокозаводів норм скидання в каналізаційну мережу, чи використовувати її повторно для технічних потреб. За аналогічної тривалості осібної віброкавітаційної обробки 30 хв.

цей показник понижується на 27,05 % і в кінці процесу становив 2160 мг/дм³ ($XCK_{\text{поч}}=9760$ мг/дм³).

При розрахунку ефективних констант швидкостей руйнування органічних сполук було встановлено (рис. 6.6), що криві спрямляються в координатах $\ln(XCK/XCK_0) - \tau$. Тобто процес руйнування органічних сполук, як для стоків молокозаводу так і для пивоварних, за умов віброкавітаційної обробки відбувається за рівнянням першого порядку аналогічно, як і за умов дії акустичної кавітації.

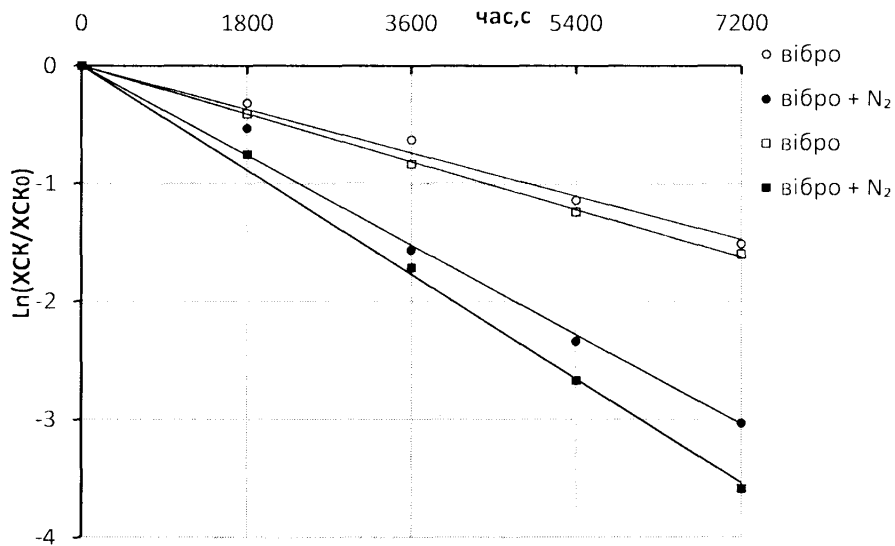


Рис. 6.6. Напівлогарифмічна залежність $MЧ/MЧ_0$ стоків пивзаводу (■, □) і молокозаводу (●, ○) від часу віброкавітаційної обробки в атмосфері різних газів

Різде зменшення МЧ у віброкавітаційних умовах за наявності азоту (табл. 6.4) ще раз підтверджує ефективність даного процесу руйнування МО у стоках пивзаводу із ефективністю 99,75 %, що є вищим навіть за ступінь знезараження при спільному застосуванні УЗ і азоту – 98,89 %. Значення ефективних констант швидкостей руйнування МО, представлені у таблиці 6.4, є в 1,64 і 1,56 рази вищими (відповідно для стоків пивзаводу і молокозаводу), порівняно із відповідними константами без барботування газу у віброкавітаційних умовах. Також спостерігали, що у віброкавітаційному полі значення ефективних констант знезараження стоків є вищими порівняно із значеннями, отриманими в УЗ полі, що свідчить про високу ефективність віброкавітаційної обробки.

Зведена таблиця ступенів знезараження і ефективних констант швидкостей відмирання МО стоків при різних умовах експерименту

Умови процесу	Ступінь знезараження, %		$k \cdot 10^4, c^{-1}$	
	Стоки пивоварні «Кумпель»	Стоки молокозаводу «Кременецьке молоко»	Стоки пивоварні «Кумпель»	Стоки молокозаводу «Кременецьке молоко»
вібро/ N_2	99,75	99,62	8,14	7,92
вібро	96,82	96,79	4,96	5,07
УЗ/ N_2	98,89	99,05	7,40	7,39
УЗ	76,85	64,76	1,98	1,70

Подача газу у віброкавітаційну зону підвищує ефективність очищення стоків більше, ніж на 17 % не залежно від їх хімічного складу (табл. 6.5). При цьому спостерігається зниження рівня ХСК до 95-97 %. Як показали результати проведених досліджень, використання азоту дозволяє збільшити швидкість перебігу процесів, глибину хімічних перетворень та одержати високий ступінь очищення стічних вод.

Таблиця 6.5

Зведена таблиця ступенів окиснення і ефективних констант швидкостей деструкції органічних речовин стоків у віброкавітаційних умовах

Об'єкти досліджень	Ступінь окиснення, %		$k \cdot 10^4, c^{-1}$	
	вібро/ N_2	вібро	вібро/ N_2	вібро
Стоки пивоварні	97,22	79,71	4,69	2,17
Стоки молокозаводу	95,16	77,87	4,22	2,04

Встановлено синергізм дії віброкавітації в присутності азоту, що підтверджено розрахованими значеннями ефективних констант деструкції органічних сполук:

$$k_{\text{(вібро/газ)}} \gg k_{\text{(вібро)}} + k_{\text{(газ)}}$$

$$\text{як для стоків пивзаводу: } (4,69 \cdot 10^{-4} c^{-1} \gg 2,17 \cdot 10^{-4} c^{-1} + 0,21 \cdot 10^{-4} c^{-1});$$

$$\text{так і молокозаводу: } (4,22 \cdot 10^{-4} c^{-1} \gg 2,04 \cdot 10^{-4} c^{-1} + 0,51 \cdot 10^{-5} c^{-1}).$$

Одержані результати свідчать про високу ефективність віброкавітаційної обробки стоків, обумовлену ударно-динамічними, кавітаційними ефектами та супутніх явищ фізичної та електромагнітної природи, що підсилюють її результативність. Наведені експериментальні дані показали доцільність використання віброкавітації в присутності азоту для інтенсифікації очищення стічних вод промислових підприємств. Такий комплексний підхід забезпечує більшу ефективність процесу в цілому та відкриває перспективу практичного застосування в технологіях очищення стічних вод харчових підприємств, що має велике значення для охорони довкілля та екології гідросфери.

6.3. Опис технологічної схеми та конструкції апарата для віброкавітаційного очищення природних та стічних вод.

Будь-яка сучасна технологічна схема очищення поверхневих та стічних вод для цілей господарсько-питного водопостачання повинна комплексно вирішувати такі основні завдання: забезпечувати надійність і високу ступінь очищення в умовах зміни якості вихідної води; володіти достатньою бар'єрною здатністю щодо специфічних забруднень, що містяться у вихідній воді. Крім того, сучасна технологія очищення води має відповідати таким вимогам: бути екологічною, економічною і ефективною.

Раніше зазначалося, що за допомогою фізичних чи фізико-хімічних методів можна вирішувати, практично будь-які, завдання очищення стічних вод від органічних та біологічних забруднень. У той же час, вибір технологічної схеми очисних споруд повинен визначатися вимогами, що пред'являються в кожному конкретному випадку до якості очищених стічних вод, а також техніко-економічними міркуваннями. Виходячи з завдань очищення стічних вод, споруди фізико-хімічної обробки можуть бути основою технологічного процесу або його частиною у поєднанні з іншими спорудами, наприклад, механічним або біологічним очищенням.

У світовій практиці віддають перевагу біологічним методам очищення стоків харчових підприємств, які передбачають біохімічне окиснення в аеробних або

анаеробних умовах з подальшим знезараженням. Біотехнологія очищення стічних вод активним мулом була запропонована і реалізована в Англії у 1914 р. і відтоді принципово не змінилася, чого аж ніяк не можна сказати про склад стічних вод – промислових чи побутових. Хімізація народного господарства й побуту, повсюдне інтенсивне використання синтетичних поверхнево-активних речовин, як миючих засобів, спричинили радикальне погіршення якості стічних вод. У них з'явилися стійкі до біорозкладу, невідомі біосфері ксенобіотики, іони важких металів, що глибоко впливають на гідробіоти активного мулу, призводять до його «спухання», вимивання із вторинних відстійників. Як наслідок – погана «робота» мулу або навіть цілковита його нездатність очищати стічні води [249]. Існуюча технологія має низку недоліків: великі габарити і об'єми анаеробних реакторів (метатенків), аеротенків, первинних і вторинних відстійників; великі енергетичні витрати на цілодобове підігрівання води в метатенках; великі енерговитрати на забезпечення цілодобової циркуляції стічних вод у метатенках із застосуванням насосного устаткування; висока собівартість капітального будівництва смієсних очисних споруд; неможливість утилізації теплової енергії, що витрачається на підігрівання води в метатенках. До недоліків відомого способу слід віднести складність та громіздкість технологічної схеми по очищенню та знезараженню стічних вод.

У результаті аналізу роботи очисних споруд підприємств харчової промисловості підтверджена низька ефективність класичної біотехнології, що пояснюється непристосованістю конструкцій та біоценозів біологічних очисних споруд до складу стічних вод. Так для аеротенків характерним є спухання та спінювання активного мулу, що пояснюють інтенсивним розвитком нитчастих бактерій (нокардіоформних актиноміцетів), а це в подальшому веде до спливання активного мулу і виносу значної його кількості з очищеною стічною водою [250]. Для біофільтрів характерним недоліком є замулення фільтруючого завантаження. Також підтверджена недоцільність первинного відстоювання стічних вод (ефект затримки завислих речовин у кращому випадку становить 30%; часто спостерігається загнивання осаду у відстійниках) [216]. Крім того, воду після біологічного очищення промислових чи побутових стоків можна використовувати

без подальшої обробки лише для небагатьох цілей і за неодмінної умови відсутності контакту води з людьми. У більшості ж випадків біологічно очищені стічні води є лише вихідною сировиною для підготовки технічної води на установках, в яких використовуються в різних посланнях фізико-хімічні методи видалення з води органічних речовин, коригування сольового складу [58].

Поряд із традиційними методами, використовуються інноваційні процеси очищення або доочищення стічних вод промислових підприємств з використанням прогресивних фізико-хімічних принципів. З метою спрощення технологічної схеми, при збереженні якісних показників очищеної води, в її основу було поставлено задачу розробити спосіб очищення та знезараження стічних вод, який би дозволив якісно очищати та відповідно знезаражувати стічні води за рахунок використання фізичних методів, а саме кавітаційних. До числа таких методів може бути віднесена віброкавітаційна обробка рідких середовищ, яка базується на результатах попередніх експериментальних досліджень (табл. 6.1, 6.4, 6.5), дозволяє прискорити очищення природних і стічних вод як від біологічних, так і хімічних забруднень.

У роботі запропоновано спосіб очищення стічних та поверхневих вод в основі якого лежить віброкавітаційна обробка води [247]. Для підвищення повноти видалення органічних сполук додатково вводиться газ, який у даному випадку відіграє роль додаткових центрів кавітації, що сприяють утворенню нових бульбашок, понижуючи міцність молекулярних зв'язків води, що стає причиною мікронадривів її суцільності. При цьому, зменшуються затрати енергії на формування в рідині парогазової фази, яка передусомозародженню кавітації. Подача в зону кавітаційного поля в процесі віброрезонансної кавітаційної очисної обробки рідин саме інертного газу розширює її технологічні можливості, оскільки створює передумови для здійснення очисної обробки рідин, забруднених не тільки анаеробними, а і аеробними МО. Адже на протипагу кисневмісним газам, інертні не тільки не сприяють життєдіяльності аеробних бактерій, а і істотно протидіють їх розмноженню. Регламентована законом розчинності Генрі-Дальтона витрата газу, при цьому, оптимально компенсує дегазацію оброблюваної рідини, що забезпечує стабільну інтенсивність сформованого кавітаційного поля. Аналогів у світовій

практиці за запропонованою технологією підготовки води не існує, що підтверджує актуальність даного дослідження. Для реалізації розробленого методу очищення стічних вод пропонується технологічна схема, наведена на рис. 6.7.

Запропонована технологічна схема процесу кавітаційного очищення стічних та поверхневих вод включає наступні основні стадії очищення:

- механічне очищення;
- фізико-хімічне очищення;
- доочищення.

Першим етапом є механічне очищення стічних вод, яке передбачає очищення від крупних домішок, важких мінеральних і диспергованих органічних домішок. Очищення стічних вод від крупних домішок здійснюється в автоматизованих механічних очисних решітках 1 з порами 3-5мм. Очищення стоків від важких мінеральних домішок (в основному піску) відбувається у фільтрі 2. Очищені від піску стічні води з фільтра 2 поступають у відстійник 4. Відстійник обладнаний мулоскребом, при обертанні якого скребки згрібають осад. Утилізація піскової суспензії, отриманої після механічного очищення стічних вод, здійснюється на пісковій площадці 3. Після механічного очищення вода поступає в адсорбер 5 на короткочасну обробку з метою очищення води від колоній МО, для уникнення процесу дезагрегації, що в подальшому призводить до зростання кількості МО у воді.

Другим етапом є фізико-хімічне очищення. На лінії подачі стічної води після механічного очищення через теплообмінник 7 розміщений вібраційний електромагнітний кавітатор резонансної дії 8, де очищення відбувається в неперервному режимі при інтенсивній подачі в нього газу (азоту, як найбільш ефективного, що було встановлено експериментальними дослідженнями) для інтенсифікації кавітаційної обробки. Продуктивність кавітаційної обробки становить $5 \text{ м}^3/\text{год}$ при питомих енергозатратах $0,8 \text{ кВт}/\text{м}^3$ В залежності від стоків, для регулювання тиску системи в апараті вмонтовано регулюючі вентилі і манометри.

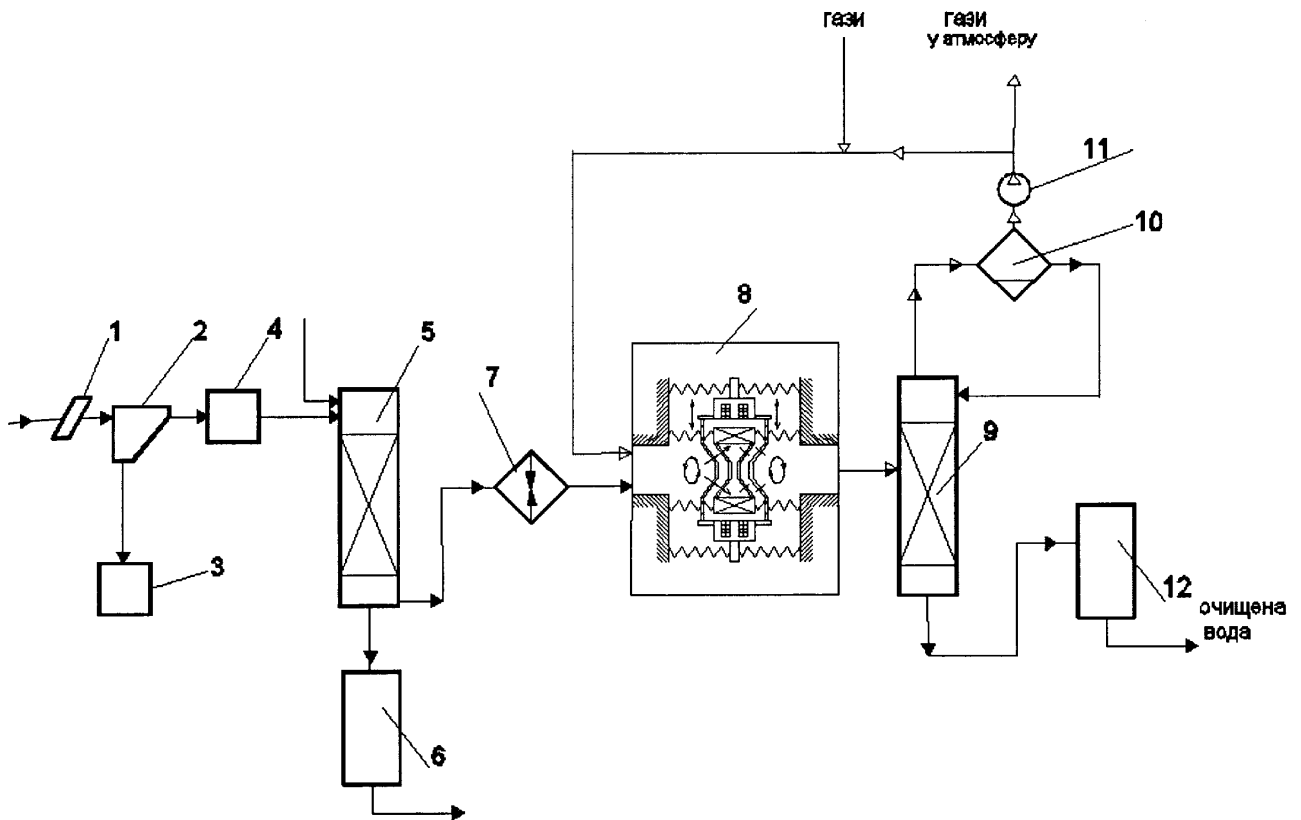


Рис. 6.7. Принципова технологічна схема комплексної кавітаційної технології очищення води:

1 – решітка, 2 – фільтр, 3 – піскова площадка; 4 – відстійник, 5 – адсорбер, 6 – ємність для води, 7 – теплообмінник, 8 – вібраційний електромагнітний кавітатор, 9 – десорбер, 10 – сепаратор, 11 – компресор, 12 – ємність для очищеної води.

Воду після віброкавітаційного очищення подають в десорбер 9, де відбувається розділення очищеної води від поглинутих газів. Рециркуляцію газу проводять компресором 11, де газ попередньо відділяють від інших домішок у сепараторі 10. Рідкий потік повертається назад у верхню частину десорбера 9. А газовий потік частково компресором 11 скидається в атмосферу, а частково змішуючись із необхідним поданим ззовні газом, для проходження процесу направляється на стадію очищення стічних вод від органічних та біологічних забруднень у віброрезонансний кавітатор 8. Очищену воду подають у ємність 12 очищеної води для подальшого її цільового використання.

Ключовим моментом очищення стічних вод у запропонованій схемі є кавітаційна система, яка складається з віброкавітаційного пристрою. Даний апарат було розроблено в НУ «Львівська політехніка» і отримано патент на корисну модель

[238]. Специфічною особливістю його є органічне поєднання високої інтенсивності формованого кавітаційного поля із значною продуктивністю обробки.

Вібраційний електромагнітний пристрій для збурення кавітації являє собою апарат у якому завдяки розвинутій конічній формі дек-збурювачів кавітації при їх взаємних коливних переміщеннях назустріч одна одній у оброблюваній рідині утворюються ділянки підвищеного тиску-розрідження (залежно від напрямку переміщень дек), що пропорційні площі їх бокової конічної поверхні. Миттєві зміни тиску оброблюваної рідини сприяють пониженню міцності рідини, наростанню інтенсивності формованого в робочій камері кавітаційного поля, що скорочує тривалість та підвищує продуктивність кавітаційної обробки в цілому.

Вібраційний електромагнітний пристрій для збурення кавітації містить заповнений оброблюваною рідиною нерухомий корпус із прикріпленою до нього за допомогою еластичних гофр коливною камерою, яка встановлена із можливістю здійснення коливних рухів відносно нерухомого корпусу, приєднаний до корпусу пружними елементами електромагнітний віброзбудник із коаксіально розміщеними статором з обмотками та якорем, до якого приєднано коливну камеру. До якоря та статора із можливістю здійснення протифазних коливань прикріплені пропизані отворами для перетікання оброблюваної рідини дек-збурювачі кавітації, що розташовані співвісно потоку оброблюваної рідини.

У запропонованому пристрої в потоці оброблюваної рідини переміщаються не пласкі розтинаючі рідинний потік дек із отворами, а співвісні потоку збурювачі кавітації конічної форми. Площа бокових конічних із конусностями 2 : 1 поверхонь дек-збурювачів кавітації у 1,41 рази перевищує площу пласких поверхонь дек. При протифазних переміщеннях конічних поверхонь дек-збурювачів кавітації назустріч одна одній у розміщеній між ними оброблюваній рідині утворюється додатковий тиск, який сприяє підвищенню швидкості перетікання рідини крізь наявні на конічних поверхнях отвори. Величина цього тиску та підвищення швидкості, згідно закону Д. Бернуллі, пропорційні площі конічних поверхонь дек-збурювачів кавітації. На більшій, порівняно із пласкими, конічній поверхні дек збільшується і кількість отворів для перетікання рідини, кожен із яких постає джерелом збурення

кавітаційних порожнин. У результаті пропорційно збільшенню тиску рідини та кількості отворів-джерел збурення кавітації підвищуються інтенсивність формованого тут кавітаційного поля та продуктивність обробки рідин.

Рекомендована величина конусності дек 2 : 1 є оптимальною із тих міркувань, що її зменшення понижус кількість отворів на боковій поверхні дек, які є джерелами збурення кавітації. Збільшення конусності понад вказану величину зменшус кут нахилу твірної конуса до напрямку потоку оброблюваної рідини, що супроводжується пониженням тиску, а відповідно, і швидкості перетікання рідини крізь отвори. Розміщення конічних дек-збурювачів кавітації на віддалі між ними, що рівна розмаху їх коливних відносних переміщень, гарантує їх від співударяння під час роботи, забезпечуючи при цьому максимальні значення тисків у рідині.

Вібраційний електромагнітний пристрій для збурення кавітації зображений на рис. 6.8. До його складу входять завантажувальна 6, робоча 9 та відвідна 14 камери, що з'єднані між собою із можливістю відносних переміщень через гнучкі гофри 8 та 12. На робочій камері 9 закріплено набраний із листового заліза кільцевий якір 10, а камера та якір через циліндричні пружні стержні 5 з'єднані із закріпленими на трубах завантажувальної 6 та відвідної 14 камер реактивних масах 11. Співвісно якореві 10 через циліндричні пружні стержні 2 до реактивних мас 11 прикріплено корпус 4 статора, у якому рівномірно по колу розташовані котушки електромагнітів 15 із обмотками 3. Обмотки шістьох рівномірно розташованих по колу електромагнітів з'єднано таким чином, що вони утворюють три зміщених між собою на 120° двотактних вібробудники. Співвісно розташовані статор із катушками 15 і обмотками 3 та якір 10 з робочою камерою 9 утворюють кільцевий електромагнітний вібробудник, який у поєднанні із прикріпленими до реактивної маси пружними стержнями 2 та 5 формують трьохмасну резонансну коливну систему. Перша з коливних мас – робоча камера 9 із прикріпленням до неї якорем 10, друга – статор із катушками 15 та обмотками 3, третя – реактивна маса із масивними трубами завантажувальної 6 та відвідної 14 камер.

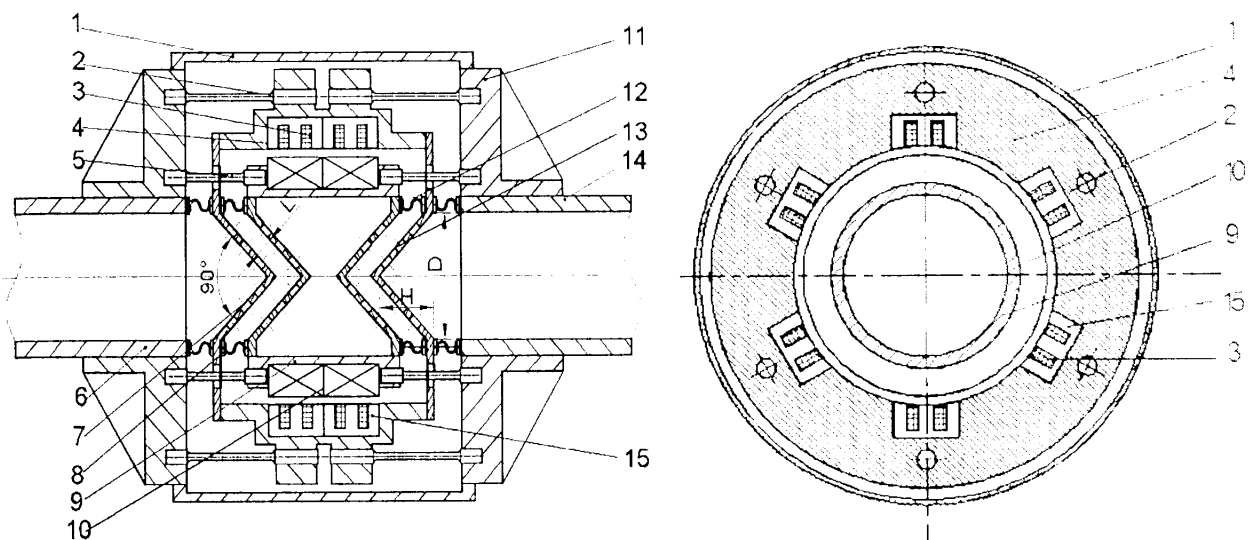


Рис. 6.8. Принципова схема вібраційного електромагнітного пристрою для збурення кавітації:

1 – захисний кожух; 2, 5 – пружні стержні; 3 – обмотка; 4 – корпус статора; 6, 9, 14 – завантажувальна, робоча, відвідна камери; 7, 13 – конічні деки; 8, 12 – гнучкі гофри; 10 – якорь; 11 – реактивні маси; 15 – електромагніти.

До якоря та статора жорстко прикріплені конічні деки 7 та 13 – збурювачі кавітації із рівномірно розташованими по всій їх площі отворами для протікання оброблюваної рідини. Пاری приспінаних до якоря та статора дек-збурювачів кавітації виконано конічної форми із однонаправленими вершинами конусів та конусностями $D:H=2:1$, де D – діаметр основи конічної поверхні, H – висота конуса. Віддаль L між конічними поверхнями дек-збурювачів кавітації рівна розмаху їх коливних відносних переміщень, тобто $L=2 \cdot A$, де A – амплітуда коливань дек-збурювачів кавітації. Діаметри виконаних на бокових конічних поверхнях дек 7 та 13 отворів для перетікання оброблюваної рідини рівні амплітуді їх коливань, а віддаль між сусідніми отворами – потрійному значенню амплітуди. Пاری прикріплені до якоря та статора дек розміщені симетрично на вході та виході робочої камери 9. Щоб уникнути потрапляння сторонніх предметів до коливних систем електромагнітний вібробудник обладнано захисним кожухом 1.

Робота вібраційного електромагнітного пристрою для збурення кавітації в рідинах здійснюється паступним чином. По трубці завантажувальної камери 6 в робочу камеру 9 під незначним тиском або самотоком подають оброблювану рідину.

Одночасно на обмотки 3 котушок 15 електромагнітів послідовно за або проти годинникової стрілки подають напругу. Електромагніти у цій же послідовності по чергово притягують до себе якір 10 із наповненою оброблюваною рідиною робочою камерою 9, прогинаючи при цьому назустріч одні одним пружні циліндричні стержні 2 та 5. Прогин та пружність циліндричних стержнів 2 та 5 розраховано таким чином, що вони унеможливають співвдаряння якоря та статора між собою. Почергове протягування якоря до поряд розташованих котушок 10 статора трансформується у направлені кругові протифазні коливання двох пружно встановлених коливних мас, а саме якоря 10 із робочою камерою 9 та статора 4. Ці коливання відбуваються із певними розрахунковими амплітудами та частотою, рівною частоті подачі напруги на котушки кільцевого електромагнітного вібробудника, як правило 50 Гц.

Разом із коливними масами плоскопаралельні кругові протифазні переміщення в робочій камері 9 здійснюють і прикріплені до них конічні деки 7 і 13 з отворами, пересікаючи потік неперервно поступаючої в цю камеру оброблюваної рідини. При рекомендованій амплітуді коливань дек 1,5-2 мм і частоті 50 Гц швидкість, з якою оброблювана рідина перетікає крізь отвори у коливних деках, достатня для збурення в рідині імпульсів ударних хвиль, вплив яких на завжди наявні в рідині зародки кавітацій супроводжується миттєвим зародженням, розширенням та подальшим сплескуванням кавітаційних бульбашок. Рівномірним розташуванням отворів на бокових поверхнях конічних дек 7 та 13 забезпечується рівномірність інтенсивності кавітаційного поля по всій площі поперечного перерізу робочої камери 9, тобто рівномірність обробки рідини. Завдяки симетричному розташуванню дек збурювачів кавітації протікаюча через робочу камеру 9 рідина двічі піддається кавітаційній обробці. Після проходження в робочій камері подвійної кавітаційної обробки рідина через відвідну камеру 14 подається для подальшого цільового використання.

Основними перевагами вібраційного електромагнітного пристрою для збурення кавітації в рідинах, порівняно із відомими кавітаційними апаратами, є висока продуктивність, придатність для обробки значних обсягів рідин в неперервному їх

Одночасно на обмотки 3 котушок 15 електромагнітів послідовно за або проти годинникової стрілки подають напругу. Електромагніти у цій же послідовності по чергово притягують до себе якір 10 із наповненою оброблюваною рідиною робочою камерою 9, прогинаючи при цьому пазустріч одні одним пружні циліндричні стержні 2 та 5. Прогин та пружність циліндричних стержнів 2 та 5 розраховано таким чином, що вони унеможливають співвдаряння якоря та статора між собою. Почергове протягування якоря до поряд розташованих котушок 10 статора трансформується у направлені кругові протифазні коливання двох пружно встановлених коливних мас, а саме якоря 10 із робочою камерою 9 та статора 4. Ці коливання відбуваються із певними розрахунковими амплітудами та частотою, рівною частоті подачі напруги на котушки кільцевого електромагнітного вібробудника, як правило 50 Гц.

Разом із коливними масами плоскопаралельні кругові протифазні переміщення в робочій камері 9 здійснюють і прикріплені до них конічні деки 7 і 13 з отворами, пересікаючи потік неперервно поступаючої в цю камеру оброблюваної рідини. При рекомендованій амплітуді коливань дек 1,5-2 мм і частоті 50 Гц швидкість, з якою оброблювана рідина перетікає крізь отвори у коливних деках, достатня для збурення в рідині імпульсів ударних хвиль, вплив яких на завжди наявні в рідині зародки кавітацій супроводжується миттєвим зародженням, розширенням та подальшим сплескуванням кавітаційних бульбашок. Рівномірним розташуванням отворів на бокових поверхнях конічних дек 7 та 13 забезпечується рівномірність інтенсивності кавітаційного поля по всій площі поперечного перерізу робочої камери 9, тобто рівномірність обробки рідини. Завдяки симетричному розташуванню дек-збурювачів кавітації протікаюча через робочу камеру 9 рідина двічі піддається кавітаційній обробці. Після проходження в робочій камері подвійної кавітаційної обробки рідина через відвідну камеру 14 подається для подальшого цільового використання.

Основними перевагами вібраційного електромагнітного пристрою для збурення кавітації в рідинах, порівняно із відомими кавітаційними апаратами, є висока продуктивність, придатність для обробки значних обсягів рідин в неперервному їх

потоці у поєднанні із забезпеченням рівномірності обробки рідин, простота реалізації та висока надійність обладнання, можливість регулювання інтенсивності та ефективності хімічних реакцій в робочій зоні кавітатора, яка забезпечується подачею в зону оброблення газів. Барботування в зону обробки газу разом зі збільшенням частоти відриву кавери підвищує енергетичний потенціал кавітаційного поля і дозволяє більш раціонально використовувати ударнохвильову активність бульбашок при кавітаційному обробленні рідких середовищ. Реалізація запропонованого екологічно нешкідливого фізичного методу дасть змогу підвищити ефективність очищення широкого спектра стічних вод.

6.4. Економічне обґрунтування ефективності технології віброкавітаційного очищення.

Скидання промислових стічних вод – один з найнебезпечніших чинників погіршення якості водних об'єктів, завдяки яким природні гідроекосистеми України постійно втрачають свою здатність до самовідновлення. Тому в період загострення водноекологічних проблем та обмеженості коштів у підприємств на водоохоронні заходи важливе місце при виборі найбільш оптимальної технології очищення займає оцінка її ефективності.

6.4.1. Техніко-економічні розрахунки ефективності технології віброкавітаційного очищення.

Економічність очищення води залежить від довершеності використовуваної технології, апаратурного оформлення процесу, продуктивності апаратів, вартості реагентів, механізації та автоматизації виробництва, ряду інших факторів. Використовуючи дані, наведені в [251], порівняно витрати на оброблення води різними способами. У таблиці 1 наведено результати розрахунку сумарних витрат для різних методів очищення. При розрахунках прийняті наступні розцінки: вартість 1 кВт·год електроенергії: 0,029 дол; вартість 1 м³ скидання: 0,055 дол (середня).

Логічно припустити, що найбільш ефективним буде метод, що забезпечує максимальну продуктивність при мінімальних затратах. Серед високопродуктивних методів знезараження – найменші витрати на обробку має обробка УФВ та магнітна

обробка. Серед низькопродуктивних методів знезараження – перевагу слід падати обробці розрядами і УЗ, як більш дешевим. Такі способи, як хлорування, озонування, обробка УЗ, обробка УФВ, сріблення і магнітна обробка дозволяють провести обробку води в потоці. Всі інші способи припускають статичну (кип'ятіння, дистиляція, виморожування) або квазістатичну (електродіаліз, електроосмос, зворотний осмос) обробку. Причому останні припускають наявність великогабаритних установок, які необхідно встановлювати в окремих будівлях. Що стосується витрат на експлуатацію установок, то найбільшими вони будуть при використанні тих способів, в яких здійснюється витрата матеріалів (реактивів), а також відбувається зношення частин установок.

Таблиця 6.6

Витрати при застосуванні різних методів оброблення води [251]

Метод	Витрата електроенергії, кВт год/м ³	Продуктивність, м ³ /год	Реактиви (матеріали) дол. на 1 м ³	Вихід води, %	Додаткові трати, дол./м ³	Витрати, дол./м ³
Хлорування	1	1000	0,60	53	0,016	0,645
Озонування	50	300	-	99	0,015	0,415
Сріблення	0,2	10	2,5	92	0,015	2,52
УФВ	10	20	-	100	0,04	0,32
УЗ	2,5	2	-	100	0,006	0,13
Електричний розряд	0,1	2	-	100	0,006	0,19
Кип'ятіння	25	10	-	95	0,015	0,7
Дистиляція	20	15	-	95	0,015	0,6
Іонний обмін	2	5	0,8	90	0,036	0,84
Екстракція	4	5	0,3	70	0,047	0,35
Виморожування	6,5	3	-	85	0,016	0,21
Електродіаліз	30	8	-	90	0,015	0,89
Електроосмос	18	200	0,43	90	0,015	0,44
Зворотний осмос	5,4	300	0,4	90	0,015	0,42
Магнітна обробка	0,02	100	-	100	0,006	0,007

Для порівняння запропонованої віброкавітаційної технології з існуючими методами, представленими в таблиці 1, розраховано витрати за формулою:

$$V = PE \cdot BE + PM \cdot CM + ДВ, \quad (6.1)$$

де PE і BE – витрата і вартість електроенергії;

PM і CM – витрата матеріалів і вартість матеріалів;

ДВ – додаткові витрати (на експлуатацію установок, на капітальне будівництво тощо).

Вартість балону з азотом становить 4,15 дол/40дм³ (об'єм азоту в балоні становить 6 м³), а його втрати в процесі водоочищення є незначні 2 %, при подачі газу 1,5 м³/год.

$$V = 0,029 \cdot 0,8 + 4,15 \cdot 0,02 \cdot 1,5/6 + 0,006 = 0,05 \text{ дол/м}^3 \text{ (0,725 грн/м}^3\text{)}$$

Отже, віброкавітаційна обробка води є не тільки високоефективною для очищення від різноманітних забруднень, а й економічно ефективною.

Розрахунок сумарних витрат ВС за формулою:

$$BC = V + (1 - BV / 100) \cdot EK \cdot PC, \quad (6.2)$$

де V – витрати на обробку, розраховані за формулою (6.1);

BV – вихід чистої води, %;

PC – плата за скидання, дол/м³;

EK – вплив на екологію;

$$BC = 0,05 + 0,055 = 0,105 \text{ дол/м}^3 \text{ (1,52 грн/м}^3\text{)}$$

Отже, реалізація запропонованої віброкавітаційної технології дасть змогу знизити капітальні, експлуатаційні і енергетичні витрати на очищення стоків.

6.4.2. Еколого-економічна оцінка ефективності віброкавітаційного методу очищення.

Екологічну ефективність методу обумовлюють встановлені вимоги до фізико-хімічного складу та якості очищеної води, що скидається у водний об'єкт. Плата за скидання забруднюючих речовин у поверхневі води, територіальні та внутрішні морські води, а також підземні горизонти впроваджується з метою економічного стимулювання водоохоронних заходів, упорядкування джерел фінансування і кредитування та відшкодування народногосподарських збитків завданих

забрудненням поверхневих вод та підземних водних горизонтів. Платежі за скиди забруднюючих речовин у водні об'єкти компенсують економічні збитки від негативного впливу забруднених вод на здоров'я людей, об'єкти житлово-комунального господарства, сільськогосподарські угіддя, лісові, водні, рибні і рекреаційні ресурси [252].

Розрахунок маси наднормативного скиду забруднюючих речовин у водний об'єкт зі зворотними водами з перевищенням граничнодопустимого скиду здійснювали згідно з «Методикою розрахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів» наведеною у [253].

1. Розрахунок маси наднормативного скиду забруднюючої речовини у водний об'єкт зі зворотними водами внаслідок перевищення встановленого нормативу ГДС (гранично допустимий скид) здійснюється за формулою:

$$M_i = (C_{i\phi} - C_{id}) \cdot Q_{i\phi} \cdot t \cdot 10^{-6}, \quad (6.3)$$

де M_i – маса наднормативного скиду i -ї забруднюючої речовини у водний об'єкт зі зворотними водами, т;

$C_{i\phi}$ – середня фактична концентрація i -ї забруднюючої речовини у зворотних водах, г/м³;

C_{id} – дозволена для скиду ГДК i -ї забруднюючої речовини, концентрація i -ї забруднюючої речовини, визначена при затвердженні ГДС приймаємо згідно з [254], г/м³;

$Q_{i\phi}$ – фактичні витрати зворотних вод, м³/год;

t – тривалість скидання зворотних вод з порушенням нормативів ГДС, год;

10^{-6} – коефіцієнт перерахування маси забруднюючих речовин.

Розрахунок маси наднормативного скиду забруднюючих речовин у водний об'єкт зі зворотними водами при початкових їх концентраціях (на прикладі стоків молокозаводу) наведених у додатку Б, здійснюємо за формулою 6.3:

– для зважених речовин:

$$M_{3p} = (1200 - 15) \cdot 1 \cdot 1 \cdot 10^{-6} = 1,185 \cdot 10^{-3} \text{ т};$$

– для ХСК :

$$M_{\text{ХСК}} = (5000 - 80) \cdot 1 \cdot 1 \cdot 10^{-6} = 4,92 \cdot 10^{-3} \text{ т};$$

– для амонійного азоту:

$$M_{\text{А1}} = (130 - 2) \cdot 1 \cdot 1 \cdot 10^{-6} = 0,128 \cdot 10^{-3} \text{ т};$$

– для азоту нітритного:

$$M_{\text{А2}} = (16 - 3,3) \cdot 1 \cdot 1 \cdot 10^{-6} = 0,013 \cdot 10^{-3} \text{ т};$$

– для азоту нітратного:

$$M_{\text{А3}} = (300 - 45) \cdot 1 \cdot 1 \cdot 10^{-6} = 0,255 \cdot 10^{-3} \text{ т};$$

– для жирів:

$$M_{\text{Ж}} = (300 - 1) \cdot 1 \cdot 1 \cdot 10^{-6} = 0,299 \cdot 10^{-3} \text{ т}.$$

2. Розрахунок розмірів відшкодування збитків, заподіяних водним об'єктам внаслідок аварійного або самовільного скиду забруднюючих речовин зі зворотними водами здійснюється за формулою:

$$З = K_C \cdot K_{\text{кат}} \cdot K_p \cdot k_3 \cdot [(M_{i1} \cdot (\text{гама})_{i1}) + (M_{i2} \cdot (\text{гама})_{i2}) + \dots + (M_{im} \cdot (\text{гама})_{im})], \quad (6.4)$$

де $K_C = 1,5$ – коефіцієнт, що враховує збільшення шкоди водній екосистемі при самовільному чи аварійному скиді;

$K_{\text{кат}}$ – коефіцієнт, що враховує категорію водного об'єкта, який визначається згідно з додатком 2 наведеним у [253];

K_p – регіональний коефіцієнт дефіцитності водних ресурсів поверхневих вод, який визначається згідно з додатком 3 наведеним у [253];

$k_3 = 1,5$ – коефіцієнт ураженості водної екосистеми;

m – кількість забруднюючих речовин у зворотних водах;

M – маса наднормативного скиду i -ї забруднюючої речовини у водний об'єкт зі зворотними водами, т;

$(\text{гама})_i$ – питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів, віднесений до 1 тонни умовної забруднюючої речовини, грн/т, який визначається за формулою:

$$(\text{гама})_i = (\text{гама}) \cdot A_i, \quad (6.5)$$

де (гама) – проіндексований питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів у поточному році, грн/т, який визначається за формулою:

$$(\text{гама}) = (\text{гама})_{i1} \cdot I/100, \quad (6.6)$$

де $(\text{гама})_{\text{II}}$ – проіндексований питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів у попередньому році, грн/т;

I – індекс інфляції (індекс споживчих цін), середньорічний по Україні за попередній рік, %;

A_i – безрозмірний показник відносної небезпечності i -ї забруднюючої речовини, який визначається із співвідношення за формулою:

$$A_i = 1/\Gamma\text{ДК}_i, \quad (6.7)$$

де $\Gamma\text{ДК}_i$ – безрозмірна величина, чисельно рівна $\Gamma\text{ДК}_i$ забруднюючої речовини у воді водного об'єкта відповідної категорії.

Для речовин з $\Gamma\text{ДК}$ рівною одиниці і більше в чисельнику вводиться поправочний коефіцієнт 10 ($A_i = 10/\Gamma\text{ДК}_i$) [255].

Розрахунок питомого економічного збитку від забруднення водних ресурсів проводимо за формулою 6.5:

– для зважених речовин:

$$\begin{aligned} A_{\text{ЗР}} &= 10/15 = 0,667; \\ (\text{гама}) &= 766,96 \cdot 124,9/100 = 957,93 \text{ грн/т}; \\ (\text{гама})_{\text{ЗР}} &= 957,93 \cdot 0,667 = 638,94 \text{ грн/т}; \end{aligned}$$

– для ХСК :

$$\begin{aligned} A_{\text{ХСК}} &= 10/80 = 0,125; \\ (\text{гама})_{\text{ХСК}} &= 957,93 \cdot 0,125 = 119,74 \text{ грн/т}; \end{aligned}$$

– для амонійного азоту:

$$\begin{aligned} A_{\text{A1}} &= 10/2 = 5; \\ (\text{гама})_{\text{A1}} &= 957,93 \cdot 5 = 4789,65 \text{ грн/т}; \end{aligned}$$

– для азоту нітритного:

$$\begin{aligned} A_{\text{A2}} &= 10/3,3 = 3,03; \\ (\text{гама})_{\text{A2}} &= 957,93 \cdot 3,03 = 2902,53 \text{ грн/т}; \end{aligned}$$

– для азоту нітратного:

$$\begin{aligned} A_{\text{A3}} &= 10/45 = 0,22; \\ (\text{гама})_{\text{A3}} &= 957,93 \cdot 0,22 = 210,75 \text{ грн/т}; \end{aligned}$$

– для жирів:

$$A_{\text{ж}} = 10/1 = 10;$$

$$(\text{гама})_{\text{ж}} = 957,93 \cdot 10 = 9579,3 \text{ грн/т.}$$

Розрахунок розмірів відшкодування збитків, заподіяних водним об'єктам внаслідок скидання забруднюючих речовин зі зворотними водами здійснювали згідно формули 6.4:

$$\begin{aligned} Z &= 1,5 \cdot 1,2 \cdot 1,1 \cdot 1,5 \cdot [(1,185 \cdot 10^{-3} \cdot 638,94) + (4,92 \cdot 10^{-3} \cdot 119,74) + (0,128 \cdot 10^{-3} \cdot 4789,65) + \\ &+ (0,013 \cdot 10^{-3} \cdot 2902,53) + (0,255 \cdot 10^{-3} \cdot 210,75) + (0,299 \cdot 10^{-3} \cdot 9579,3)] \\ &= 14,6 \text{ грн/м}^3. \end{aligned}$$

Застосування запропонованого віброкавітаційного методу очищення дозволить зменшити техногенне навантаження на гідроекосистеми, величину збитків від скидання неочищених стоків у водні об'єкти, а також суттєво зменшити затрати на промислове водоочищення від органічних та біологічних забруднень, сприяючи покращенню якості води у водних об'єктах.

Висновки до розділу 6:

1. Розглянуто основні конструкції кавітаційних пристроїв і на основі аналізу їх переваг і недоліків обрано напрям подальших досліджень, спрямованих на створення більш перспективних віброкавітаційних апаратів.

2. Досліджено ефективність віброкавітаційної обробки при очищенні поверхневих та стічних вод в присутності азоту та встановлено синергізм їх спільної дії, що підтверджено розрахованими значеннями ефективних констант швидкості знезараження мікроорганізмів: $k_{\text{вібро/газ}} \gg k_{\text{вібро}} + k_{\text{газ}}$.

як для стоків пивзаводу: $(4,69 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1} \gg 2,17 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1} + 0,84 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1})$;

так і молокозаводу: $(4,22 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1} \gg 2,04 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1} + 0,67 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1})$.

3. Підтверджено ефективність сумісної дії газу та віброкавітації розрахованими ступенями очищення стічних вод молокозаводу від органічних забруднень за ХСК до 95,16 %, від біологічних забруднень за МЧ до 99,62 %, та стоків пивзаводу до 97,22 % і 99,75% відповідно.

4. Встановлено, що використання газу при віброкавітаційній обробці стоків дозволяє підвищити ефективність знезараження більше ніж на 17 % не залежно від хімічного складу стоків.

5. Створено спосіб віброрезонансної кавітаційної обробки рідин і для його реалізації розроблено вібраційний електромагнітний кавітатор резонансної дії, основною перевагою якого є висока продуктивність, придатність для обробки значних обсягів рідин у неперервному їх потоці.

6. Запропонована технологічна схема, що включає вібраційний електромагнітний кавітатор, може бути рекомендована для очищення від забруднюючих речовин виробничих стоків підприємств харчової промисловості. Проведені економічні розрахунки впровадження даної технології підтверджують її економічну доцільність, що дає можливість знизити затрати на водоочищення і уникнути платежів за скидання недостатньо очищених стоків.

Основні результати досліджень, описаних у 6 розділі дисертаційної роботи були покладені в основу для підготовки патентів [238, 247] та висвітлені у публікації [256].

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливе науково-практичне завдання – підвищення екологічної безпеки промислових підприємств шляхом створення основ кавітаційної технології очищення стічних вод, технічним рішенням якої є розроблення віброкавітаційного пристрою. Наукові і практичні результати дисертаційної роботи полягають у наступному:

1. Проведено аналіз сучасних досягнень стосовно вирішення проблеми техногенного забруднення довкілля стічними водами та розроблено основи кавітаційної технології очищення природних та стічних вод для зменшення кількості викидів органічних та біологічних забруднень у водне середовище.

2. Експериментально встановлено, що при барботуванні азоту в ультразвуковому полі досягається різного ступеня знезараження води від бактерій роду *Diplococcus* (89,83 %), *Sarcina* (88,41 %), *Bacillus* (68,44 %), *Pseudomonas* (66,07%), що зумовлено різними морфологічними ознаками досліджуваних мікроорганізмів (рід, форма, розміри, спорогенність). Встановлено відносний ряд ефективності впливу азоту в кавітаційних умовах на знезараження бактерій роду *Diplococcus* > *Sarcina* > *Pseudomonas* > *Bacillus*, і повітря: *Pseudomonas* > *Sarcina* > *Bacillus* > *Diplococcus*, що свідчить про залежність кавітаційного впливу на знезараження мікроорганізмів від природи барботованого газу.

3. Експериментально підтверджено, що в атмосфері азоту при кавітаційному очищенні поверхневих вод з різними вихідними параметрами досягнуто високого ступеня очищення (98,37-98,61 %) незалежно від початкової кількості мікроорганізмів.

4. З'ясовано, що використання азоту в кавітаційних умовах приводить до інтенсифікації процесу очищення стічних вод і дозволяє збільшити швидкість очищення більш, ніж на порядок, що виражається в підвищенні ефективності очищення на 22,04 % – для пивоварних стоків та на 34,29 % – для стоків молокозаводу.

5. Встановлено відносний ряд ефективності впливу природи газу на процес кавітаційного очищення промислових стоків, при цьому спостерігали точне

співпадіння щодо ефективності дії $N_2 > \text{пов.} > \text{Не}$ як для стоків молокозаводу, так і пивоварних. Виявлено синергічний ефект сумісної дії ультразвуку і газу та віброкавітації і газу:

$$k_{(УЗ/газ)} \gg k_{(УЗ)} + k_{(газ)}; \quad k_{(вібро/газ)} \gg k_{(вібро)} + k_{(газ)}.$$

6. Експериментально визначено оптимальні параметри кавітаційного знезараження та окиснення органічних сполук у стічних водах, а саме $T=313 \text{ K}$ при $p=0,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (надл.) для стоків молокозаводу та для пивоварних стоків $T=303 \text{ K}$ при $p=0,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (надл.), що дозволяє досягнути ступеня очищення стоків до 99,78% та 99,98% відповідно.

7. Розроблено математичні моделі, які описують і дають змогу прогнозувати біологічні процеси інактивації мікроорганізмів, окисні хімічні процеси, оптимізувати процес очищення стічних вод, проведена перевірка їх адекватності.

8. Розроблено конструкцію вібраційного електромагнітного кавітатора резонансної дії для очищення води при подачі азоту, який є ключовим елементом запропонованої технологічної схеми, що забезпечує видалення біологічних забруднень за МЧ до 99,62-99,75 % та хімічних забруднень за ХСК до 95,16-97,22 % для стоків молокозаводу та пивзаводу відповідно. Виконано техніко-економічне обґрунтування та розрахована еколого-економічна ефективність від впровадження запропонованої технології кавітаційного очищення стоків.

Результати дисертаційної роботи, а також основи технології кавітаційного очищення стічних вод апробовано на об'єктах ТзОВ «Пивоварня «Кумпель» (с. Сокільники), ТОВ «Кременецьке молоко» (с. Білокриниця) та в лабораторії ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (м. Івано-Франківськ).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике / Л. Бергман ; пер. с нем. под ред. В. С. Григорьева, Л. Д. Розенберга. – Изд. 2-е. – М. : Изд-во иностр. лит., 1957. – 726 с.
2. Розенберг Л. Д. Физика и техника мощного ультразвука : в 3-х кн. / ред. Л. Д. Розенберг. – М. : Наука, 1967 – 1970. Кн. 3. Физические основы ультразвуковой технологии. – 1970. – 687 с.
3. Эльпинер И. Е. Биофизика ультразвука / И. Е. Эльпинер. – М. : Наука, 1973. – 384 с.
4. Пирсол И. Кавитация : пер. с англ. / И. Пирсол; пер. Ю. Ф. Журавлев, под ред. с предисл. и дополнением Л. А. Эпштейна. – М. : Мир, 1975. – 92 с.
5. Mason T. J. Practical sonochemistry: power ultrasound uses and applications / T. J. Mason, D. Peters. – Woodhead Publishing, 2002. – 166 p.
6. Шутилов В. А. Основы физики ультразвука: учеб. пособие / В.А. Шутилов. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. – 280 с.
7. Новицкий Б. Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах (Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии) / Б.Г. Новицкий. – М. : Химия, 1983. – 192 с.
8. Маргулис М. А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях) : учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов. / М. А. Маргулис. – М. : Высш. шк., 1984. – 272 с.
9. Агранат Б. А. Основы физики и техники ультразвука: учеб. пособие для вузов / Б. А. Агранат, М. Н. Дубровин, Н. Н. Хавский [и др.]. – М. : Высш. шк., 1987. – 352 с.
10. Федоткин И. М. Кавитация, кавитационная техника и технология, их использование в промышленности: теория, расчеты и конструкции кавитационных аппаратов. Ч.1 / И. М. Федоткин, И. С. Гулый; под общ. ред. И. М. Федоткина. – К. : Полиграфкнига, 1997. – 839 с.

11. Сиротюк М. Г. Акустическая кавитация / М. Г. Сиротюк; отв. ред. В. А. Акуличев, Л. Р. Гаврилов ; Рос. акад. наук, Дальневост. отд-ние, Тихоокеан. океанол. ин-т им. В. И. Ильичева. – М. : Наука, 2008. – 272 с.
12. Васюкова Г. Т. Екологія. Підручник. / Г.Т. Васюкова, О.І. Грошева. – К.: Кондор, 2009. – 524 с.
13. Кучеренко О. Ю. Питна вода має стати національним пріоритетом / О.Ю. Кучеренко // Міжнар. наук.-практ. конф. «Якість питної води: нові підходи та шляхи вирішення». – Київ, 2008. – С.127- 132.
14. Пашков А. П. Проблеми забруднення поверхневих, підземних і стічних вод та заходи щодо їх ліквідації і запобігання в Україні / А. П. Пашков // Безпека життєдіяльності. – 2011. – № 4. – С. 10–16.
15. Луць В. Якість води: порівняльний аналіз Директиви Європейського Союзу та нормативно-правових актів України / В. Луць, П. Ланенчук, Т. Попович // Юридична Україна. – 2009. – № 4. – С. 51–55
16. Пономаренко Р. В. Підвищення рівня екологічної безпеки питного водопостачання регіону в умовах забруднення поверхневого джерела / Р.В.Пономаренко // Екологічна безпека. – Кременчук: КрНУ, 2013. – Вип. 1/2011(15). – С. 24–27.
17. Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2012 році / Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України. – К., 2013. – 450 с.
18. Дронова Н. Питна вода як фактор ризику / Н. Дронова // Kyiv Weekly. – 2006. – № 44 (229). – С. 5.
19. Сабан В. З. Заходи із забезпечення екологічної безпеки підземних вод при експлуатації нафтових родовищ на кінцевій стадії розробки / В.З. Сабан, Я.М. Семчук, Б.Ю. Депутат // Науковий вісник Кременчуцького національного університету ім. Михайла Остроградського “Екологічна безпека”. – 2012. – №2. – С. 25-28.
20. Сабан В. З. Контроль за станом і охороною поверхневих та підземних вод у процесі спорудження та експлуатації свердловин / В.З. Сабан, Я.М. Семчук //

Науковий вісник Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу. – 2009. – №1 (19). – С. 16-19.

21. Рудько Г. І., Адаменко О. М. Екологічний моніторинг геологічного себредовища / Г. І. Рудько, О. М. Адаменко. – Львів: Видавничий центр Львів. нац. ун-ту ім. І.Франка, 2001. – 246 с.

22. Торкатюк В. И. Управление водными ресурсами в Украине / В.И.Торкатюк, А. Л. Шутенко, Е. Ю. Александрова [и др.] // Коммунальное хозяйство городов : науч.-техн. сб. – К. : Техніка, 2010. -- Вып. 93. – С. 12 – 29. – (Серия «Технические науки и архитектура»).

23. Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води : підр. / А. К. Запольський. – К. : Вища шк., 2005. – 672 с.

24. Екологія Львівщини 2012. – Львів: ЗУКЦ, 2013. – 130 с.

25. Матеріали до Національної доповіді України про стан навколишнього природного середовища у 2013 році [Електронний ресурс]: Регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища у Львівській області в 2013 році / Департамент екології та природних ресурсів. – 274 с. Режим доступу : [//www.ekologia.lviv.ua/file/monitoring/nacdop_2014.pdf](http://www.ekologia.lviv.ua/file/monitoring/nacdop_2014.pdf)

26. Матеріали до Національної доповіді України про стан навколишнього природного середовища у 2012 році [Електронний ресурс]: Регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища у Львівській області в 2012 році / Департамент екології та природних ресурсів. – 270 с. Режим доступу: http://www.ekologia.lviv.ua/file/monitoring/ND_2012.pdf

27. Джигирей В. С. Екологія та охорона навколишнього природного середовища. – К. : Т-во „Знання”, КОО, 2000. – 203 с.

28. Воронов Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод: учебник для вузов / Ю. В. Воронов, С. В. Яковлев. – М. : Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. – 704 с., ил. – ISBN 5-93093-119-4

29. Айрапетян Т. С. Водне господарство промислових підприємств: навч. посібник / Т. С. Айрапетян // Харк. нац. акад. міськ. госп-ва. – Х. : ХНАМГ, 2010. – 280 с.

30. Айрапетян Т. С. Конспект лекцій з дисципліни «Технологія очищення промислових стічних вод» (для студентів 4 курсу денної форми навчання напряму підготовки 6.060103 «Гідротехніка (Водні ресурси)», 0926 «Водні ресурси» / Т. С. Айрапетян; Харк. нац. акад. міськ. госп-ва. – Х. : ХНАМГ, 2008. – 81 с.

31. Ткаченко Т. Л. Інтенсифікація аеробної ферментації стічних вод підприємств молокопереробної галузі / Т. Л. Ткаченко, О. І. Семенова, Н. О. Бублієнко // Екологія / Ekology – 2009 : II Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю, Вінниця, 23-26 вересня 2009. – С. 66.

32. Яковлев С. В. Биологическая очистка производственных сточных вод: Процессы, аппараты и сооружения / С. В. Яковлев, И. В. Скирдов, В. П. Швецов [и др.]; Под ред. С. В. Яковлева. – М. : Стройиздат, 1985. – 208 с., ил. – (Серия «Охрана окружающей природной среды»).

33. Лоренц В. И. Очистка сточных вод предприятий пищевой промышленности / В. И. Лоренц. – К. : Будівельник, 1972, – 188 с.

34. Кезля К. О. Очищення стічних вод молокопереробних підприємств – перспективний напрям прикладної екології / К. О. Кезля, Т. Л. Ткаченко, О. І. Семенова, Н. О. Бублієнко // Збірник тез доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції "Вода в харчовій промисловості". – Одеса : ОНАХТ, 2011. – С. 144–145.

35. Эпоян С.М. Анализ существующих методов очистки сточных вод молокозаводов / С. М. Эпоян, Н. С. Горбань, С. С. Фомин // Науковий вісник будівництва. – Харків : ХДГУБА, ХОГВ АБУ, 2010. – Вип. 57. – С. 393–398.

36. Семенова О. І. Молочна сироватка як цінний вторинний матеріальний ресурс / О. І. Семенова, М. М. Самсоєнко, Д. А. Леоп'яса // Perspektywy rozwoju nauki we wspolczesnym swiecie. – Краков, 2012. – С. 30–31.

37. Водоподготовка: Справочник. / Под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С.Е. Беликова. – М. : Аква-Терм, 2007. – 240 с.

38. Кульский Л. А. Химия воды: Физико-химические процессы обработки природных и сточных вод / Л. А. Кульский, В. Ф. Накорчевекая – К. : Вища школа. Головное изд-во, 1983. – 240 с.

39. Гончарук В. В. Современное состояние проблемы обеззараживания воды / В. В. Гончарук, Н. Г. Потапченко // Химия и технология воды. – №2, 1998. – С. 190–217.
40. Новиков А. В. Улучшение качества природных и очистка сточных вод : учебное пособие / А. В. Новиков, Ю. П. Женихов. – Ч. 1. 1-е изд. – Тверь: ТГТУ, 2006. – 112 с.
41. Терновська О. І. До питання водозабезпечення та водопостачання деяких регіонів України і показників якості води / О. І. Терновська, М. В. Бугас, С. М. Заблоцький, І. М. Єріна // Коммунальное хозяйство городов : науч.-техн. сб. – К. : Техніка, 2010. – Вып. 93. – С. 34–38. – (Серия «Технические науки и архитектура»).
42. Фалендыш Н. Ф. Как "готовится" питьевая вода. Альтернативные технологии водоподготовка / Н. Ф. Фалендыш // Водоочистка. – 2009. – №3. – С. 27–30.
43. Петренко Н. Ф. Побічні продукти знезараження питної води хімічними окислювачами (Огляд літератури та власних досліджень) / Н. Ф. Петренко // Вода: гигиена и экология. – 2013. – № 1(1). – С. 158–177.
44. Рахманин Ю. А. Состояние и тенденции развития технологий обеззараживания воды для питьевых целей / Ю. А. Рахманин, Р. И. Михайлова // Актуальні проблеми транспортної медицини. – 2009. – № 1. – С. 87–89.
45. Чичирова Н. Д. Технологии очистки воды и смежные проблемы химической технологии и теплоэнергетики / Н. Д. Чичирова, И. В. Евгеньев // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 1999. – №2. – С. 1–8.
46. Крисник-Кинней Е. Влияние хлорирования очищенных сточных вод на различные группы колиформных бактерий / Е. Крисник-Кинней // Химия промышленных сточных вод. – М. : Химия, 1983. – С. 146–152.
47. Новосильцев Г. И. Оценка паразитоцидного действия современных методов обеззараживания воды возбудителей кишечных паразитарных болезней /

Г. И. Новосильцев, А. И. Чернышенко, М. Е. Батаева [и др.] // Материалы московского международного водного форума ЭКВАТЕК-2008.

48. Авчинников А. В. О способах консервации питьевой воды на автономных объектах (обзор) / А. В. Авчинников, Ю. А. Рахманин, Е. Г. Жук, И. П. Рыжова // Гигиена и санитария. – 1996. – №2. – С. 9–13.

49. Кузубова Л. И., Кобрина В. П. Химические методы подготовки воды (хлорирование, озонирование, фторирование): Аналит. Обзор / Л. И. Кузубова, В. П. Кобрина // СО РАН, ГННГБ, НИОХ. – Новосибирск, 1996. – 132 с.

50. Singer P. C. Assesing ozonation research needs in water treatment / P. C. Singer // J. Amer. Water Works Assos. – 1990. – Vol. 82, № 10. – P.78–88.

51. Крамаренко Л. В. Курс лекцій з дисципліни "Спецкурс по очищенню природних вод" / Л. В. Крамаренко // Хар. нац. акад. міськ. госп-ва. – Х. : ХНАМГ, 2010. – 122 с.

52. Ершов Б. Г. Кинетические закономерности разложения озона в воде / Б. Г. Ершов, П. А. Морозов, А. В. Гордеев, А. Ф. Селиверстов // Химия и технология воды. – 2009. – 31, № 6. – С. 665–676.

53. Кульский Л. А. Основы химии и технологии воды / Л. А. Кульский. – К. : Наукова думка, 1991. – 568 с.

54. Минц О. Д., Королева М. В. Использование озона в системах оборотного водоснабжения / О. Д. Минц, М. В. Королева // Водоснабжение и санитарная техника. – 1996. – №2. – С. 30–31.

55. Веретільник Т. І. Технологія очищення стічних вод із використанням кавітаційних пристроїв / Т. І. Веретільник, О. М. Яхно // Наук. вісті ІТГУУ "КІП". – 2010. – № 6. – С. 78–83.

56. Житенев Б. Н. Характеристика окислителей, применяемых для очистки природных вод в целях технического водоснабжения / Б. Н. Житенев, С. В. Андреюк / Вестник Брестского государственного технического университета. – 2013. – № 2. – С.33–35. – (Серия «Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология»).

57. Шмутер Г. М. Гигиеническая оценка электрохимического метода обеззараживания воды серебром / Г. М. Шмутер, П. В. Изотова, А. Л. Масленко, А. А. Фурман, Т. Т. Соболевская // Гигиена и санитария. – 1986. – №12 – С. 10–11.
58. Когановский А. М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, Р. М. Марутовский, И. Г. Рода. – М. : Химия, 1983. – 288 с.
59. Гомеля М. Д. Створення нових ресурсозберігаючих технологій кондиціонування та очищення води для промислових систем водокористування : автореф. дис... д-ра техн. наук: 21.06.01 «Екологічна безпека»/ Гомеля Микола Дмитрович ; НАН України, Ін-т колоїд. хімії та хімії води ім. А. В. Думанського. - К., 2003. - 40 с.
60. Єріна І. М. Міркування з приводу застосування нових реагентів для очищення річкової води / І. М. Єріна, О. І. Терновська // Комунальне господарство міст : наук.-техн. зб. – Х. : ХНАМГ, 2011. – Вип. 99. – С. 293–299. – (Серія «Технічні науки та архітектура»).
61. Сабан В. З. Охорона гідросфери шляхом інтенсифікації очищення стічних вод флокулянтами / В.З. Сабан, Я.М. Семчук // Нафтова і газова промисловість. – 2010. – №1. – С. 60-62.
62. Хижняк О. О. Проблема знезаражування природної води / О. О. Хижняк // Наукові вісті. – 2007. – № 5. – С. 129–135.
63. Благодарная Г. И. Анализ методов очищения высококонцентрированных сточных вод предприятий пищевой промышленности / Г. И. Благодарная, А. А. Шевченко, С. В. Лунии // Коммунальное хозяйство городов : науч.-техн. сб. – К. : Техніка, 2010. – Вып. 93. – С. 176–182. – (Серия «Технические науки и архитектура»).
64. Митченко Т. Е. Обзор украинского рынка материалов для водоподготовки / Т. Е. Митченко, В. И. Рудницкий, Е. М. Светлейшая // Вода і водоочисні технології. – 2010. – № 11–12. – С. 20–21.
65. Крусир Г. В. Перспективы использования дрожжевых осадков винодельческих предприятий / Г. В. Крусир, И. Ф. Соколова // Екологічна безпека.

Розробка екологічно безпечних технологій процесів і устаткування. – № 2/2013 (16). – С. 111–114.

66. Грушко Я. М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник / Я. М. Грушко. – 2-е изд., пере-раб. и доп. – Л. : Химия, 1982. – 216 с.

67. Душкин С. С. Прогрессивные технологии в области очистки природных и сточных вод / С. С. Душкин, Г. И. Благородная // Коммунальное хозяйство городов : науч.-техн. сб. / Харьк. нац. акад. гор. хоз-ва ; [редкол. : Шутенко Л. Н. (отв. ред.) и др.] – 2010. – Вып. 93. – С. 3–12. – (Серия «Технические науки и архитектура»).

68. Пат. 61782 Україна, МПК С02F 1/34 С02F 3/06. Кавітаційний пристрій для очищення та знезараження стічних вод / Т. І. Веретільник – № u201101003 ; заявл. 31.01.2011 ; опубл. 25.07.2011, Бюл. № 14. – 3 с.

69. Пат. № 69354 Україна, МПК С02F 1/28, С02F 3/30. Спосіб очищення стічних вод від амонійного азоту / А. М. Мальований, Й. Й. Ятчинин, М. С. Мальований; заявник і патентовласник Нац. Ун-т «Львівська політехніка». – № u201112243 ; заявл. 19.10.2011 ; опубл. 25.04.2012, Бюл. № 8. – 5 с.

70. Пат. № 49141 Україна, МПК С02F С05F 3/06, С05F 3/00. Спосіб очищення виробничих стічних вод / Г. С. Рубцов, В. С. Васильєв, М. В. Гавриш, С. Б. Смірнов, Г.А. Баранов. – № u200907426 ; заявл. 15.07.2009 ; опубл. 26.04.2010, Бюл. № 8. – 4 с.

71. Пат. 35132 Україна, МПК С02F 9/00, С02F 1/02, С02F 1/32. Спосіб очищення і знезаражування стічних вод / Р. Р. Харів, І. М. Трушенко – № u200809727 ; заявл. 25.07.2008 ; опубл. 26.08.2008, Бюл. № 16. – 3 с.

72. Пат. 82004 Україна, МПК (2006) С02F 1/46. Спосіб очищення і знезараження стічних вод електросерозійною коагуляцією / В. Г. Каплуненко, М. В. Косінов, М. Г. Чаусов, В. П. Ярославський, Д. О. Мельничук; заявник і патентовласник Нац. Аграрний ун-т. – № a200607378 ; заявл. 03.07.2006 ; опубл. 25.02.2008. – 3 с.

73. Пат. 83891 Україна, МПК C02F 1/30. Вібраційний пристрій для очистки та підготовки питної води / Р. І. Сілін, А. І. Гордєєв, В. П. Франчук, Р. С. Сілін, В. І. Кухар; заявник і патентовласник Хмельницький нац. ун-т. – № 201214677 ; заявл. 21.12.2012 ; опубл. 10.10.2013, Бюл. № 19. – 3 с.

74. Пат. 41748 Україна, МПК 7 C02F 1/00. Спосіб підготовки питної води / О. Р. Гашин, Т. М. Вітенько ; заявник і власник патенту ТДГУ ім. І. Пулюя. – № u200813959 ; заявл. 04.12.2008 ; опубл. 10.06.2009, Бюл. № 11. – 2 с.

75. Пат. 43719 Україна, МПК (2009) B01F 5/00 B01J 19/00 C02F 1/780. Кавітаційний реактор / О. І. Некоз, О. А. Литвиненко, О. А. Колногуз; заявник і власник патенту НУХТ – № u200903621 ; заявл. 13.04.2009 опубл. 25.08.2009, Бюл. № 16. – 3 с.

76. Ярмаркин Д. А. Кавитационные технологии в пищевой промышленности / Д. А. Ярмаркин [и др.] // Молодой ученый. – 2014. – № 8. – С. 312–315.

77. Воронцова С. І. Збільшення терміну зберігання хлібного квасу за допомогою ультразвукової кавітації / С. І. Воронцова, П. О. Троценко, В. Є. Носенко, В. Л. Прибильський // Наукові праці НУХТ. – 2003. – № 14. – С. 71–73.

78. Потапченко Н. Г. Оценка совместного действия УФ – излучения ихлора на выживаемость микроорганизмов в воде / Н. Г. Потапченко, И. П. Томашевская, В. В. Ильяшенко // Химия и технология воды. – 1993. – № 9–10. – С. 678–682.

79. Сапрыкина М. Н. Обеззараживающее действие УФ-излучения по отношению к микромицетам / М. Н. Сапрыкина, А. О. Самсонов-Годоров, В. В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2009. – 31, № 5. – С. 575–582.

80. Ульянов А. Н. Технология "Лазурь" – новый шаг в обеззараживании воды и стоков / А. Н. Ульянов // Вода: химия и экология. – 2009. – № 5. – С. 11–15.

81. Кочубей-Литвиненко О. В. Обработка творожной сыворотки электроискровыми разрядами / О. В. Кочубей-Литвиненко, О. А. Черношок // Молочная промышленность. – 2013. – № 11 – С. 58–59.

82. Елизарова Т. В. Гигиена питьевой воды: Учебное пособие / Т. В. Елизарова, Л. А. Михайлова. – Чита : ИИЦ ЧГМА, 2007. – 80 с.
83. Шиляев А. С. Физические основы применения ультразвука в медицине и экологии : учебно-методическое пособие / А. С. Шиляев, С. П. Кундас, А. С. Стукин; под общ. ред. профессора С. П. Кундаса. – Минск : МГЭУ им. А. Д. Сахарова, 2009. – 110 с.
84. Гончарук В. В. Использование ультразвука при очистке воды / В. В. Гончарук, В. В. Маляренко, В. А. Яременко // Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30, № 3. – С. 274–277
85. Кульский Л. А. Основы физико-химических методов обработки воды : учебное пособие / Л. А. Кульский. – М. : Коммунахоз, 1962. – 220 с.
86. Промтов М. А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов / М. А. Промтов // Вестник ТГТУ. – 2008. – Т. 14. № 4. – С. 861–867.
87. Suslick Kenneth S. Ultrasound. Its Chemical, Physical, and Biological Effects / Kenneth S. Suslick. – Ed. VCH, New York, 1988. – 336 p.
88. Шестков С. Д. Ультразвуковая обработка молочных систем для улучшения их свойств / С. Д. Шестков, О. Н. Красуля, Р. Ринк, М. Ашоккумар // Техническая акустика. – 2013. – Т. 13 – С. 7–9.
89. Петренко Н. Ф. Комбинированные методы очистки и обеззараживания воды / Н.Ф. Петренко, А.В. Мокиенко // Вода і водоочисні технології. – 2010. – № 1–2. – С. 37–47.
90. Гончарук В. В. Фотоокислительная деструкция органических соединений пероксидом водорода в воде / В. В. Гончарук, П. М. Соболева, А. А. Носопович // Химия и технология воды. – 2010. – Т. 32, № 1. – С. 30–56
91. Ульянов А. Н. Особенности интенсификации процесса обеззараживания воды ультрафиолетом и ультразвуком / А. Н. Ульянов // Водоочистка. – 2011. – № 10. – С. 14–19. – (Водоочистка и водоотведение).

92. Broekman S. Ultrasonic treatment for microbiological control of water systems / S. Broekman, O. Pohlmann, E.S. Beardwood, E. Cordemans de Meulenaer // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2010. – Volume 17, Issue 6, – pp. 1041–1048.
93. Munter Rein Advanced Oxidation Processes – Current Status and Prospects / Rein Munter // *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* – 2001 – № 50(2) – pp. 59–80.
94. Dr. Bill Grote Application of advanced oxidation processes (AOP) in water treatment / Dr. Bill Grote // 37th Annual Qld Water Industry Operations Workshop Parklands, Gold Coast (5–7 June). – 2012. – pp. 17–23.
95. Mohajerani M. An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for wastewater treatment / M. Mohajerani, M. Mehrvar, F. Ein-Mozaffari // *International Journal of Engineering*. – 2009. – № 3 (2). – pp. 120–146.
96. Zhou H. Advanced treatment technologies in water and wastewater treatment / H. Zhou, D. W. Smith // *J. Environ. Eng. Sci.* – 2002. – № 1(4). – pp. 247–264.
97. Anju S. G. Zinc oxide mediated sonophotocatalytic degradation of phenol in water / S. G. Anju, Suguna Yesodharan, E. P. Yesodharan // *Chem. Eng. J.* – 2012. – № 189–190. – pp. 84–93.
98. Poyatos J. M. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art / J. M. Poyatos, M. M. Muñoz, M. C. Almecija, J. C. Torres, E. Hontoria, F. Osorio // *Water, Air, and Soil Pollution*. – January, 2010. – Volume 205, Issue 1–4. – pp. 187–204.
99. Tezcanli-Guyer G. Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes / G. Tezcanli-Guyer, N. H. Ince // *Ultrasonics*. – 2004. – № 42 – pp. 603–609.
100. Jiang Y. Degradation of trace contaminants using coupled sonochemistry and Fenton's reagent / Y. Jiang, T.D. Waite // *Water Science and Technology*. – IWA Publishing, 2003. – Vol. 47 № 10. – pp. 85–92.
101. Sharma S. K. *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention* / S. K. Sharma, Sanghi R. eds. – Springer, 2012. – XX. – 460 p. – ISBN 978-94-007-4204-8.

102. Гриневич В. И. Деструкция фенола и синтетических поверхностно-активных веществ, растворенных в воде, при электрохимическом воздействии совместно с озонированием / В. И. Гриневич, А. А. Гушин, Н. А. Пластинина // *Химия и химическая технология*. – 2009. – № 2. – С. 130–134.
103. Weavers L. K. Aromatic compound degradation in water using a combination of sonolysis and ozonolysis / L. K. Weavers, F. H. Ling, M. R. Hoffmann // *Environ Sci Technol*. – 1998. – № 32 (18) – pp. 2727–2733.
104. Tarr M. A. Chemical degradation methods for wastes and pollutants: environmental and industrial applications / Matthew A. Tarr // Marcel Dekker Inc. *Environmental Science & Pollution*. – CRC Press, 2003. – Vol 26. – 314 p. – ISBN : 0824743075.
105. Hua I. Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology / I. Hua, M. R. Hoffmann // *Environ. Sci. Technol*. – 1997. – № 31. pp. 2237–2243.
106. Kang J. W. Hoffmann M. R. Kinetics and mechanism of the sonolytic destruction of MTBE by ultrasonic irradiation in the presence of ozone / J. W. Kang, M. R. Hoffmann // *Environ. Sci. Technol*. – 1998. – № 32. – pp. 3194–3199.
107. Lesko T. Sonochemical decomposition of phenol : evidence for a synergistic effect of ozone and ultrasound for the elimination of total organic carbon from water / T. Lesko, A. G. Colussi, M. R. Hoffmann // *Environ. Sci. Technol*. – 2006. – 40. – pp. 6818–6823.
108. Weavers L. K. Kinetics and mechanism of pentachlorophenol degradation by sonication, ozonation and sonolytic ozonation / L. K. Weavers, N. Malmstadt, M. R. Hoffmann // *Environ. Sci. Technol*. – 2000. – № 34. – pp. 1280–1285.
109. Kidak R. Degradation of atrazine by advanced oxidation processes / R. Kidak, S. Dogan // *Sixteenth International Water Technology Conference*. – IWTC Istanbul, Turkey, 2012. – № 16. – p. 8.
110. Гащин О. Р. Гідродинамічна кавітація в процесах знезараження під дією хімічних окислювачів / О. Р. Гащин, Т. М. Вітенько // *Вісник Східноукраїнського*

національного університету імені Володимира Даля. – Луганськ, 2007. – № 3 (109) – с. 49–53.

111. Вітенько Т. М. Інактивація мікроорганізмів E.coli під час знезаражування йонами срібла в умовах кавітаційного перемішування / Т. М. Вітенько, О. Р. Гацци, Я. М. Гумницький // Вісник Нац. ун-т «Львів. політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування : [зб. наук. пр.] / відп. ред. Й. Й. Ягчишин. – 2010. – № 667. – С. 258–261.

112. Некоз О. І. Кавітаційна технологія очищення стічних вод від токсичних речовин / О. І. Некоз, О. А. Литвиненко, Р. В. Логвінський // Вібрації в техніці та технологіях. – 2012. – № 2 (66). – С. 112–115.

113. Лиходумова М. А. Инновационные технологии водоподготовки для производства слабо- и безалкогольной продукции / М. А. Лиходумова [и др.] // Молодой ученый. – 2013. – № 10. – С. 159–161.

114. Прохасько Л. С. Применение гидродинамических кавитационных устройств для дезинтеграции пищевых сред / Л. С. Прохасько, М. Б. Ребезов, Б. К. Асенова, О. В. Зинина, Р. В. Залилов, Д. А. Ярмаркин // Сборник научных трудов Sworld по материалам международной научно-практической конференции. – 2013. – Т. 7, № 2. – С. 62–67.

115. Кондратьева А. В. Новые технологии обработки молочной продукции (на примере молока коровьего) / А. В. Кондратьева, Д. А. Ярмаркин, Л. С. Прохасько, Б. К. Асенова, Р. В. Залилов // Молодой ученый. – 2013. – № 10. – С. 146–149.

116. Быков, А. В. К вопросу использования кавитации в перерабатывающей промышленности сельскохозяйственного сырья / А. В. Быков, Е. С. Назарова // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры : Всеросс. науч.–методич. конфер. – Секция «Роль прикладной биотехнологии и инженерии в развитии инновационного потенциала региона». – Оренбург, 2013. – С. 934–935.

117. Suslick K. S. Acoustic cavitation and its chemical consequences / K. S. Suslick, Y. Didenko, M. M. Fang, T. Hyeon, K. J. Kolbeck, W. B. McNamara III, M. M. Mdleleni.

M. Wong // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 1999. – № 357 (1751). – pp. 335–353.

118. Sácz V. Sonoelectrochemical synthesis of nanoparticles / V. Sácz, T. J. Mason // *Molecules* – 2009. – Vol. 14, Issue 10. – pp. 4284–4299.

119. Хмелев В. П. Применение ультразвука высокой интенсивности в промышленности / В. П. Хмелев, А. П. Сливин, Р. В. Барсуков, С. П. Цыганок, А. В. Шалунов // Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – 203 с.

120. Червяков В. М. Гидродинамические и кавитационные явления в роторных аппаратах : монография / В. М. Червяков, В. Ф. Юдаев. – М. : «Издательство Машиностроение-1», 2007. – 128 с.

121. Мокрий Є. М. Каталітичні реакції в умовах кавітації / Є. М. Мокрий, В. Л. Старчевський – Львів: Світ, 1993. – 69 с.

122. Балдев Р. Применения ультразвука / Р. Балдев, В. Раджендран, П. Паланичами ; пер. с англ. А. Ширшова. – М. : Техносфера, 2006. – 576 с. – (Мир физики и техники). – ISBN 5-94836-088-1

123. Макароцкий А. Г. Клинические аспекты использования низкочастотного ультразвука в хирургии панкреонекроза : учебно-методическое пособие / А. Г. Макароцкий, С. А. Чернядьев, Д. В. Айрапетов, Н. Ю. Коробова ; под ред. А. Г. Макароцкого // Уральская медицинская академия. – Екатеринбург, 2011. – 32 с.

124. Neppolian V. Hybrid sonochemical treatments of wastewater: sonophotochemical and sonoelectrochemical approaches / V. Neppolian, M. Ashokkumar, I. Tudela, J. González-García. Part I: Description of the techniques. In Sharma S. K., Sanghi R. (eds.), *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention* // Springer Dordrecht Heidelberg – New York London, 2012. – pp. 267–302. – ISBN 978-94-007-4203-1.

125. Берник І. М. Інтенсифікація технологічних процесів обробки харчових середовищ / І. М. Берник // *Вібрації в техніці та технологіях*. – 2013. – Вип. 3(71). – С. 109–115.

126. Некоз О. І. Інтенсифікація технологічних процесів у гідродинамічних кавітаційних апаратах / О. І. Некоз, О. А. Литвиненко, З. Кондрат // Вібрації в техніці та технологіях. – 2009. – № 3 (55). – С. 114–116.

127. Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях / Г. Флинн // Физическая акустика / Под ред. У. Мезона. – М.: Мир. 1967. – т. 1, Часть. Б. – С. 7–138.

128. Chen D. Applications of ultrasound in water and wastewater treatment / D. Chen, S. K. Sharma, A. Mudhoo (eds) Handbook on application of ultrasound: sonochemistry for sustainability //CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton. – August, 2012 – ISBN: 9781439842065.

129. Мокрый Е. Н. Интенсификация процессов окисления альдегидов в жидкой фазе : монография / Е. Н. Мокрый. – Львов : Вища шк., 1984. – 156 с.

130. Маргулис М. А. Сонолюминесценция / М. А. Маргулис // Успехи физических наук. – 2000. –Т. 170, № 3. – С. 263–287.

131. Федоткин И. М. О возможностях получения избыточной энергии при кавитации / И. М. Федоткин // Физика сознания и жизни, космология и астрофизика. – 2009. – Том 9, № 2. – С. 52–64 .

132. Сиротюк М. Г. Экспериментальные исследования ультразвуковой кавитации / М. Г. Сиротюк ; под ред. Л. Д. Розенберга // Мощные ультразвуковые поля. – М. : Наука, 1968. – Ч. 5. – С. 168–220.

133. Маргулис М. А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция / М. А. Маргулис. – М. : Химия, 1986. – 288 с.

134. Ta Yeong Wu Advances in Ultrasound Technology for Environmental Remediation / Ta Yeong Wu, Ningqun Guo, Chee Yang Teh, Jacqueline Xiao Wen Hay. New York : Springer, Briefs in Molecular Science, 2191-5407 2013 VI, 120 p. ISBN: 978-94-007-5532-1.

135. Бирюков Д. А. Электризация жидкости при сонолюминесценции / Д. А. Бирюков, Д. Н. Герасимов, О. А. Синкевич // Письма в ЖТФ – 2014. – Т. 40, вып. 3. – С. 90–94.

136. Mason T. J. Trends in Sonochemistry and Ultrasonic Processing / T. J. Mason // AIP Conf. Proc. – 2012. – 1433 (1). – pp. 21–26.
137. Эльпинер И. Е. Ультразвук и клетка / И. Е. Эльпинер // Природа. – 1966. – № 7. – С. 23–32.
138. Шулаков В. В. Влияние ультразвуковой аэрозольной обработки ран на анаэробную микрофлору гнойных очагов челюстно-лицевой области / В. В. Шулаков, В. Н. Царев, Г. Е. Цыбров // Вестн. РАМН. – 1996. – № 8. – С. 22–26.
139. Piyasena P. Inactivation of microbes using ultrasound : a review / P. Piyasena, E. Mohareb, R. C. McKellar // International Journal of Food Microbiology. – 2003. – № 87. – pp. 207–216.
140. Гашин О. Р. Інтенсифікація процесів знезараження води з використанням гідродинамічних кавітаційних пристроїв : автореф... к. техн. наук, спец.: 05.17.21 - технологія водоочищення / О. Р. Гашин. Нац. технічний ун-т "Київський політехнічний ін-т" – К. , 2009. – 20 с.
141. Акопян Б. В. Основы взаимодействия ультразвука с биологическими объектами: Ультразвук в медицине, ветеринарии и экспериментальной биологии: Учеб. пособие / Б. В. Акопян, Ю. А. Ершов ; под ред. С. И. Щукина. – М. : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. – 224 с.
142. Mason T. J. The uses of ultrasound in food technology / T. J. Mason, L. Paniwnyk, J. P. Lorimer // Ultrasonics Sonochemistry. – 1996. – № 3. – pp. 253–260.
143. Juraga E. Application of high intensity ultrasound treatment on Enterobacteriae count in milk. E. Juraga, B. Sobota, Z. Herceg, A. Režek Jambrak // Mljekarstvo.– 2011. – № 61 (2). – pp. 125–134.
144. Wu Xiaoge Evaluation of the mechanisms of the effect of ultrasound on *Microcystis aeruginosa* at different ultrasonic frequencies / Xiaoge Wu, E.M. Joyce, T. J. Mason // Water Research. – 2012. – № 46 (9). – pp. 2851–2858.
145. Phull S. S. The development and evaluation of ultrasound in the biocidal treatment of water / S. S. Phull, A. P. Newman, J. P. Lorimer, B. Pollet, T. J. Mason // Ultrason. Sonochem. – 1997. – № 4 (2). – pp. 157–164.

146. Берген И. Г. Определение чувствительности микроорганизмов к воздействию озонированного раствора и ультразвука / И. Г. Берген, Г. Ц. Дамбаев, И. В. Колесникова, А. В. Богоутдинова // Сибирский онкологический журнал. – 2009. – №1. – С. 30–31.
147. Evora V. F. Ultrasonic Disinfection of Water Suspensions of Escherichia Coli and Legionella Pneumophila / V. F. Evora, G. J. Kavarnos // NUWC-NPT Technical Report 11, 086. – 1999. – 18 p.
148. Коваль І. З. Ефективна дія ультразвуку на бактерії групи кишкової палички : зб. наук. пр. / І. З. Коваль, Л. І. Шевчук, В. Л. Старчевський // Вісник Нац. ун-ту «Львів. політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування : [зб. наук. пр.] / відп. ред. Й. Й. Ятчишин. – 2010. – № 667 – С. 234–237.
149. Евстигнеев В. В. Кавитация в технологиях очистки сточных вод / В. В. Евстигнеев, В. А. Кулагин // В мире научных открытий. – 2010. – № 5 (11), Ч. I. – С. 87–90.
150. Ценгер И. М. Обеззараживание поверхности стекла высокочастотным ультразвуком / И. М. Ценгер // Вестник ВСГУТУ. – 2013. – № 4 (43). – С. 174–177.
151. Вітенько Т. М. Механізм та кінетичні закономірності інтенсифікуючої дії гідродинамічної кавітації у хіміко-технологічних процесах : автореф. дис. на здоб. наук. ступеня д-ра техн. наук : спец. 05.17.08 «Процеси й обладнання хім. Технології» / Т. М. Вітенько; Нац. ун-т «Львівська політехніка». - Л., 2010. – 36 с.
152. Joyce E. The development and evaluation of ultrasound for the treatment of bacterial suspensions. A study of frequency, power and sonication time on cultured bacillus us species / E. Joyce, S. S. Phull, J. P. Lorimer, T. J. Mason // Ultrasonics Sonochemistry. – 2003. – № 10. – P. 315–318.
153. Garcia M. L. Effect of heat and ultrasonic waves on the survival of two strains of Bacillus subtilis / M. L. Garcia, J. Burgos, B. Sanz, J. A. Ordoñez // J. Appl. Bacteriol. – 1989. – № 67 (6). – pp. 619–628.
154. Gaoa S. Inactivation of bacteria and yeast using high-frequency ultrasound treatment / Shengpu Gaoa, Yacine Hemara, Muthupandian Ashokkumard, Sara Paturela, Gillian D. Lewis // Water Res. – Volume 60. – pp. 93–104.

155. Raso J. Inactivation of *Bacillus subtilis* spores by combining ultrasonic waves under pressure and mild heat treatment / J. Raso, A. Palop, R. Pagán, S. Condón // *J. Appl. Microbiol.* – 1998. – № 85. – pp. 849–854.
156. Maleki A. Assessment of ultrasound irradiation on inactivation of gram negative and positive bacteria isolated from hospital in aqueous solution / Afshin Maleki, Behzad Shahmoradi, Hiua Daraei, Enayatollah Kalantar // *J. Adv. Environ. Health. Res.* – 2013. – Vol. 1, № 1. – pp. 9–14.
157. Ordoñez J. A. Effect of combined ultrasonic and heat treatment (thermoultrasonication) on the survival of a strain of *Staphylococcus aureus* / J. A. Ordoñez, M. A. Aguilera, M. L. Garcia, B. Sanz // *J. Dairy Res.* – 1987. – № 54 (1). – pp. 61–67.
158. Pagán R. Resistance of heat-shock cells of *Listeria monocytogenes* to manosonication and mano-thermo-sonication / R. Pagán, P. Mañas, A. Palop, F. J. Sala // *Lett. Appl. Microbiol.* – 1999. – № 28. – pp. 71–75.
159. Raso J. Influence of temperature and pressure on the lethality of ultrasound / J. Raso, R. Pagán, S. Condón, F. J. Sala // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1998. – № 64. – pp. 465–471.
160. Hoffmann M. R. Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water / M. R. Hoffmann, I. Hua, R. Hochemer // *Ultrasonic Sonochemistry.* – 1996. – 3. – pp. 163–172.
161. Мокрый Е. П. Ультразвук в процессах окисления органических соединений / Е. Н. Мокрый, В. Л. Старчевский. – Львов: Вища шк. Изд-во при Львов. ун-те, 1987. – 120 с.
162. Kulkarni Amol A. Techniques Of Wastewater Treatment / Amol A. Kulkarni, Mugdha Deshpande, A. B. Pandit // *Resonance.* – 2000. – Vol. 5, Issue 12. – pp. 64–74.
163. Serpone N. Sonochemical oxidation of phenol and three of its intermediate products in aqueous media : Catechol, hydroquinone, and benzoquinone. Kinetic and mechanistic aspects / N. Serpone, R. Terzian, P. Colarusso, C. Minero, E. Pelizzetti, H. Hidaka // *Res. Chem. Intermed.* – 1992 – 18(2-3). – pp. 183–202.

164. Berlan, J. Oxidative degradation of phenol in aqueous media using ultrasound / J. Berlan, F. Trabelsi, H. Delmas, A.M. Wilhelm, J. F. Petrignan // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 1994. – № 1. – pp. 97–102.

165. Petrier C. Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz / C. Petrier, M.F. Lamy, A. Francony, A. Benahceene, B. David, V. Renaudin, N. Gondreson // *J. Phys. Chem.* – 1994. – № 98. – pp. 10514–10520.

166. Theron P. Degradation of phenyl-trifluoromethylketone in water by separate or simultaneous use of TiO₂ photocatalysis and 30 or 515 kHz ultrasound / P. Theron, P. Pichat, C. Guillard, C. Petrier, T. Chopin // *Phys. Chem.* – 1999. – 1. – pp. 4663–4668.

167. Hamdaoui O. Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media / O. Hamdaoui, E. Naffrechoux // *Ultrason. Sonochem.* – 2008. – № 15. – pp. 981–987.

168. Guo Z. B. Effect of various sono-oxidation parameters on the removal of aqueous 2,4-dinitrophenol / Z. B. Guo, Z. Zheng, S. R. Zheng, W. Y. Hu, R. Feng // *Ultrason. Sonochem.* – 2005. – № 12 – pp. 461–465.

169. Tauber A. Sonolysis of aqueous 4-nitrophenol at low and high pH / A. Tauber, H.-P. Schuchmann, C. Von Sonntag // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2000. – № 7. – pp. 45–52.

170. Peller J. Radiolysis and Sonolysis of 2,4 Dichlorophenoxyacetic Acid in Aqueous Solutions. •OH Radical Mediated Degradation / J. Peller, O. Wiest, P. V. Kamat // *J. Phys. Chem.* – 2001. № 105. – pp. 3176–3181.

171. Подбаймо про чисті води України разом / *Водопостачання та водовідведення* – 2008. – №4. – С.44–47.

172. Эльпинер И. Е. Ультразвук. Физико-химическое и биологическое действие : монография / И. Е. Эльпинер. – М. : Физматгиз, 1963. – 420 с.

173. Финкельштейн Д. Н. Инертные газы : научное издание / Д. Н. Финкельштейн. – 2-е изд., испр. – М. : Наука, 1979. – 200 с.

174. Сілін Р. І. Властивості води та сучасні способи її очищення : монографія / Р. І. Сілін, Б. А. Баран, А. І. Гордєєв. – Хмельницький: ХНУ, 2009. – 254 с.
175. Ashokkumar M. The ultrasonic processing of dairy products – An overview / Muthupandian Ashokkumar, Raman Bhaskaracharya, Sandra Kentish, Judy Lee, Martin Palmer, Bogdan Zisu // Journal: Dairy Science & Technology – 2010 – vol. 90, no. 2–3, – pp. 147–168.
176. Степова Н. Г. Вплив кисню на процеси очищення стічних вод в біодискових фільтрах : автореф. дис... канд. техн. наук: спец. 05.23.04 «Водопостачання, каналізація» / Н. Г. Степова / Київ. нац. ун-т буд-ва і архіт. – К., 1999. – 20 с.
177. Максимів Н. Л. Особливості окиснювальних процесів під час кавітаційного очищення води від хімічних і біологічних забруднень / Н. Л. Максимів, В. Л. Старчевський, І. З. Коваль, Т. С. Фалик // Хімія, технологія речовин та їх застосування : зб. наук. пр. / [редкол.: Й. Й. Ятчишин (відп. ред.) та ін.]. - Л. : Видавництво Національного університету "Львівська політехніка", 2007. - № 590. - С. 270-273.
178. Старчевський В.Л., Максимів Н.Л. Зміна величини хімічного споживання кисню в процесі очищення води від бактеріального забруднення / В.Л. Старчевський, Н.Л. Максимів // Економіка, планування і управління в лісовиробничому комплексі : зб. наук.-тех. пр. ; Вісник / Нац. лісотех. ун-ту Укр.– Л. : Вид-во Нац. лісотех. ун-ту Укр., 2008. – вип.18.2. – С. 91–95.
179. Слюсаренко Т. П. Лабораторный практикум по микробиологии пищевых производств / Т. П. Слюсаренко – М. : Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 208 с.
180. Олексієнко Н. В. Мікробіологічна безпека харчових продуктів / Н.В. Олексієнко, В. І. Оболкіна, І. І. Сивій // Продовольча індустрія АПК. – 2011. – № 6. – С. 38–41.
181. Madigan M. Brock Biology of Microorganisms / M. Madigan, J. Martinko // Prentice Hall; 11th ed. – 2005. – ISBN 10 : 0131443291 / ISBN 13 : 9780131443297.

182. Бороздина И. Б. Сравнительная характеристика бактерий рода *Pseudomonas* при культивировании на искусственных питательных средах / И. Б. Бороздина // Химия. Биология. Фармация / Вестник Воронежского гос. ун-та. – 2010. – № 2. – С. 7–71.
183. Лысак В. В. Микробиология : учеб. пособие / В. В. Лысак. – Минск : БГУ, 2007. – 430 с.
184. Мосієнко В. С. Молочнокислі бактерії, їх властивості та використання в медичній практиці / В. С. Мосієнко, М. Д. Мосієнко, В. М. Рябуха // Український хіміотерапевтичний журнал. – №1(13) – 2002. – С. 16–23.
185. Пат. № 104571 Україна, МПК А61L 2/02, В01J 19/00. Низькочастотний віброрезонансний кавітатор / В. Л. Старчевський, Л. І. Шевчук, І. С. Афганазів, О. І. Строган; заявник і патентовласник Нац. Ун-т «Львівська політехніка». – № 2013 07399; заявл. 11.06.13; опубл. 10.02.2014, Бюл. № 3. – 3 с.
186. Жмур Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками / Н. С. Жмур – М. : АКВАРОС, 2003. – 512 с.
187. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод / Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбникова // Изд. 4-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1974. – 336 с.
188. Шевчук Л. І. Звукохімічне очищення стічних вод від домішок органічних сполук : автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.21 / Л. І. Шевчук; Ін-т колоїд. хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України. – К., 2002. – 17 с.
189. Василяк Л. М. Применение ультразвука для обеззараживания воды / Л. М. Василяк [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. – 2007. – N 8. – С. 6–9.
190. Демин И. Ю. Современные акустические методы исследований в биологии и медицине. Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Хранение и обработка информации в биологических системах» / И. Ю. Демин, Н. В. Прончатов-Рубцов. – Нижний Новгород, 2007. – 121 с.
191. Антушева Т. И. Некоторые особенности влияния ультразвука на микроорганизмы / Т. И. Антушева // «Живые и биокосные системы». – 2013. –

№4; Научное электронное периодическое издание Южного федерального университета. ISSN 2308-9709. URL: <http://www.jbks.ru/archive/issue-4/article-11>

192. Пат. № 49393 Україна, МПК C02F 9/00, C02F 9/08. Спосіб очищення та знезараження стічних вод / Т. І. Веретільник, О. В. Матухно, Ю. М. Дифучин, Р. Б. Капітан ; заявник і патентовласник Черкаський нац. технолог. ун-т. – № u200911991 ; заявл. 23.11.2009 ; опубл. 26.04.2010, Бюл. № 8. – 2 с.

193. Шевчук Л. І. Кавітаційне знезараження води від бактерій роду *Sarcina* в атмосфері різних газів / Л. І. Шевчук, І. З. Коваль // Вісник Нац. ун-ту «Львів. політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування : зб. наук. пр. / відп. ред. Й. Й. Ятчишин. – Л. : Вид-во Нац. ун-ту «Львів. політехніка», 2007. – № 590. – С. 291–295.

194. Коваль І. З. Ультразвукова інтенсифікація знезаражування стічної води в атмосфері різних газів / І. З. Коваль, С. В. Перець, Л. І. Шевчук, В. Л. Старчевський // Наук. вісн. Чернів. ун-ту : зб. наук. пр. – 2009. – Вип. 473. – С. 66–69.

195. Коваль І. З. Інактивація бактерій роду *Bacillus* в умовах акустичної кавітації / І. З. Коваль, Л. І. Шевчук, В. Л. Старчевський // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 6. – С. 133–135.

196. Шевчук Л. І. Дослідження впливу газів різної природи на процес знезараження води від бактерій роду *Diplococcus* / Л. І. Шевчук, В. Л. Старчевський, І. Є. Никулишин, І. З. Коваль // Хімія, технологія речовин та їх застосування : зб. наук. пр. / відп. ред. Й. Й. Ятчишин. – Л. : Вид-во Нац. ун-ту "Львів. політехніка", 2009. – № 644 – С. 159–161.

197. Шевчук Л. І. Вплив природи газу на процес знезараження води від бактерій роду *Pseudomonas fluorescens* в умовах кавітації / Л. І. Шевчук, І. З. Коваль // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 2. – С. 233–236.

198. Кулагин В. А. Перспективы развития кавитационных нанотехнологий [Электронный ресурс] / В. А. Кулагин // Профессорское собрание Красноярского

края. – Режим доступу : URL : http://www.professors.ru/A_Kulagin.html – Назва з екрана.

199. Шульга Н. М. Життєдіяльність мікроорганізмів в молочних продуктах : навч. пос. / Н. М. Шульга, Л. А. Млечко. – К. : ПЦО ПУХТ, 2010. – 42 с.
200. Максимів Н. Л. Вплив концентрації бактеріального забруднення води на величину хімічного споживання кисню / Н. Л. Максимів, В. Л. Старчевський // Хімія, технологія речовин та їх застосування : зб. наук. пр. / відп. ред. Й. Й. Ягчишин. – Л. : Вид-во Нац. ун-ту "Львів. політехніка", 2008. – С. 268–271.
201. Віннікова О. І. Практикум з мікробіології: методичні рекомендації / О. І. Віннікова, І. М. Моргуль – 2-ге вид., доповнене. – Х. : ХНУ імені В. П. Каразіна, 2009. – 33 с.
202. Pilar Cano M. Novel Food Processing Technologies / M. Pilar Cano, Maria S. Tapia, Gustavo V. Barbosa-Canovas. – CRC Press, 2004. – 681 p. – ISBN: 978-0-8247-5333-7.
203. Sanz B., Palacios P., López P., Ordóñez J. A. Effect of ultrasonic waves on the heat resistance of *Bacillus stearothermophilus* spores. In fundamental and applied aspects of bacterial spores / Sanz B., Palacios P., López P., Ordóñez J. A. // Academic Press. – New York : 1985. – pp. 251–259.
204. Ливинская Е. П. Дезинтеграция лактобацилл и энтерококков для получения фрагментов клеточных стенок / Е. П. Ливинская, Н. К. Коваленко, И. Л. Гармашева // Мікробіологічний журнал. – 2011. – Т. 73, № 3. – С. 26–32.
205. Villamiel M. Inactivation of *Pseudomonas fluorescens* and *Streptococcus thermophilus* in Trypticase Soy Broth and total bacteria in milk by continuous-flow ultrasonic treatment and conventional heating / M. Villamiel, P de Jong // Journal of food engineering. – 2000. – № 45 (3). – pp. 171–179.
206. Ahmed F. I. K., Russell C. Synergism between ultrasonic waves and hydrogen peroxide in the killing of microorganisms / F. I. K. Ahmed, C. Russell // Journal of Applied Bacteriology. – 1975. – №39. – pp. 31–40.

207. Прунтова О. В. Курс лекций по общей микробиологии и основам вирусологии. В 2 ч. Ч. 2 / О. В. Прунтова, М. А. Мазиров ; Владим. гос. ун-т. – Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2008. – 108 с.

208. Прозоркина Н. В., Рубашкина Л. А. Основы микробиологии, вирусологии и иммунологии : учебное пособие для средних специальных медицинских учебных заведений / Н. В. Прозоркина, Л. А. Рубашкина – Ростов н Д: Феникс, 2002. – 416 с.

209. Крамаренко Л. В. Технологія очищення природних вод: навчальний посібник / Л. В. Крамаренко. – Харків: ХНАМГ, 2008. – 145 с.

210. Предзимірска Л. М. Інактивація бактерій роду *Diplococcus* в атмосфері азоту і повітря / Л. М. Предзимірска, Л. І. Шевчук // Вісник Нац. ун-ту «Львів. політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування : зб. наук. пр. / відп. ред. Й. Й. Ятчишин. – Л. : Вид-во Нац. ун-ту «Львів. політехніка», 2014. – № 787. – С. 292–297.

211. Predzymirska L. Disinfection of water with ultrasound in the atmosphere of different gases / L. Predzymirska, L. Shevchuk // Chemistry and Chemical Technology: Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists CCT-2013. – Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House, 2013. – С. 36–37.

212. Shevchuk L. Application of ultrasound for water treatment in the atmosphere of different gases / L. Shevchuk, L. Predzymirska // Program and book of abstracts – 14th Meeting of the European Society of Sonochemistry (June). – Avignon, France, 2014 – P.183–184.

213. Комолова Г. С. Действие ультразвука на дрожжевые клетки в зависимости от характера присутствующего газа / Г. С. Комолова, М. С. Левинсон // Известия Сибирского отд. – 1960. – 11. – С. 130–134.

214. Веретельник Т. И. Теоретические и экспериментальные исследования гидро-динамической кавитации в химико-технологических системах / Т. И. Веретельник // Вестник НГУУ «КНИ». – 2012. – №64. – С.167–171.

215. Розенберг Л. Д. Физические основы ультразвуковой технологии / Под ред. Л. Д. Розенберга. – М. : Наука, 1970. – 688 с.

216. Саблій Л. А., Кононцев С. В. Біотехнологія очищення стічних вод підприємств молочної промисловості / Л. А. Саблій, С. В. Кононцев // Збірник наукових праць Українського державного університету водного господарства та природокористування. – Рівне, 2003. – Випуск 2 (21), – С. 142–150.

217. Мусійчук О. Перспективи використання продуктів переробки молочної сироватки / О. Мусійчук // Новітні технології оздоровчих продуктів ; Товари і ринки : міжнар. наук.-практ. журн. – К., 2008. – № 1. – С. 78–83.

218. Takahashi T. Immune response of mice to orally administered lactic acid bacteria / T. Takahashi, T. Oka, H. Iwana, T. Kuwata, Y. Yamamoto // *Biosci. Biotechnol. Biochem.* – 1993. – № 57. – pp. 1557–1560.

219. Stanic D. Ultrasound induce β -lactoglobulin structural changes making it better substrate for cross-linking and digestive enzymes / D. Stanic, M. Stojadinovic, A. Sancho, T. Cirkovic Velickovic // COST 928 Final workshop, Naples, Italy , 2–4 March 2010, Book of Abstracts. – O 4.5.

220. Zhang H. The Effect of Ultrasound on the Functional Properties of Wheat Gluten / H. Zhang, I. Claver, K.-X. Zhu, H. Zhou // *Molecules.* – 2011. – № 16 (5). – pp. 4231–4240. – ISSN 1420-3049.

221. Villamiel M. Influence of high-intensity ultrasound and heat treatment in continuous flow on fat, proteins, and native enzymes of milk / M. Villamiel, P de Jong // *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* – 2000. – № 48 (2). – pp. 472–478.

222. Предзимірска Л. М. Особливості кавітаційної обробки молочної сироватки в присутності газів різної природи / Л. М. Предзимірска, Л. І. Шевчук, В. Л. Старчевський // Вісник Нац. ун-ту «Львів. політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування : зб. наук. пр. / відп. ред. Й. Й. Ятчинин. – Л. : Вид-во Нац. ун-ту «Львів. політехніка», 2012. – № 726. – С. 229-232.

223. Kondratovych O. Whey disinfection and its properties changed under ultrasonic treatment / O. Kondratovych, I. Koval, V. Kyslenko, L. Shevchuk, L. Predzumirska, N. Maksymiv // *Chemistry & Chemical Technology.* – 2013. – Vol. 7, No. 2. – P. 185–190.

224. Предзимірска Л. М. Дезінфікуючий вплив ультразвуку на процес очищення стоків пивоварного виробництва / Л. М. Предзимірска, Шевчук Л. І., Кондратович О. З. // Вісник Нац. ун-ту «Львів. політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування : зб. наук. пр. / відп. ред. Й. Й. Ятчинин. – Л. : Вид-во Нац. ун-ту «Львів. політехніка», 2013. – № 761. – С. 227–232.

225. Кондратович О. З. Очищення стічної води молочної промисловості під дією газів і ультразвуку / О. З. Кондратович, Л. М. Предзимірска // Десята відкрита наукова конференція ІМФН: Збірник матеріалів та програма конференції [«PSC-IMFS-10»], (Львів, 17-18 травня 2012 р.). Національний університет «Львівська політехніка». – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2012. – Ф. 6.

226. Шевчук Л. І. Кавітаційний вплив природи газу на реакції окиснення домішок у стічних водах / Л. І. Шевчук, Л. М. Предзимірска, І. З. Коваль // Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин (APCTOS) : матеріали міжнародної наукової конференції, присвяченої 100-річчю від дня народження професора Дмитра Толопка, 6–8 листопада 2012 року. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2012. – С. 20.

227. Предзимірска Л. М. Інтенсифікація очищення стоків молочної промисловості в умовах акустичної кавітації / Л. М. Предзимірска, Л. І. Шевчук, В. Л. Старчевський, І. З. Коваль // Тези міжнародної науково-технічної конференції «Комп'ютерно-інтегровані технології у виробництві та освіті» (4-6 жовтня 2012 року, Україна, Луцьк). – С. 57.

228. Предзимірска Л. М. Вплив ультразвуку на зміну величини хімічного споживання кисню пивоварних стоків / Л. М. Предзимірска // Одинадцята відкрита наукова конференція ІМФН: Збірник матеріалів та програма конференції [«PSC-IMFS-11»] (Львів, 13–14 червня 2013 р.). Національний університет «Львівська політехніка». – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2013. – С. 139.

229. Предзимірска Л. М. Використання газів різної природи для інтенсифікації кавітаційного очищення стічних вод молокопереробних

підприємств / Л. М. Предзимірска, Л. І. Шевчук // Збірка тез доповідей V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (9-11 квітня 2014 р. м. Київ) / Київський політехнічний інститут. – Київ, 2014. – С. 192.

230. Пинчук С. И. Организация эксперимента при моделировании и оптимизации технических систем: учебное пособие / С. И. Пинчук. – Днепропетровск : ООО Независимая издательская организация "Дива", 2008. – с. 248.

231. Earnshaw R. Understanding physical inactivation processes: Combined preservation opportunities using heat, ultrasound and pressure / R. Earnshaw, J. Appleyard, R. Hurst // *International Journal of Food Microbiology*. – 1995. – № 28 (2). – pp. 197–219.

232. Neppiras E. A. Some experiments on the disintegration of yeast by high intensity ultrasound / E. A. Neppiras, D. E. Hughes // *Biotechnology and Bioengineering*. – 1964. – № 4. – pp. 247-270.

233. Pagán R. Bacterial resistance to ultrasonic waves under pressure at nonlethal (Manosonication) and lethal (Manothermosonication) temperatures / R. Pagán, P. Mañas, J. Raso, S. Condón // *Applied and Environmental Microbiology*. – 1999. – № 65 (1). – pp. 297–300.

234. Грегірчак Н. М. Технічна мікробіологія : конспект лекцій для студентів напряму підготовки 6.051701 «Харчові технології та інженерія» денної та заочної форм навчання / Н. М. Грегірчак. – К. : НУХТ, 2014. – 131 с.

235. Sakakibara M. Effect of ultrasonic irradiation on production of fermented milk with *Lactobacillus delbrueckii* / M. Sakakibara, D. Z. Wang, K. Ikeda, K. Suzuki // *Ultrasonic Sonochemistry*. – 1994. – № 1. – pp. 107–110.

236. Wrigley D. M. Decrease of *Salmonella typhimurium* in skim milk and egg by heat and ultrasonic wave treatment / D. M. Wrigley, N. G. Llorca // *Journal of Food Protection*. – 1992. – № 55 (9). – pp. 678–680.

237. Vercet A. Inactivation of Heat-Resistant Lipase and Protease from *Pseudomonas fluorescens* by Manothermosonication / A. Vercet, P. Lopez, J. Burgos // *J. Dairy Sci.* – 1997. – № 80. – pp. 29–36.

238. Пат. № 94005 Україна, МПК В06В 1/204. Вібраційний електромагнітний пристрій для збурення кавітації / Л. І. Шевчук, І. С. Афтаназів, О. І. Строган, Л. М. Предзимірска ; заявник і патентовласник Нац. Ун-т «Львівська політехніка». – № 2014 04736; заявл. 05.05.14; опубл. 27.10.2014, Бюл. № 20. – 4 с.

239. Предзимірска Л. М. Визначення закономірностей впливу фізичних факторів на кавітаційне очищення стоків молокозаводу / Л. М. Предзимірска, Л. І. Шевчук, І. З. Коваль // Збірник тез доповідей третього Міжнародного конгресу "Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування". (17-19 вересня, м. Львів). – 2014. – С. 120.

240. Денисюк Е. А. Пути использования эффекта гидродинамической кавитации при обработки жидких пищевых сред / Е. А. Денисюк, С. П. Шевелев // *Вестник НГИЭИ.* – 2011. – №1 (2). – С. 30–41.

241. Некоз О. І. Використання кавітаційної обробки в харчовій і переробній промисловості / О. І. Некоз, О. А. Литвиненко, К. Здіслав // Збірник наукових праць Українського державного університету харчових технологій. – К.: УДУХТ, 1998. – № 4. – С. 36–37.

242. Литвиненко О. А. Кавітаційні пристрої в харчовій, переробній та фармацевтичній промисловості / О. А. Литвиненко, О. І. Некоз, П. М. Немирович, З. Кіндрат // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій Міністерство освіти і науки України. – Одеса : 2009. – Вып. 36. – Том. 2. – С. 308–310.

243. Гвоздев О. В. Гідродинамічні кавітаційні пристрої для обробки харчових середовищ : Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи з дисципліни "Технологічне обладнання галузі для студентів спеціальності 8.05050313 "Обладнання переробних і харчових виробництв". / О. В. Гвоздев, К. О. Самойчук, Т. О. Шпиганович // Таврійський державний агротехнологічний університет. – Мелітополь 2011. – 36 с.

244. Сілін Р. І., Гордєєв А. І. Вібраційне обладнання для кавітаційно-магнітної обробки води / Р. І. Сілін, А. І. Гордєєв // Автоматизація виробничих процесів у машинобудуванні та приладобудуванні. Вісн. Нац. ун-ту "Львів. політехніка". – Л. : Вид-во Нац. ун-ту "Львів. політехніка", 2009. – Вип. 43. – С. 33–43.

245. Шевчук Л. І. Низькочастотні віброрезонансні кавітатори: монографія / Л. І. Шевчук, І. С. Афтаназів, О. І. Строган, В. Л. Старчевський. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2013. – 176 с.

246. Сілін Р. І., Гордєєв А. І. Вібраційні машини для зміни властивостей води / Р. І. Сілін, А. І. Гордєєв // Вібрації в техніці та технологіях. – 2013. – № 4 (72) – С. 123–128.

247. Пат. № 94991 Україна, МПК В01J 19/00. Спосіб віброрезонансної кавітаційної очисної обробки рідин від біологічних забруднень / Л. І. Шевчук, В. Л. Старчевський, І. С. Афтаназів, О. І. Строган, Л. М. Предзимірска ; заявник і патентовласник Нац. Ун-т «Львівська політехніка». – № 2014 06230; заявл. 05.06.14; опубл. 10.12.2014, Бюл. № 23. – 2 с.

248. Вітенько Т. М., Зарецька Т. В. Обґрунтування впливу кавітації на біоплівку / Т. М. Вітенько, Т. В. Зарецька // Збірник тез доповідей третього Міжнародного конгресу «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування». (17-19 вересня, м. Львів). – 2014. – С. 122.

249. Гвоздяк П. За принципом біоконвєсра : біотехнологія охорони довкілля / П. Гвоздяк // Вісник Національної академії наук України. – 2003. – № 3. – С. 29–36.

250. Дорофєєв А. Г. Причины развития и методы контроля пенообразования в аэротенках / А. Г. Дорофєєв [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. – 2014. – № 5. – С. 63–70.

251. Финкельштейн З. Л. Анализ технико-экономической эффективности различных методов обработки воды / З. Л. Финкельштейн, Е. Бизянов, П. З. Бойко // Вісн. Сум. держ. ун-ту. Сер. Техн. науки. – 2004. – № 2. – С. 199–202.

252. Дзяна Г. О. Оцінка економічного збитку від негативного впливу на навколишнє середовище : Методичні рекомендації для виконання самостійної роботи з дисциплін “Екологія” та “Основи екології” для студентів всіх спеціальностей і форм навчання / Г. О. Дзяна, В. О. Васійчук. – Львів, 2004. – 22 с. (Серія "Навчально-методичні матеріали").

253. Наказ № 389 від 20.07.2009 Про затвердження Методики розрахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів (Із змінами, внесеними згідно з Наказом Міністерства екології та природних ресурсів № 220 від 30.06.2011)

254. Рішення № 292 від 18.09.2002. Про затвердження “Правил приймання стічних вод підприємств у систему міської каналізації Львова“ Згідно з наказом Держбуду України від 19.02.2002 р. № 37, відповідно до “Правил приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України“.

255. Мельник С. В. Економіка природокористування: навч. посіб. / С. В. Мельник. – О. : Наука і техніка, 2012. – 224 с.

256. Шевчук Л. І. Дослідження впливу азоту на ефективність процесу віброкавітаційної обробки стоків молокозаводу / Л. І. Шевчук, І. С. Афтаназів, О. І. Строган, Л. М. Предзимірска // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – № 3/6 (69). – С. 43–47.

ДОДАТКИ

Додаток А

«Затверджую»

Технічний директор

ПАТ «Завод тонкого

органічного синтезу

«Барва»

Межлєброцький В.П.

20 грудня 2012 р.

Акт

проведення випробувань кавітаційного методу очищення стічних вод

Ми, що нижче підписались, начальник лабораторії ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» Корольок Н.Л., начальник технічного відділу ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» Гудзь О.М., д.т.н., проф. Національного університету «Львівська політехніка» Старчевський В.Л., асистент кафедри загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка» Коваль І.З., доц. Національного університету «Львівська політехніка» Шевчук Л.Л., старший лаборант Національного університету «Львівська політехніка» Максимів Н.Л., аспірант кафедри технології органічних продуктів Предзимірьська Л.М. склали цей акт в тому, що в період з 17 по 20 грудня 2012 року в лабораторії ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» були проведені випробування кавітаційного методу очищення води від біологічних та органічних забруднень, запропонований працівниками Львівської політехніки.

Об'єктом досліджень була стічна вода заводу після повільних очищених споруд, яка готується для скидування у відкриту водойму з наступними показниками: вміст органічних забруднень – 140 – 250 мг-екв/л та вмістом бактеріальних забруднень (активний мул) – 90-130 кл/мл, рН=6,8. Об'єм води на один дослід – 10 л, джерело кавітації – вібро-гурбулізуючий насос із прорізами в статорі, час обробки – 2 години, газ – аргон, технічний азот.

Результати випробувань показали, що у воді після кавітаційної обробки вміст бактеріального забруднення склався 40-50 кл/мл (ступінь очищення 50-80%), вміст органічних забруднень склався 80-90 мг-екв/л, що є задовільним показником, та впрямую скидання води у відкриту водойму. Однак рН води після обробки склався 5,5-5,8, що вимагає додаткових затрат на нейтралізацію або продовження часу обробки.

Від Національного університету

«Львівська політехніка»

Старчевський В.Л.

Коваль І.З.

Шевчук Л.Л.

Максимів Н.Л.

Предзимірьська Л.М.

Від ПАТ «Завод тонкого органічного

синтезу «Барва»

Корольок Н.Л.

Гудзь О.М.

с. Являчя, 20 грудня 2012р.

Додаток Б

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Директор
 ТОВ «Кременецьке молоко»
 Задворна М.Б.
 Тернопільська обл.,
 Кременецький р-н,
 с.Білокриниця
 вул. Молодіжна, 29
 «23» березня 2014р.

А К Т

дослідно-промислової апробації технології очищення стічних вод
 віброрезонансним кавітаційним методом

Комісією в складі:

від ТОВ «Кременецьке молоко» - головного інженера Улянюка І.І., від НУ «Львівська політехніка» - завідувача кафедри загальної хімії, д.т.н, проф. Старчевського В.Л., доцента кафедри технології органічних продуктів, к.т.н. Шевчук Л.І., аспірантки кафедри технології органічних продуктів Предзмірської Л.М. складено даний акт в тому, що за період з 15 січня 2014р. по 15 березня 2014р. на ТОВ «Кременецьке молоко» проведено відтворення процесу очищення стічних вод віброрезонансним кавітаційним методом від органічних та біологічних забруднень.

Процес очищення ґрунтується на збуренні кавітації при вібраційному коливному переміщенні в потоці рідини твердих тіл та сумісному барботуванні газів, як джерел зародків кавітації. Віброрезонансний кавітаційний процес проводився при температурі 23°C, тиску 0,1МПа, частоті – 37Гц, тривалість обробки – дві години при барботуванні азоту в реакційне середовище. Одержані фізико-хімічні показники необроблених та оброблених стічних вод наведено у таблиці 1.

Таблиця 1.

Фізико-хімічні показники якості стічних вод

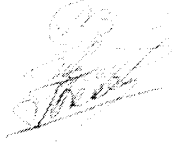
№ п/п	Найменування показників	Одиниці вимірювання	До обробки	Після віброрезонансної обробки
1.	рН		3,3-5	6,2-7
2.	Зважені речовини	мгО ₂ /дм ³	700-1200	1-5
3.	ХСК	мгО ₂ /дм ³	1500-5000	55-130
4.	ЗМЧ	КУО/см ³	4*10 ⁴ -1,6*10 ⁵	120-300
5.	Азот амонійний	мг/дм ³	40-130	1,3-3
6.	Азот нітритний	мг/дм ³	5-16	2-3,2
7.	Азот нітратний	мг/дм ³	70-300	40-55
8.	Жири	мг/дм ³	60-300	4-9

Комісія констатує, що розроблена технологія віброрезонансного методу очищення стічних вод може використовуватись для серійного промислового виробництва на Україні на діючих очисних спорудах ТОВ «Кременецьке молоко». Очищені води повністю відповідають нормам і вимогам СанПин-4630-88 «Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения» і можуть бути скинуті у природні водоймища.

Від ТОВ «Кременецьке молоко»
Улянюк І.І.



Від НУ «Львівська політехніка»
проф. Старчевський В.Л.
доц. Шевчук Л.І.
асп. Предзимірска Л.М.



Додаток В

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Директор
 ТзОВ «Пивоварня «Кумпель»
 м. Львів
 п. Фалік Т.С.
 2014р.

А К Т

дослідно-промислового випробування технології очищення
 стічних вод віброкавітаційним методом

Комісія в складі:

від ТзОВ «Пивоварня «Кумпель» - головного пивовара Стадника О.І.
 (с.Сокільники, вул.Стрийська 18а, Пустомитівського р-ну Львівської обл.)

від НУ «Львівська політехніка»:

завідувача кафедри загальної хімії, д.т.н, проф. Старчевського В.Л.,

доцента кафедри технології органічних продуктів, к.т.н. Шевчук Л.І.

аспірантки кафедри технології органічних продуктів Предзимірської Д.М.

провели випробування у період з «10 »вересня 2014р. по «12»вересня 2014р. віброкавітаційного методу очищення стічних вод ТзОВ «Пивоварня «Кумпель», взятих після дріжджебродильного відділення та після миття апаратури.

Продуктивність установки 1м³/год. при діаметрі робочої камери 2 дюйми. У реакційну зону барботували азот, температура процесу - 23 С, тиск 0,1МПа, частота – 37Гц, тривалість обробки – 2год.


Процес очищення ґрунтується на збуренні кавітації при вібраційному коливному переміщенні в потоці рідини твердих тіл та сумісному барботуванні газу, як джерела зародків кавітації. Результати випробувань наведено в таблиці 1.

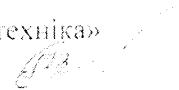
Таблиця 1.


№ п/п	Найменування показників	Одиниці вимірюван- ня	Без кавітації	З кавітацією	
				1 год.	2 год.
1.	Зважені речовини	мгО ₂ /дм ³	600	180	<0,75
2.	рН		5,0	6,5	6,5
3.	ХСК	мгО ₂ /дм ³	3500	240	120
4.	ЗМЧ	КУО/см ³	6*10 ³	1000	220
5.	Азот амонійний	мг/дм ³	30	8,0	2,0

Випробування показали, що:

1. запропонована віброкавітаційна технологія очищення стічних вод ТзОВ «Пивоварня «Кумпель» при барботуванні азоту та проведенні процесу при 23°C, тиску 0.1МПа, частоті – 37Гц протягом двох годин обробки дозволяє досягнути ступеня знезараження МО 99.9% та ступеня очищення від органічних забруднень – 96.6%;
2. застосування даного методу надає можливість використання очищеної води у системах повторного використання для охолодження апаратури.

Від ТзОВ «Пивоварня «Кумпель»
Стадник О.І. 

Від НУ «Львівська політехніка»
проф. Старчевський В.Л. 

доц. Шевчук Л.І. 

асп. Предзимірьська Л.М. 