

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

ЗІНЬ ОЛЬГА ІВАНІВНА



УДК 620.193.16: 628.16.084

**ЗАСАДИ ЕНЕРГООЩАДНОЇ КАВІТАЦІЙНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ
ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД АРОМАТИЧНИХ СПОЛУК**

05.17.21 – технологія водоочищення

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2020

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин Національного університету “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Знак Зеновій Орестович,
Національний університет “Львівська політехніка”,
завідувач кафедри хімії і технології неорганічних речовин

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Саблій Лариса Андріївна,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»,
професор кафедри екобіотехнології та біоенергетики

кандидат технічних наук, доцент
Гаращенко Олексій В’ячеславович,
Національний університет водного господарства та
природокористування,
доцент кафедри хімії та фізики

Захист відбудеться “18” березня 2020 року о 15⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.13 при Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37, корп. 4, велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Автореферат розісланий “13” лютого 2020 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради
к.т.н., доцент



Т.І. Мотронюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Стічні води і рідкофазні відходи, які утворюються на підприємствах хімічної, нафто- і коксохімічної промисловості, як правило, забруднені компонентами реакційних середовищ. Склад таких вод і відходів визначається фізико-хімічною сутністю технологічних процесів, в яких вони утворюються. Наявність у стічних водах сполук ароматичного ряду, які зазвичай погано піддаються біодеградації, зумовлює низьку ефективність традиційного біологічного очищення стічних вод. Скидання у природні водойми недостатньо очищених стічних вод призводить до накопичення шкідливих органічних сполук, що негативно впливає на природні екосистеми, зумовлює необхідність здійснення складніших технологічних процесів очищення вод для їх використання як господарсько-побутових та у різноманітних виробництвах.

Аналіз джерел інформації та пошукові дослідження, виконані нами, дають підстави вважати, що значний практичний інтерес для очищення стічних вод від ароматичних сполук становить застосування кавітаційних методів. Вони дають змогу вносити в середовище, яке очищують, енергію у так званому концентрованому вигляді, тобто передбачають внесення значних кількостей енергії у локальні області цього середовища. Внаслідок збудження кавітації та перебігу супутніх їй явищ, відбуваються зміни фізико-хімічних властивостей компонентів рідиннофазного середовища та, як наслідок, їхні хімічні перетворення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету “Львівська політехніка” “Дослідження процесів комплексного перероблення сірчаної та калійної сировини, відходів кольорових і рідкісних металів з розробленням екологічно чистих, ресурсоощадних технологій мінеральних добрив, солей, спеціальних видів сірки, металів та їх сполук, металевих порошків та інших продуктів”, яку виконували відповідно до тематик науково-дослідних робіт “Інтенсифікація процесів водопідготовки фізико-хімічними методами” (номер державної реєстрації 0107U005041), “Технології очищення висококонцентрованих органомісних стічних вод” (номер державної реєстрації 0114U001698), «Розроблення гідродинамічного кавітатора для інтенсифікації хіміко-технологічних процесів» (номер Державної реєстрації 0117U001851), в яких дисертант була виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи полягала у розробленні теоретичних засад і технології ефективного та енергоощадного методу очищення стічних вод від ароматичних сполук.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі задачі:

- обґрунтувати вибір методу кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук;
- вивчити закономірності розкладу бензену у кавітаційних полях в адіабатичних та ізотермічних умовах;
- дослідити вплив тривалості оброблення стічних вод на ефективність їх очищення;
- встановити принципову можливість ініціювання реакції розкладу ароматичних

- сполук після змішування кавітаційно оброблених і необроблених стічних вод;
- дослідити закономірності розкладу толуену в кавітаційних полях;
 - дослідити принципову можливість ініціювання реакції розкладу бензену з використанням гіпохлоритних стічних вод;
 - здійснити апробацію визначених раціональних умов здійснення процесу кавітаційного очищення на органовмісних стічних водах;
 - розробити технологічну схему процесу кавітаційного очищення органовмісних стічних вод від ароматичних сполук;
 - виконати енергетичні та узагальнені техніко-економічні розрахунки розробленого технологічного процесу.

Об'єкт дослідження – процес кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності процесів, що відбуваються під час кавітаційного оброблення водного середовища, яке містить ароматичні сполуки, зокрема, бензен і толуен, їх вплив на ефективність очищення органовмісних стічних вод.

Методи дослідження. Дослідження зміни хімічного складу (вміст ароматичних сполук) та фізико-хімічних параметрів (окисно-відновного потенціалу та значення рН) реакційного середовища проводили методами UV/VIS-спектроскопії, потенціометрії та об'ємного аналізу. Перебіг кавітаційних процесів аналізували сонохімічним методом. Кінетичні характеристики розкладу ароматичних сполук у кавітаційних полях (порядок реакції та константу швидкості) визначали методом графічного диференціювання. Корозійну активність органовмісних і гіпохлоритних стічних вод, які використовували у дослідженнях, вивчали методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС).

Наукова новизна одержаних результатів. До найважливіших результатів дисертаційної роботи, що мають наукову новизну, належать такі:

- вперше встановлено, що окиснення бензену та толуену у водно-органічному середовищі за присутності кисню відбувається внаслідок кавітаційного ініціювання процесу; порогове значення внесеної у систему енергії, достатньої для самовільного продовження процесу, дорівнює близько 60 кДж/дм^3 ;

- вперше виявлено вплив температури на процес кавітаційного окиснення бензену та толуену; мінімальна швидкість процесу спостерігається за температури 313 К, за якої константа швидкості менша, ніж за температур 303 і 323 К: у 24 і 28 разів для бензену та 2 і 6 раз для толуену, відповідно;

- вперше виявлено можливість здійснення ефективного очищення стічних вод від ароматичних сполук у разі змішування потоків кавітаційно оброблених впродовж 10...15 хв. і вихідних (необроблених) стічних вод за їх об'ємного співвідношення (1...10):(99...90), що зумовлено перебігом процесів окиснення за радикальним механізмом;

- встановлено, що попереднє насичення водно-органічного середовища повітрям у кількості 2% об. дає змогу збільшити ступінь окиснення бензену в гідродинамічному кавітаторі, що підтверджує роль кисню в перебігу кавітації та окисненні ароматичних сполук за радикальним механізмом;

- сформульовано технологічні засади процесу кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук, зокрема, визначено технологічні параметри здійснення цього процесу.

Практичне значення одержаних результатів полягає у розробленні гнучкої, ефективної та енергоощадної технології кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук; обґрунтовано технологічні параметри процесів кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук, а саме: температурного режиму, тривалості кавітаційного оброблення органовмісних стічних вод, гідродинамічного режиму, раціонального об'ємного співвідношення кавітаційно оброблених і необроблених стічних вод, за якого досягається необхідний ступінь очищення. Розроблено технологічні схеми кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук з врахуванням всіх можливих варіантів кавітаційного оброблення, як безреагентного, так і з використанням як реагенту відходів суміжного виробництва. Виконані узагальнені матеріально-енергетичні та техніко-економічні розрахунки свідчать про високу ефективність, керованість та економічну доцільність запропонованого процесу кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук, зокрема, для очищення стічних вод олефінового заводу ТОВ «Карпатнафтохім» від ароматичних сполук.

Практичне значення одержаних результатів підтверджується наведеними у додатках актами про виконані на ТОВ „Карпатнафтохім” дослідження кавітаційного очищення промислових стічних вод та впровадження результатів у навчальний процес на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин Національного університету «Львівська політехніка».

Особистий внесок здобувача полягає у самостійному проведенні аналізу наукової та патентної інформації, розробленні та апробації методик проведення експериментальних досліджень кавітаційного розкладу ароматичних сполук, зокрема бензену та толуену, обробленні отриманих результатів, виконанні експериментальних досліджень на лабораторних установках різного масштабу з принципово різним способом збудження кавітації, а також проведенні досліджень у промислових умовах. Формулювання теми, мети, постановка завдань дисертації, обговорення результатів досліджень, їх інтерпретація та узагальнення, формулювання висновків та написання статей здійснювалось разом із науковим керівником, д.т.н., проф. Знаком З.О. Внесок співавторів публікацій полягає в обговоренні результатів досліджень та їх узагальненні.

Особистий внесок здобувача в наукові роботи:

- підбір і критичний аналіз джерел інформації, виконання попередніх пошукових експериментів та вибір й обґрунтування напрямку подальших досліджень [1-7, 11];
- результати дослідження закономірностей розкладу ароматичних сполук у кавітаційних полях за різних умов [8- 10, 12-15, 22, 23];
- результати дослідження впливу кисню на ефективність очищення стічних вод від ароматичних сполук [20, 26, 27];
- результати дослідження ефективності розкладу бензену внаслідок змішування кавітаційно оброблених стічних вод олефінового виробництва і

необроблених (вихідних) стічних вод [21, 27, 28];

- результати дослідження й розроблення ймовірного механізму кавітаційного розкладу ароматичних сполук [16-20, 28];
- результати дослідження впливу гіпохлоритних водних середовищ на ефективність кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук [25, 28];
- результати дослідження корозійної агресивності досліджуваних водних середовищ (стічних вод, що містять ароматичні сполуки, гіпохлоритні стічні води) стосовно матеріалу типового обладнання такомунікацій [24, 28].

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації представлялись та обговорювались на 20 науково-технічних конференціях: XII, XIII Міжнародних науково-практичних конференціях «Проблеми охорони та раціонального використання» (Україна, м. Львів, 2013-2014 р.); VII Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (Україна, м. Дніпропетровськ, 2015 р.); VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Україна, м. Дніпропетровськ, 2015 р.); II Міжнародній науково-технічній «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин (APCTOS2)» (Україна, м. Львів, 2015 р.); XII, XIII, XIV, XVI Міжнародних науково-практичних конференціях «Ресурси природних вод Карпатського регіону» (Україна, м. Львів, 2013, 2014, 2015, 2017 р.р.); Всеукраїнській студентській науковій конференції з міжнародною участю «Наукова Україна» (Україна, м. Дніпропетровськ, 2015 р.); 73 студентській науково-технічній конференції (Україна, м. Львів, 2015 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості» (Україна, м. Одеса, 2016 р.); XV засіданні Європейського товариства сонохімії (Туреччина, м. Стамбул, 2016 р.); VI, VII Міжнародному молодіжному фестивалю науки «Litteris et Artibus» (Україна, м. Львів, 2016-2017р.); Міжнародній науково-практичній Інтернет-конференції «Проблеми і перспективи сучасної аграрної науки» (Україна, м. Миколаїв, 2017 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна технологія та інженерія» (Україна, м. Львів, 2017 р.); XVI Міжнародній науково-технічній конференції «Фізичні процеси та поля технічних і біологічних об'єктів» (Україна, м. Кременчук, 2017 р.); IX міжнародній науково-практичній конференції «Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні» (Україна, м. Львів, 2017 р.); XVI Міжнародній науково-методичній конференції «Безпека життя і діяльності людини – освіта, наука і практика» (Україна, м. Львів, 2018 р.); II Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водо підготовки» (Україна, м. Київ, 2018 р.); 20th JCF-Frühjahrssymposium (Spring Symposium) (Konstanz, Germany, 2018 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 28 наукових праць, у тому числі 6 статей у наукових фахових виданнях (з них 3 статті у виданнях України, які включені до наукометричних баз Scopus та Web of Science Core Collection), 2 патенти України на корисну модель та 20 тез доповідей на Всеукраїнських та міжнародних конференціях.

Структура та загальний обсяг дисертації.

Дисертація складається зі вступу, 5-ти розділів, висновків, списку джерел інформації (154 найменування) та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 152 сторінки, з яких на основний текст припадає 120 сторінок. Робота містить 56 рисунків і 5 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначені її мета і завдання, які необхідно вирішити для досягнення поставленої мети, перераховано теоретичні положення та закономірності, одержані автором, що мають наукове та практичне значення.

У **першому розділі** наведено ґрунтовний огляд різнопланових джерел інформації, присвячених аналізу стічних вод, які містять органічні сполуки, насамперед ароматичного ряду – бензену та толуену. Наголошено, що стічні води, які утворюються у технологіях органічного синтезу, коксування, нафтохімічних процесах тощо і містять сполуки ароматичного ряду, зазвичай погано піддаються біодеградації, спричиняють зміни в природних та штучних водних екосистемах, негативно впливають на здоров'я людей. Зазначено, що для зменшення негативного впливу таких середовищ перед скиданням у каналізаційні мережі їх необхідно очищувати, відповідно до вимог чинних нормативних документів, на локальних очисних спорудах підприємств.

Виконано критичний аналіз існуючих методів очищення стічних вод від органічних сполук, зокрема, ароматичних. На основі аналізу літературних джерел, сформульовано висновок, що серед різних фізико-хімічних методів очищення стічних вод найбільший практичний інтерес викликають деструктивні окисні, які дають змогу забезпечити глибоку мінералізацію органічних домішок, тобто окиснення до CO_2 і води. Встановлено, що ефективність деструктивних окисних методів зростає у разі введення у реакційну систему дискретно-імпульсної енергії у вигляді акустичних коливань, які спричиняють кавітацію. Поєднання таких методів відповідає сучасним концепціям реалізації хіміко-технологічних систем. Зважаючи на зазначене вище, предметом дисертаційної роботи є встановлення раціональних або оптимальних технологічних умов здійснення кавітаційного перетворення ароматичних сполук у водних середовищах та реалізація відповідного апаратурного оформлення. Унаслідок викладеного вище, визначено мету дисертаційної роботи, яка полягає у розробленні теоретичних засад і технології ефективного та енергоощадного методу очищення стічних вод від ароматичних сполук.

Другий розділ присвячений опису лабораторних установок та методик виконання експериментальних досліджень та аналізів. Дослідження кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук (зокрема, бензену та толуену) виконували на лабораторній установці з використанням ультразвукового (УЗ) магнітострикційного випромінювача “Ultrasonic Disintegrator UD-20”; частота випромінювання – 22 кГц. Перевірку основних результатів, отриманих на цій установці, здійснювали на установці з гідродинамічним струменевим кавітатором (потужність приводу насоса – 1,1 кВт). Для дослідження кавітаційного розкладу

бензену та толуену використовували імітати стічних вод. Дослідження проводили за різних температурних (адіабатичні та ізотермічні), гідродинамічних (турбулентні та ламінарні) та технологічних (стаціонарні, в режимі ініціювання та періодичне оброблення) умов, а також за різних потужностей УЗ-випромінювання (8,0; 9,2; 10,2, 11,5 і 12,5 Вт). Концентрацію бензену в імітаті визначали методом UV/Viz-спектроскопії на двопроменевому спектрофотометрі SPECORD M40 Carl Zeiss JENA з використанням кварцових кювет товщиною 10 мм у діапазоні довжин хвиль 200...400 нм. Визначення величини хімічного споживання кисню (ХСК) вихідних органомісних стоків та під час їх розкладу у кавітаційних полях здійснювали відповідно до ДСТУ ISO 6060: 2003.

Порівняння розвитку кавітаційних процесів у реакційних системах (воді та імітаті стічних вод) виконували на основі результатів сонохімічного аналізу (осцилограм звукового сигналу та спектрів частот). Характеристики звукових сигналів визначали за допомогою сферичного гідрофона типу 8105, комутованого з персональним комп'ютером через аналогово-цифровий перетворювач. Отримані звукові сигнали аналізували за допомогою спеціалізованого програмного продукту для запису та редагування звукових файлів Adobe Audition 1.5.

Кінетичні характеристики кавітаційного розкладу бензену (порядок реакції та константу швидкості) визначали методом графічного диференціювання.

У **третьому розділі** наведено результати дослідження процесу розкладу бензену та толуену у кавітаційних полях, генерованих УЗ-випромінювачем.

З метою виявлення загальних закономірностей перебігу процесу та визначення напрямку подальших досліджень, розклад бензену спершу досліджували в адіабатичних умовах за кімнатної температури. Встановлено, що за постійного збудження кавітації та інтенсивного перемішування водно-бензенової суміші впродовж 1800 с ступінь розкладу бензену сягав близько 88% (рис.1). При цьому інтенсивність спектра поглинання бензену в часі зменшується, а нових областей поглинання у всьому UV-VIZ-діапазоні (190...900 нм) не виявлено (Рис.2.). Це свідчить, що проміжні фрагменти деструкції чи окиснення бензену в реакційному середовищі не накопичуються. Отже, відбувається глибоке окиснення бензену до CO_2 і води, що підтверджується значним зменшенням ХСК на $\approx 90\%$.

Очевидно, що процес окиснення бензену відбувається за присутності сполук окисного характеру, зокрема радикалів, які утворюються під час сонолізу води. Відомо, що кисень сприяє розвитку кавітації та генеруванню окисників. Тому для підтвердження участі кисню повітря проведено дослідження кавітаційного розкладу бензену за різних гідродинамічних умов: за інтенсивного механічного перемішування та без, коли абсорбція молекул O_2 була обмежена (Рис.3).

Упродовж перших 300 с кавітаційної обробки швидкості окиснення бензену за різних гідродинамічних умов відрізнялись незначно. Розрахункова тривалість розкладу бензену, яку визначали за рівнянням тренду, за перемішування і без перемішування реакційного середовища дорівнювала 67 і 132 хв. відповідно. Подальше незначне розкладання бензену ймовірно відбувалось за участю вільних радикалів, утворених внаслідок сонолізу води.

На підставі отриманих результатів висловлено припущення про радикальний

характер перебігу окиснення бензену в кавітаційному полі.

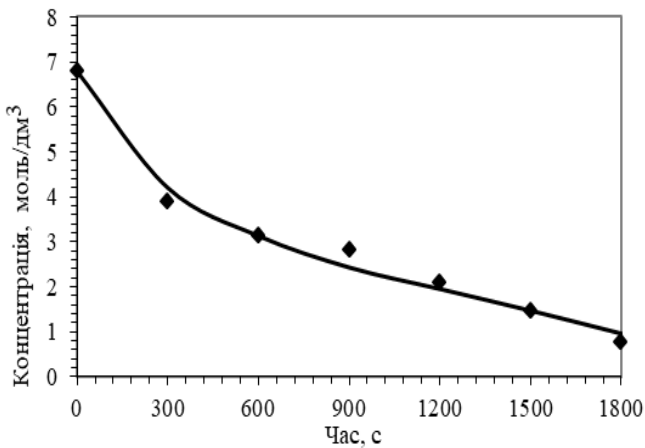


Рис. 1. Залежність концентрації бензену від часу за стаціонарного збудження кавітації впродовж 30 хв. в адиабатичному режимі ($T_0 = 26\text{ }^\circ\text{C}$)

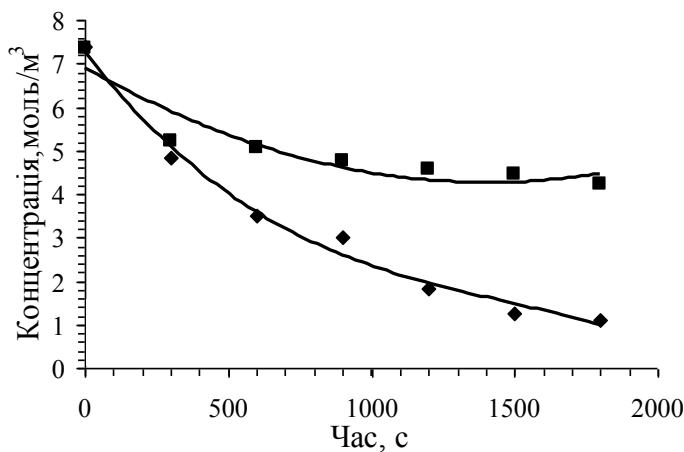


Рис. 3. Залежність концентрації бензену від часу залежно від гідродинамічних умов: 1 – перемішування у турбулентному режимі; 2 – без перемішування

Отримані результати свідчать, що для досліджуваної водно-бензенової системи існує певне порогове значення енергії, за якого ініціюється виникнення радикального ланцюга, який надалі може продовжуватись без додаткового введення енергії, тобто без збудження кавітації. Встановлено, що порогове значення енергії дорівнює близько 60 кДж/дм^3 .

Очищення стічних вод від бензену у режимі ініціювання дає змогу істотно зменшити витрати енергії на здійснення процесу, оскільки зі зменшенням концентрації бензену все менша частина акустичної енергії, яку вводять у реакційну систему, витрачається саме на цільовий процес. Можна було припустити, що інтенсивність розкладу бензену залежатиме не тільки від загальної кількості введеної у систему енергії, яка спричиняє виникнення явища кавітації, але й від «швидкості» її підведення, тобто від потужності УЗ-випромінювача.

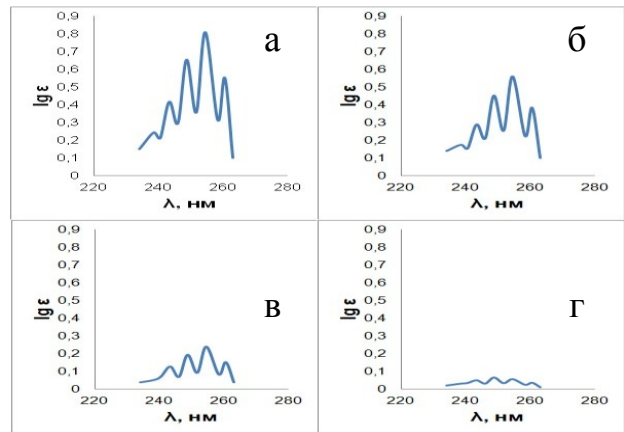


Рис. 2. Зміна інтенсивності спектра бензену впродовж його кавітаційного розкладу; тривалість процесу, хв.: а – 0; б – 30; в – 45; г – 60

Для початку радикально-ланцюгового процесу у реакційну систему необхідно внести певну кількість енергії. Значення цієї енергії за однакової потужності УЗ-випромінювача визначається тривалістю збудження кавітації. За тривалості оброблення середовища близько 5 хв. ступінь перетворення сягає всього 14% (Рис.4.). Найбільші зміни концентрації бензену, ступеня його розкладу і швидкості процесу спостерігаються за тривалості кавітаційного оброблення водно-бензенового середовища близько 10...15 хв. (Рис.4.).

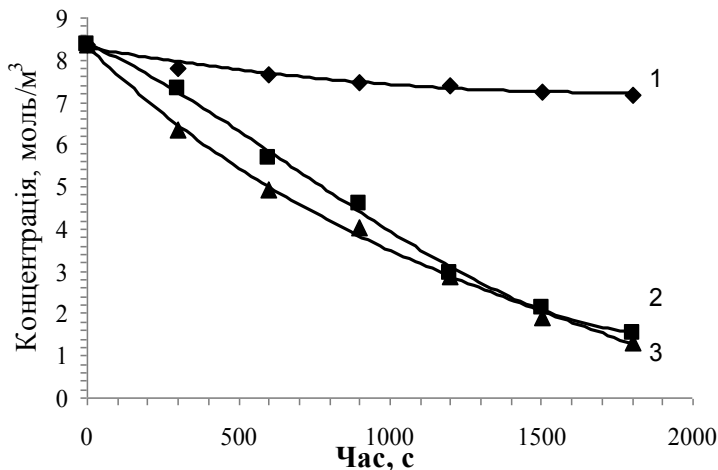


Рис. 4. Залежність концентрації бензену від часу за різної тривалості кавітаційного оброблення (ініціювання реакції) імітату стічних вод, хв.: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15

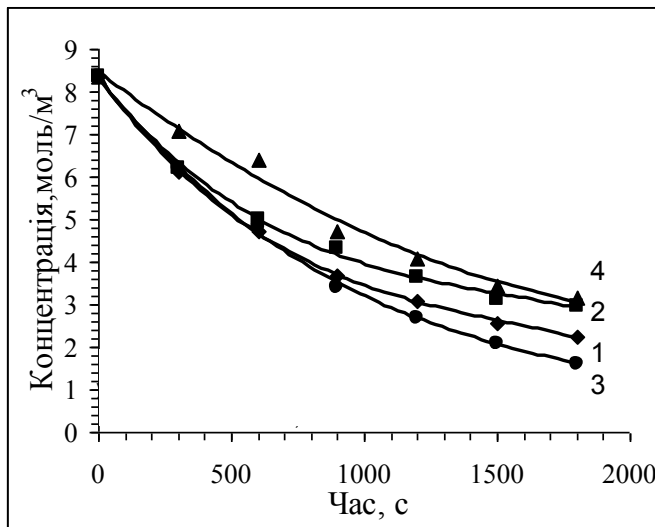


Рис. 5. Залежність концентрації бензену від часу в адіабатичних умовах у стаціонарному режимі збудження кавітації (30 хв.) за потужності УЗ-випромінювача, Вт: 1 – 8,0; 2 – 9,2; 3 – 10,2; 4 – 12,5

Однак виявлено, що потужність УЗ-випромінювача закономірного впливу на перетворення бензену, як очікували, не має (Рис.5.). Так, найвищий ступінь перетворення бензену (~ 81%) було досягнуто за потужності 10,2 Вт (питома потужність ~68 кВт/м³). Як збільшення, так і зменшення потужності призводило до погіршення показників процесу.

За такої самої потужності УЗ-випромінювача (10,2 Вт) спостерігали найбільшу швидкість розкладу бензену в режимі ініціювання процесу впродовж 15 хв. (Рис. 6.).

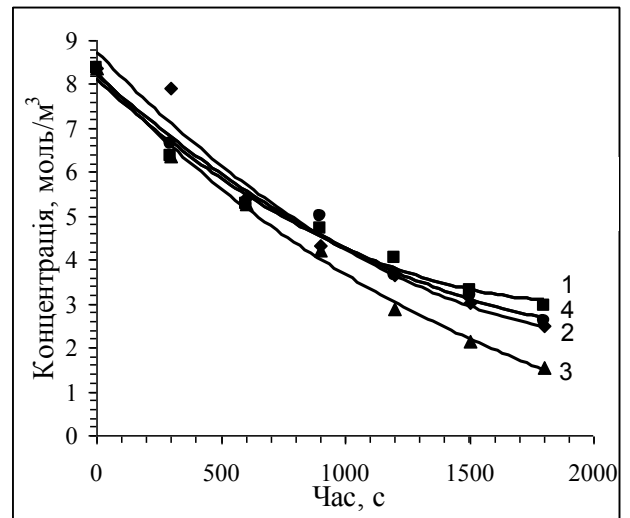


Рис. 6. Залежність концентрації бензену від часу в адіабатичних умовах у режимі ініціювання розкладу бензену (15 хв.) за потужності УЗ-випромінювача, Вт: 1 – 8,0; 2 – 9,2; 3 – 10,2; 4 – 12,5

Тривалість розкладу бензену в режимі ініціювання процесу упродовж 15 хв. за всіх потужностей УЗ-випромінювання є меншою, ніж у стаціонарному режимі, тобто за постійного збудження кавітації. Це можна пояснити накопиченням продуктів сонолізу води в середовищі та їхньою подальшою рекомбінацією.

Під час кавітаційного розкладу бензену в адіабатичних умовах температура реакційного середовища закономірно зростає, а процес відбувається в режимі, який за цих умов є неконтрольованим. Окрім того, у промислових умовах безперервні процеси в адіабатичних умовах, як правило, не здійснюються. Тому для встановлення оптимального чи раціонального температурного режиму здійснення процесу надалі

досліджували розклад бензену в ізотермічних умовах. Можна було очікувати, що підвищення температури сприяло б збільшенню швидкості розкладу бензену.

Зміну концентрації бензену за температур 286...323 К наведено на рис. 7 і 8. Зі збільшенням температури від 286 до 303 К значення константи швидкості процесу (Табл.1.), як і очікували, зростають. Однак за подальшого збільшення температури значення константи швидкості зменшується. За 313 К воно сягає найменших значень: швидкість окиснення бензену за температури 313 К у 24 і 28 разів менша, ніж за 303 і 323 К відповідно. Така аномалія була підтверджена паралельними дослідями у ширшому діапазоні температур.

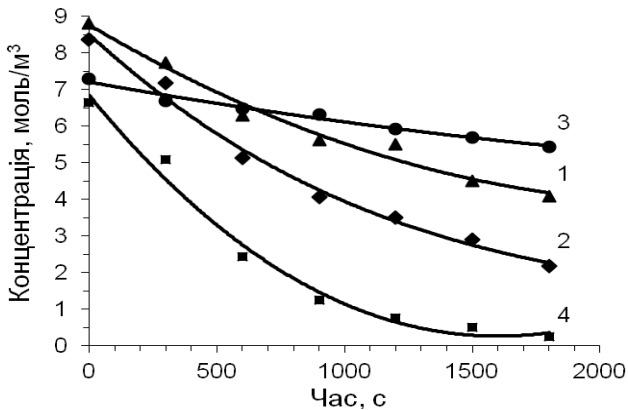


Рис. 7. Залежність концентрації бензену в імітаті стічних вод від часу в стаціонарному режимі збудження кавітації за температури, К:
1 – 286; 2 – 303; 3 – 313; 4 – 323

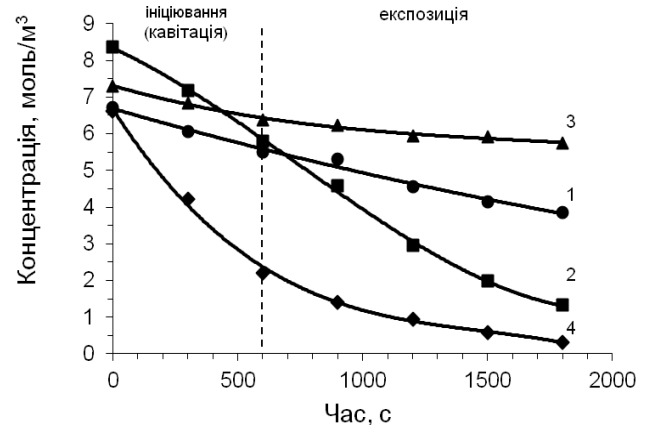


Рис. 8. Залежність концентрації бензену в імітаті стічних вод від часу в режимі ініціювання реакції за температури, К:
1 – 286; 2 – 303; 3 – 313; 4 – 323

Таблиця 1 – Значення констант швидкості розкладу бензену під час кавітаційного оброблення за різних режимів та температур

Температура, К	Константа швидкості ($k \cdot 10^4, c^{-1}$)	
	Стаціонарний режим збудження кавітації	Режим ініціювання реакції
286	1,26	1,76
303	7,94	17,41
313	0,28	0,64
323	6,76	15,92

Незважаючи на те, що значення констант швидкості у разі ініціювання процесу впродовж 15 хв. є більшими, ніж для стаціонарного режиму, значення ступеня перетворення бензену (Рис. 9.) який досягається впродовж 30 хв., в обох випадках є схожими. Загальна тривалість процесу до досягнення концентрації бензену, що дорівнює гранично допустимій, за температур 13, 30, 40 і 50 °С є подібною до такої, як і в стаціонарному режимі (Рис. 10.).

Виявлений позитивний ефект здійснення процесу розкладу не в стаціонарному, а у режимі ініціювання цікавий як з теоретичної, так і практичної точок зору, оскільки дає змогу суттєво зменшити витрати енергії (Рис. 11.).

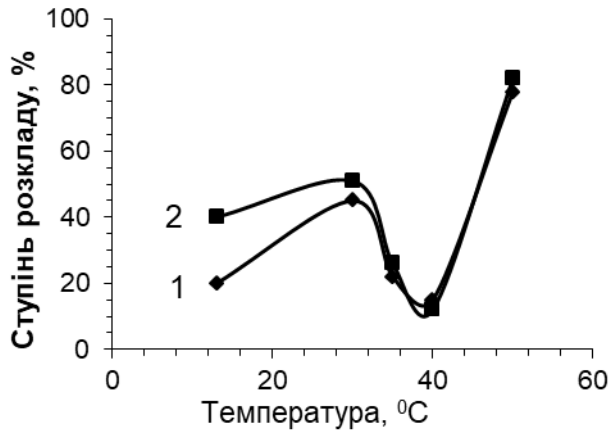


Рис. 9. Залежність ступеня перетворення бензену від температури: тривалість процесу 30 хв.; режим процесу: 1 – ініціювання; 2 – стаціонарний

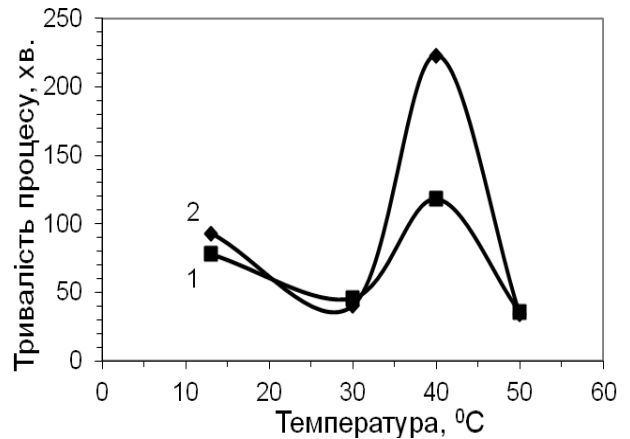


Рис. 10. Залежність тривалості розкладу бензену до досягнення ГДК від температури: режим процесу (ізотермічний): 1 – стаціонарний; 2 – ініціювання (15 хв.)

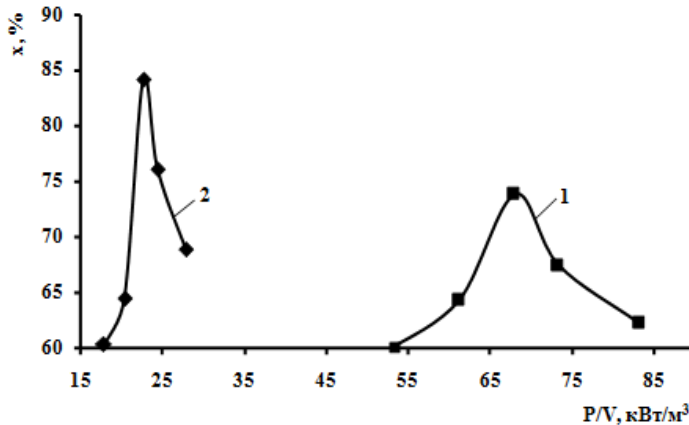


Рис. 11. Залежність ступеня розкладу бензену (X, %) від питомої потужності кавітаційного оброблення (P/V , кВт/м³) для режимів: 1 – стаціонарного; 2 – ініціювання

Отримані результати можна пояснити на підставі порівняльного акустичного аналізу інтенсивності розвитку кавітаційних полів у воді та імітаті стічних вод, що містив бензен. За однакових умов кавітаційного оброблення величина акустичного сигналу в імітаті на 4 дБ більша, ніж у воді. Тобто кавітаційні поля за присутності бензену є більш розвинутими. Це сприяє сонолізу води з утворенням продуктів з окисними властивостями, а відтак деструкції та окисненню бензену.

Для інтенсифікації окиснення бензену було запропоновано здійснювати процес у циклічному режимі – чергуванням періодів збудження кавітації та експозиції середовища без внесення енергії (Рис. 12 і 13.). Отримані результати свідчать про високу ефективність здійснення процесу у цьому режимі. Його доцільно використовувати для очищення значних обсягів стічних вод із застосуванням каскаду кавітаторів.

Оскільки розклад бензену, ймовірно, відбувається за радикальним механізмом і може тривати навіть після припинення кавітації, значний інтерес викликало дослідження процесу після змішування імітату стічної води, попередньо обробленого у кавітаційному полі (КОІ), з необробленим вихідним (ВІ) (Рис. 14.).

Встановлено, що за вмісту КОІ у суміші з ВІ навіть від 0,75 до 1,00% тривалість процесу розкладу є практично сталою і дорівнює 50...55 хв. Зі зменшенням вмісту КОІ тривалість процесу зростає. Отже, вміст попередньо оброблених стічних вод у

суміші з необробленими має дорівнювати близько 1%. У цьому разі витрата енергії, витраченої на розклад бензену становить $\sim 10 \text{ кДж/м}^3$ ($0,17 \text{ кВт/м}^3$).

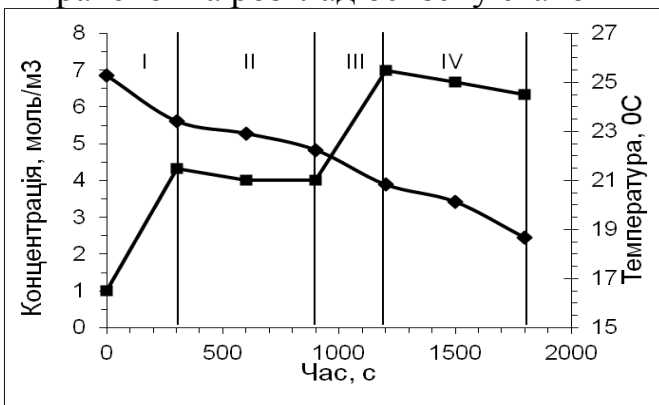


Рис. 12. Залежність концентрації бензену (1) і температури середовища (2) від часу в адиабатичних умовах:

I, III – збудження кавітації;
II, IV – експозиція розчину

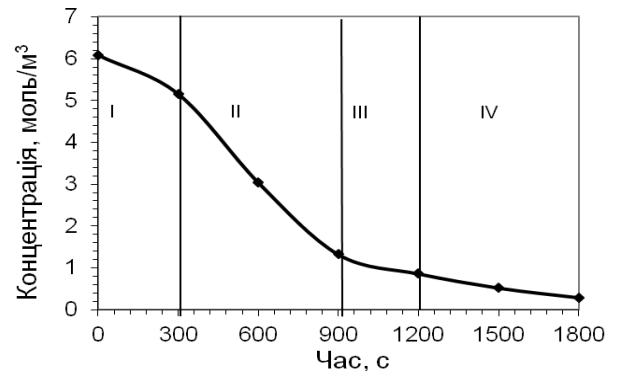


Рис. 13. Залежність концентрації бензену від часу в ізотермічних (278 К) умовах; періоди:

I, III – збудження кавітації;
II, IV – експозиція розчину

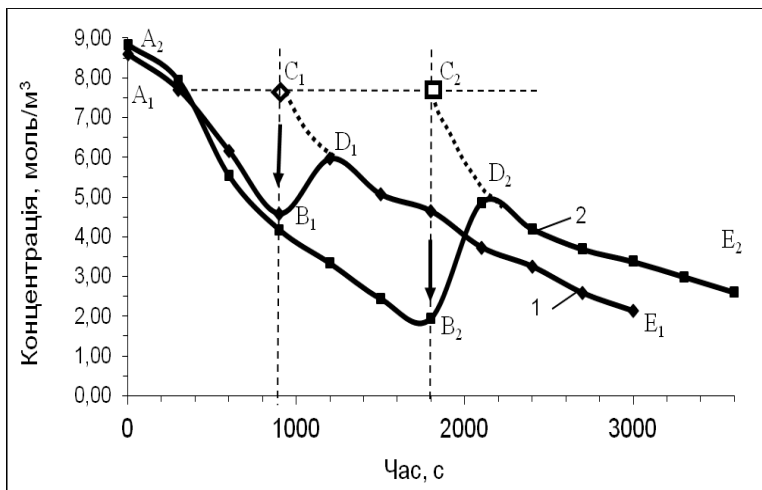


Рис. 14. Залежність концентрації бензену від часу: ділянки A_1B_1 і A_2B_2 – під час оброблення імітату; ділянки C_1E_1 і C_2E_2 – після змішування кавітаційно обробленого (КОІ) та вихідного імітату (ВІ) за відношення КОІ : ВІ = 1 : 3; тривалість кавітаційного оброблення імітату, хв.: 1 – 15; 2 – 30 (введення обробленого імітату показано стрілкою).

На практиці для здійснення високо продуктивних технологічних процесів застосовують не УЗ-генератори, а кавітаційне обладнання гідродинамічного типу. Тому надалі проводили дослідження з використанням гідродинамічного кавітатора струменевого типу оригінальної конструкції. Оптимальна температура, як і у разі застосування УЗ-випромінювання, дорівнювала близько 303 К. Зі збільшенням тиску на вході у гідродинамічний кавітатор інтенсивність зміни концентрації бензену зростає, а тривалість процесу – зменшується (Рис. 15 і 16).

Встановлено, що у разі введення 2% об. повітря (від витрати водного середовища) приріст ступеня перетворення бензену за температури 287 К становить 8%. Це зумовлене двома чинниками. По-перше, за наявності розчинених у водному середовищі газів інтенсифікується кавітація. По-друге, розчинений кисень у кавітаційному полі бере участь в утворенні сполук окисного характеру.

Під час піролізу нафтопродуктів у виробництві олефінів поряд з бензеном утворюється, але з меншим виходом, його гомолог – толуен (бензен : толуен = 6 : 1), який погано піддається біодеградації. Тому надалі досліджували кавітаційний

розклад толуену. Можна було очікувати, що швидкість кавітаційного розкладу толуену буде більшою, ніж бензол, оскільки толуен містить метильну групу, яка зміщує електронну густину на атомах Карбону бензенового кільця.

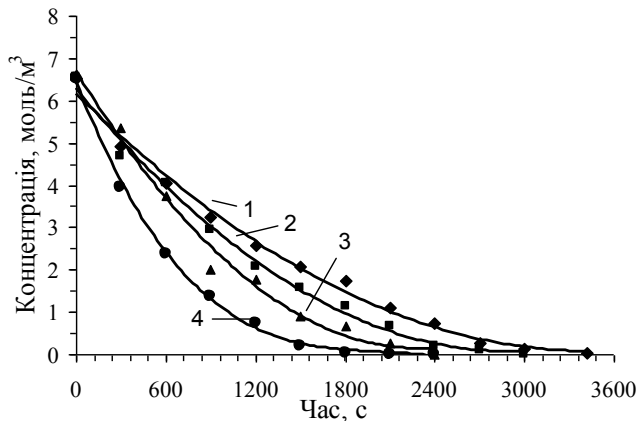


Рис. 15. Залежність концентрації бензену від часу за тиску на вході у гідродинамічний кавітатор, МПа:
1 – 0,39; 2 – 0,47; 3 – 0,52; 4 – 0,57

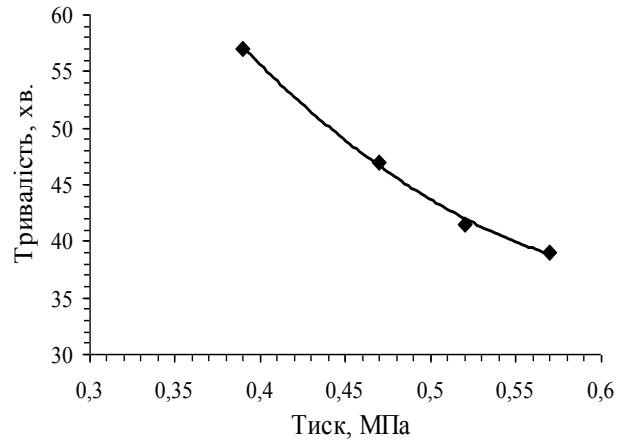


Рис. 16. Залежність тривалості розкладу бензену від тиску на вході у кавітатор ($T_0 = 303$ К)

Зміна концентрації толуену в часі під час збудження кавітації в адіабатичних умовах упродовж 30 хв. за інтенсивного перемішування та у ламінарних умовах (рис. 15) має характер схожий, як і для бензену. При цьому характер UV-спектра толуену в часі не змінюється, як і для бензену, зменшується лише інтенсивність відповідних рефлексів. Це свідчить, що відбувається глибоке окиснення толуену, як і бензену, до CO_2 і H_2O . Упродовж 30 хв. кавітаційного оброблення розчину досягнуто таких ступенів перетворення (%): 82 – з перемішуванням; 32 – без перемішування. Тривалість процесу до досягнення ГДК за перемішування становить 47 хв., а без нього – близько 133 хв. (для бензену тривалість процесу дорівнювала 67 і 132 хв. відповідно). Подібна тривалість процесів розкладу бензену й толуену є важливою для забезпечення необхідного ступеня їх знешкодження під час здійснення кавітаційного оброблення стічних вод олефінового виробництва.

Початкова швидкість розкладу толуену за перемішування і без нього дорівнює $1,00 \cdot 10^{-3}$ і $2,43 \cdot 10^{-4}$ моль/с·м³ відповідно. Вища більш, ніж у 4 рази швидкість окиснення толуену за інтенсивного перемішування зумовлена абсорбцією кисню. Менша, порівняно з бензеном, швидкість без перемішування зумовлена нижчими початковими концентраціями толуену.

Як і для бензену, найменша швидкість перетворення толуену, як в стаціонарному режимі збудження кавітації, так й імпульсному режимі спостерігалась за температури близько 313 К (рис. 17 і 18). Так, швидкість процесу за температури 313 К у 2 і 6 разів менша, ніж за 303 і 323 К відповідно. Значення константи швидкості перетворення толуену за різних умов збудження кавітації у реакційному середовищі наведено у таблиці 2.

Ґрунтуючись на результатах, отриманих під час дослідження розкладу бензену після змішування кавітаційно обробленого середовища із вихідним, а також враховуючи високу реакційну здатність толуену дослідження проводили лише за

низького вмісту (0,75 і 1,0 об.%) кавітаційно обробленого водно-толуенового середовища у його суміші із необробленим (Рис.19).

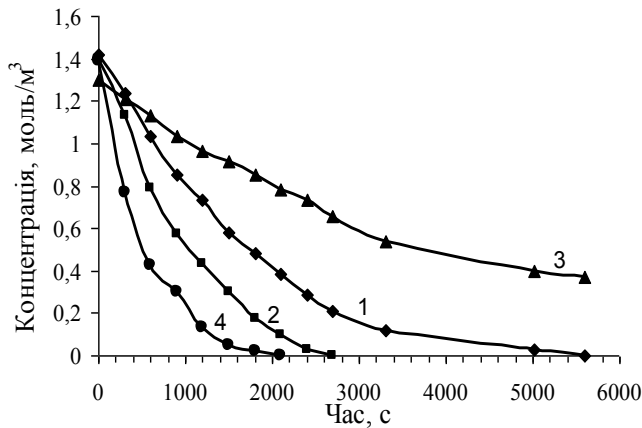


Рис. 17. Залежність концентрації толуену (C , моль/м³) вод від часу (τ , с) у стаціонарному режимі збудження кавітації за температури, К:
1 – 290; 2 – 303; 3 – 313; 4 – 323

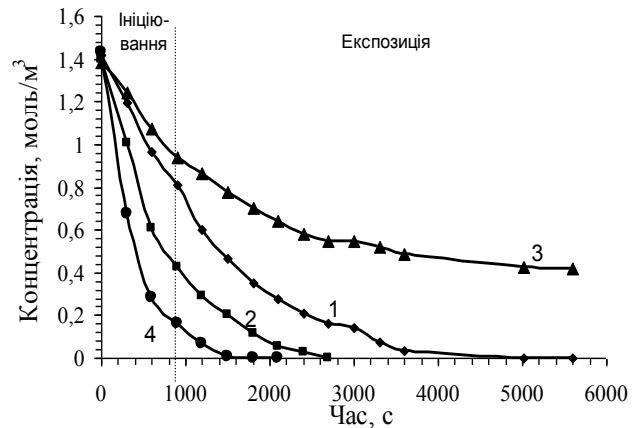


Рис. 18. Залежність концентрації толуену (C , моль/м³) від часу (τ , с) в режимі ініціювання процесу впродовж 600 с за температури, К:
1 – 289; 2 – 303; 3 – 313; 4 – 323

Таблиця – 2. Значення константи швидкості перетворення толуену

Температура, К	Константа швидкості ($k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$)	
	у стаціонарному режимі збудження кавітації	у режимі ініціювання реакції
289 (290)*	5,07	5,70
303	8,25	11,01
313	2,10	3,35
323	13,60	16,51

* у режимі ініціювання реакції

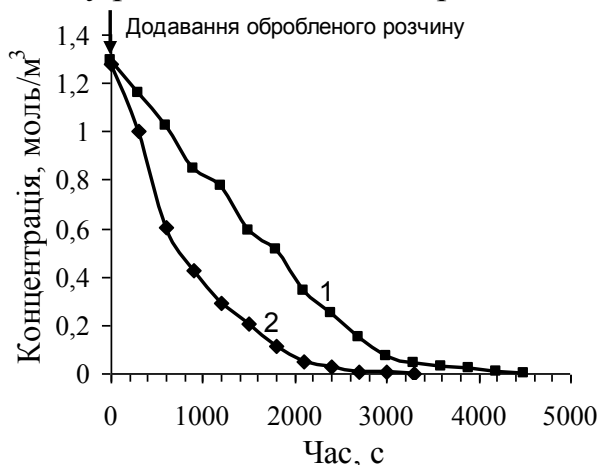


Рис. 19. Залежність концентрації толуену від часу після змішування кавітаційно обробленого (КОІ) та вихідного імітату (НВІ); вміст КОІ у суміші, %:
1 – 0,75; 2 – 1,0

ному полі за участю кисню, який полягає в істотному збільшенню швидкості

За вмісту толуену 1,0 об.% тривалість процесу становить близько 55 хв. тобто практично така сама, як і для бензену. Зі зменшенням вмісту у суміші попередньо обробленого імітату до 0,75 об.% тривалість процесу збільшується на 30% – до 70...75 хв. Отримані дані свідчать, що зі зменшенням початкової концентрації за різних умов здійснення кавітаційного розкладу толуену швидкість процесу, а відповідно й тривалість збільшуються.

На підставі отриманих теоретичних та експериментальних даних запропоновано ймовірний механізм перетворення ароматичних сполук у кавітацій-

кавітаційного окиснення бензену завдяки ефективнішому збудженню явища кавітації та генеруванню продуктів сонолізу води, яким притаманні окисні властивості.

У четвертому розділі наведено результати досліджень кавітаційного окиснення бензену розчинами натрію гіпохлориту. Доцільність проведення цих досліджень була зумовлена тим, що на ВАТ «Карпатнафтохім» на суміжному з олефіновим виробництві утворюються стічні води, які містять натрію гіпохлорит, який є доволі сильним окисником.

Встановлено, що практично повне окиснення бензену досягається за мольного співвідношення $\text{NaClO} : \text{C}_6\text{H}_6$ (5,0...5,5):1, тоді як згідно зі стехіометрією реакції воно має дорівнювати 15:1. Отже, окиснення бензену відбувається не тільки внаслідок його взаємодії з натрію гіпохлоритом, але й за рахунок кавітації.

Про перебіг взаємодії бензену з натрію гіпохлоритом під дією кавітації можна судити за зміною ОВП реакційного середовища у часі залежно від їхнього мольного відношення (рис. 20).

Зразу після додавання першої порції розчину NaClO , за якої відношення $\text{NaClO}:\text{бензол} = 1,5:1$, тобто кількість NaClO становить всього 10% від стехіометричної щодо реакції між натрію гіпохлоритом і бенzenом, значення ОВП середовища дорівнює близько 430 мВ. Це значення зберігається впродовж близько 30 с, що може свідчити про наявність деякого індукційного періоду процесу. Він зумовлений двома головними чинниками. По-перше, цього часу є недостатньо для внесення необхідної кількості енергії під час дії УЗ-випромінювача у реакційне середовище, яка б спричинила розклад бензену чи натрію гіпохлориту. По-друге, у лужному середовищі, яке виникає після додавання натрію гіпохлориту до розчину бензену, хімічна стійкість NaClO зростає. Надалі відбувається зменшення ОВП системи, що зумовлене витрачанням натрію гіпохлориту головню на окисну деструкцію бензену.

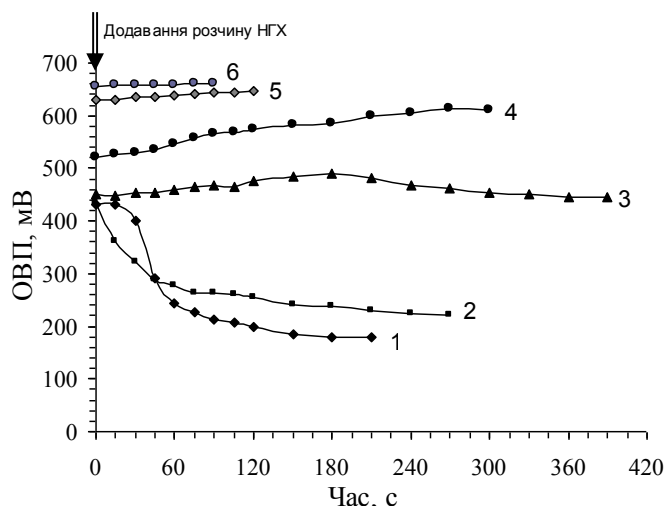


Рис. 20. Залежність значення ОВП від часу за потужності УЗ-випромінювання 10,2 Вт за співвідношень $\text{NaClO} : \text{C}_6\text{H}_6$, моль/моль:
1 – 1,5; 2 – 3,0; 3 – 4,5; 4 – 6,0;
5 – 7,5; 6 – 9,0
(момент додавання розчину НГХ показано стрілкою)

Зі збільшенням мольного співвідношення $\text{NaClO} : \text{C}_6\text{H}_6$ до 3,0 зменшення ОВП зумовлене витрачанням сполуки-окисника. За співвідношення 4,5 ОВП спочатку дещо зростає внаслідок певного надлишку NaClO на початку процесу за низької швидкості реакції, а потім знижується до значення, яке дещо менше від початкового

внаслідок витрачання натрію гіпохлориту. Надалі, зі збільшенням відношення $\text{NaClO}:\text{C}_6\text{H}_6$ значення ОВП закономірно зростає.

Тривалість взаємодії натрію гіпохлориту з бенzenом залежить від їхнього мольного співвідношення у реакційній суміші (рис. 21). Загальна тривалість процесу кавітаційного окиснення бензену натрію гіпохлоритом дорівнювала близько 18...19 хв., тоді як без натрію гіпохлориту тривалість процесу за раціональних умов була не меншою 40 хв.

Зі збільшенням потужності УЗ-випромінювання кількість натрію гіпохлориту, необхідного для окиснення бензену, збільшується (рис. 22).

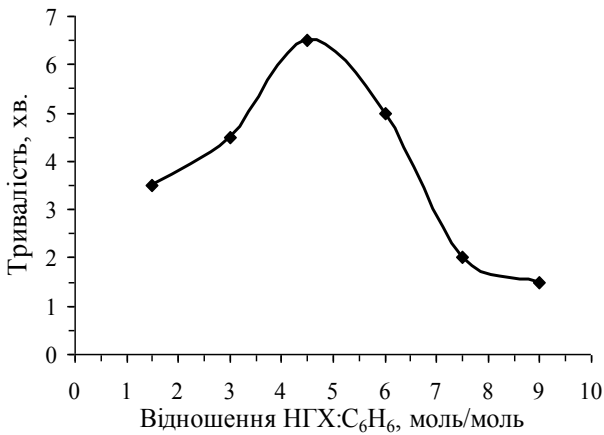


Рис. 21. Залежність тривалості кожного періоду окиснення C_6H_6 від мольного відношення $\text{NaClO}:\text{C}_6\text{H}_6$ в адіабатичних умовах ($T_0 = 296 \text{ K}$); $W = 10,2 \text{ Вт}$

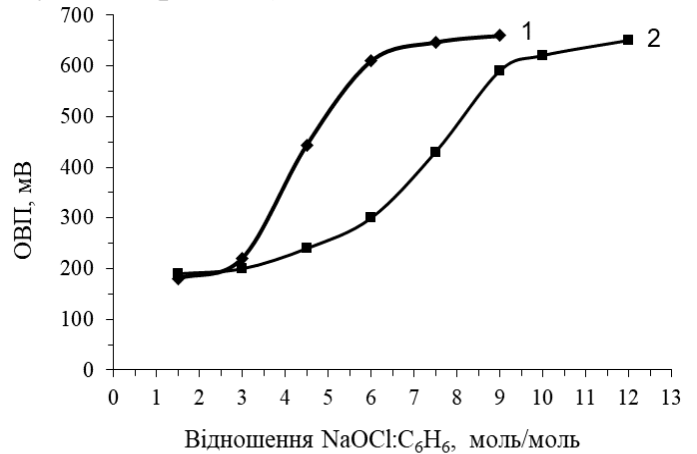


Рис. 22. Залежність величини ОВП від мольного відношення $\text{NaClO}:\text{C}_6\text{H}_6$; потужність УЗ-випромінювання, Вт: 1 – 10,2; 2 – 12,5

Порівняно з потужністю 10,2 Вт для розкладу й окиснення бензену за потужності 12,5 Вт необхідно у 1,7 рази NaClO більше. Це означає, що ефективність використання NaClO у процесі перетворення бензену за цієї потужності є нижчою. Це можна пояснити пришвидшенням процесу розкладу NaClO у разі збільшення енергії, яка вноситься у реакційну систему, і відповідно зростанням швидкості побічних (щодо окиснення бензену) процесів. Таким процесом є розклад NaClO з утворенням атомарного Оксигену, який молекуляризується з утворенням значно менш активного молекулярного кисню. Зменшення кута нахилу прямолінійної ділянки зміни ОВП від мольного відношення $\text{NaClO}:\text{C}_6\text{H}_6$ ймовірно зумовлена зменшенням концентрації NaClO , що розкладається інтенсивніше, ніж бензен.

Найменша питома витрата енергії спостерігається за потужності УЗ-випромінювання 10,2 Вт – близько 4900 кДж/моль (рис. 23). Ця витрата у 3,8 разів менша, ніж під час кавітаційного розкладу бензену в адіабатичних умовах без застосування натрію гіпохлориту за стаціонарного збудження кавітації. Ці дані однозначно свідчать про позитивну роль натрію гіпохлориту в процесі розкладу й глибокого окиснення бензену. Про його глибоке окиснення свідчить зменшення значення ХСК реакційного середовища до приблизно 80 мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$. Для підтвердження доцільності використання NaClO як реагенту, що сприяє глибокому окисненню ароматичних сполук, але не призводить до утворення шкідливих побічних продуктів, були проведені відповідні спектрофотометричні дослідження

реакційного середовища, що формується під час взаємодії бензену та натрію гіпохлориту під час кавітації. Утворення хлорзаміщених ароматичних сполук мало

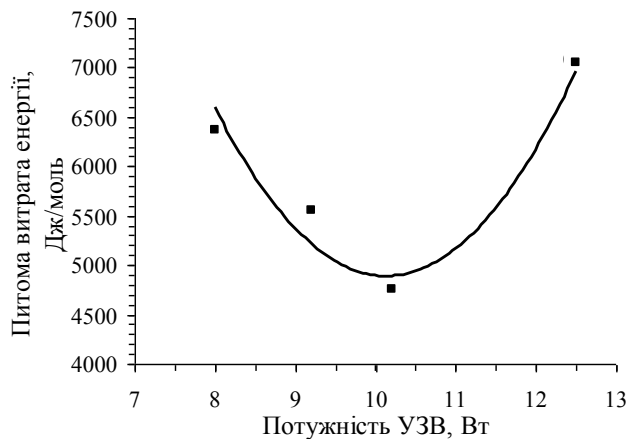


Рис. 23. Залежність питомої витрати енергії на окиснення бензену від потужності УЗ-випромінювання в адиабатичних умовах ($T_0 = 296 \dots 298$ К)

б супроводжуватись батохромним зміщенням УФ-спектра поглинання. При цьому тонка структура спектра поглинання бензенового кільця мала б в часі деградувати, а інтенсивність максимуму – навпаки, збільшуватись. Детальне вивчення спектрів поглинання бензену під час його взаємодії з NaClO у кавітаційному полі дало змогу констатувати, що у межах чутливості методу утворення хлорпохідних бензену не виявлено. Це дає підставу стверджувати, що запропонований метод знешкодження стічних вод від бензену

чи інших ароматичних сполук (поєднання кавітаційного оброблення водно-органічного середовища з дією NaClO як реагенту-окисника) має високу селективність і належить до екологічно безпечних.

У п'ятому розділі сформульовано технологічні концепції кавітаційного очищення стічних вод від бензену та його гомологів, наведено три варіанти технологічних схем знешкодження стічних вод олефінового заводу, що ґрунтуються на їх кавітаційному обробленні.

Розроблена технологічна схема (варіант I) для очищення стічних вод олефінового виробництва від бензену зображена на рис. 24. Вона призначена для забезпечення показників очищених промислових стічних вод до нормативних значень, за яких дозволяється їх скидання у систему комунальних очисних споруд.

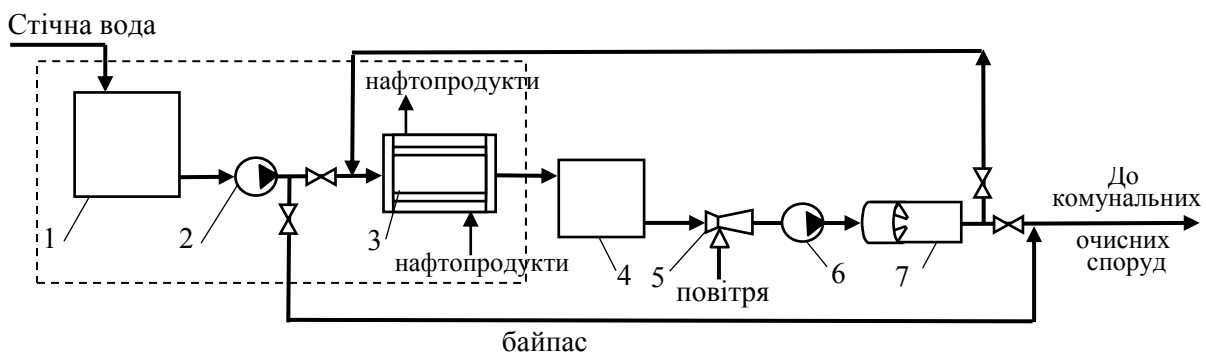


Рис. 24. Принципова технологічна схема кавітаційного очищення стічних вод від сполук ароматичного ряду (варіант I):

- 1 – збірна ємність; 2, 6 – насоси; 3 – теплообмінник; 4 – проміжна ємність;
5 – ежектор; 7 – кавітатор

Стічні води подають у збірну ємність 1, де вони усереднюються. Звідти насосом 2 через систему регульованих засувки стічні води розділяють на два потоки: основний і байпасний у відношенні 1...10 : 99...90. У теплообміннику 3

стічні води охолоджують до температури 30...32 °С, за якої швидкість розкладу бензену у досліджуваному діапазоні температур є найвищою. З ємності 4 насосом 6 основний потік стічних вод під тиском не менше 0,45...0,5 МПа подають у струменевий гідродинамічний кавітатор 7. У кавітаторі 7 бензен частково деструктує й окиснюється. Для інтенсифікації збудження кавітації та окиснення бензену в потік стічної води перед кавітатором 7 за допомогою ежектора 5 вводять незначну кількість (2...3% від витрати стічної води) повітря. Для досягнення необхідного ступеня перетворення бензену здійснюють декілька разове оброблення стічних вод в кавітаторі 7. Для цього частину кавітаційно обробленої стічної води, витрата якої залежить від досягнутого ступеня перетворення бензену, повертають у циркуляційну ємність 4, а звідти – знову у кавітатор. Кавітаційно оброблену стічну воду подають у проміжну ємність 4 через теплообмінник 3, в якому стічну воду охолоджують до температури 30...32 °С, оскільки процес у гідродинамічному кавітаторі відбувається з виділенням теплоти.

Під час проходження реакційного середовища через кавітатор 7 відбувається ініціювання процесу окиснення бензену, що відбувається за радикальним механізмом. Введення до потоку кавітаційно обробленої стічної води байпасного потоку спричиняє продовження процесу окиснення бензену в отриманій суміші за присутності в кисню, який було ежектовано перед кавітатором 7.

У разі необхідності очищення від ароматичних сполук значних обсягів стічних вод застосовують каскад гідродинамічних кавітаторів – II варіант технологічної схеми. Згідно з третім варіантом технологічної схеми для знешкодження стічних вод використовують рідкі відходи суміжних виробництв. Зокрема, на ВАТ «Карпатнафтохім» доцільно використовувати гіпохлоритні рідкі відходи, що утворюються під час виробництва хлору та каустичної соди.

Для обґрунтування місця розташування установки для знешкодження стічних вод, що містять ароматичні сполуки, з використанням гіпохлоритних стічних вод виконано дослідження зі встановлення корозійної активності відповідних водних середовищ. За присутності у воді NaClO спостерігається зростання потенціалу корозії вуглецевої сталі до -400...-450 мВ. Це може вказувати на окиснення поверхні металу як безпосередньо натрію гіпохлоритом, так і продуктом його розкладу – атомарним киснем. Збільшення концентрації NaClO сприяє інтенсивності корозійних процесів. Наявність органічних сполук дещо зменшує корозійну дію NaClO за рахунок сорбції на поверхні металу, а також завдяки їх окисненню натрію гіпохлоритом. Встановлено, що продукти корозії пришвидшують цей процес. Отримані результати підтверджують висновок, про необхідність розміщення локальних очисних споруд безпосередньо по місцю утворення стічних вод.

Виконаними узагальненими техніко-економічними розрахунками підтверджено високу економічну ефективність очищення стічних вод від ароматичних сполук. Економія коштів за рахунок того, що плату за скидання недостатньо очищених (за величиною ХСК) стічних вод у довкілля не стягують, дорівнює 1132,35 грн./добу (373,675 тис. грн. на рік за ефективного фонду робочого часу 330 днів на рік).

ВИСНОВКИ

Унаслідок виконання дисертаційної роботи вирішено важливе науково-технічне завдання, яке полягає у розробленні теоретичних засад і технології кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук, зокрема бензену та толуену.

1. Недоліки існуючих способів очищення стічних вод і рідиннофазних середовищ від ароматичних сполук можна усунути введенням у реакційну систему дискретно-імпульсної енергії у вигляді акустичних коливань, які спричиняють явище кавітації.

2. Процес кавітаційного розкладу бензену та толуену доцільно проводити за температур в області 303 або 323 К. За температури близько 313 К швидкість процесу є найнижчою, а енерговитрати – найбільшими, що зумовлено утворенням в області цієї температури бабстонів (газових нанобульшок) та їх коалесценцію з формуванням стабільних кластерів.

3. Присутність у реакційній системі кисню спричиняє істотне збільшення швидкості кавітаційного окиснення бензену до стабільних продуктів (CO_2 і води) завдяки ефективнішому збудженню явища кавітації та генеруванню продуктів сонолізу води, яким притаманні окисні властивості.

4. У разі ініціювання процесу окиснення ароматичних сполук (кавітацію збуджують протягом певного проміжку часу з подальшим проведенням процесу без накладання кавітаційних полів), швидкість процесу є більшою, ніж за постійної дії УЗ-випромінювання (стаціонарний режим). У режимі ініціювання після припинення збудження кавітації, але за умови внесення певної кількості енергії (в досліджуваних умовах – 51 кДж/дм^3) та за присутності кисню, процес окиснення бензену в реакційній системі продовжується. Значення констант швидкості процесу розкладу бензену для режиму ініціювання реакції приблизно у 2,2...2,4 рази більші від аналогічних для стаціонарного режиму.

5. Змішування кавітаційно оброблених і необроблених, тобто вихідних, стічних вод, навіть за їх співвідношення 1:99, дає змогу ініціювати процеси розкладу бензену та толуену навіть без подальшого збудження у реакційному середовищі кавітації.

6. Застосування стічних вод, що містять натрію гіпохлорит, дає змогу істотно зменшити тривалість процесу та енерговитрати на окиснення бензену у кавітаційному полі; у цьому разі процес можна проводити без підведення кисню.

7. Дослідження кавітаційного очищення реальних стічних вод дало змогу встановити, що тривалість процесу є меншою, ніж у разі імітацій, що зумовлене ініціюванням радикальних процесів за участю лінійних ненасичених сполук, які присутні у стічних водах.

8. Розроблені на підставі результатів виконаних досліджень кавітаційного окиснення бензену й толуену у водних середовищах варіанти принципів технологічних схем дають змогу забезпечити очищення вказаних середовищ до нормативних показників. Висока ефективність запропонованого кавітаційного очищення стічних вод підтверджується узагальненими техніко-економічними показниками; економія коштів сягає 373,675 тис. грн. на рік.

Основний зміст дисертації опубліковано в таких роботах:

1. Znak Z. Effect of cavitation on disposal of liquid wastes from olefins production [Текст] / Znak Z., **Zin O.** // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016. – №841. – с. 296-301. (Внесене до переліку наукових фахових видань України).
Особистий внесок здобувача – критичний аналіз існуючих способів очищення стічних вод, дослідження розкладу ароматичних сполук у кавітаційних полях.
2. Знак З.О. Корозійна агресивність рідких відходів хлорного та олефінового виробництва [Текст] / Знак З.О., Зінь О.І. // *Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. Спецвипуск журналу “Фізико-хімічна механіка матеріалів”*. – 2016. – №11. – с. 359-361. (Є науковим і технічним міжнародним журналом).
Особистий внесок здобувача – виконання експериментальних досліджень, оброблення результатів досліджень.
3. Znak Z. Cavitation decomposition of benzene under acoustic radiation of ultrasonic range [Текст] / **Zin O.**, Sukhatskiy Yu., Znak Z., Lysenko A. // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. – №868. – с. 273-278. (Внесене до переліку наукових фахових видань України).
Особистий внесок здобувача – критичний аналіз джерел інформації, дослідження кавітаційного окиснення бензену.
4. Znak Z.O. Reduction of the corrosiveness of liquid wastes of the production of chlorine and caustic soda [Текст] / Znak Z.O., Zin O.I. // *Material Science*. – 2017. – №53 (1). – С.123-128. (Є науковим і технічним міжнародним журналом, індексується у SCOPUS та Web of Science Core Collection).
Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, побудова моделі процесу.
5. Znak Z., **Zin O.** (2017). Investigation of disposal of liquid wastes from olefin production by sodium hypochlorite solutions. *Chemistry & Chemical Technology*, 11(4), 517-522. (Є науковим і технічним міжнародним журналом, індексується у SCOPUS та Web of Science Core Collection, належить до наукових фахових видань України).
Особистий внесок здобувача – виконання експериментальних досліджень, оброблення результатів досліджень.
6. Znak Z.O., Sukhatskiy Yu.V., **Zin O.I.**, Khomyak S.V., Mnykh R.V., Lysenko A.V.. (2018). The decomposition of the benzene in cavitation fields. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii (Issues of Chemistry and Chemical Technology)*, 1(116), 72-77. (Є науковим і технічним міжнародним журналом, індексується у SCOPUS, належить до наукових фахових видань України).
Особистий внесок здобувача – критичний аналіз джерел інформації, виконання експериментальних досліджень.
7. Яворський В.Т., Знак З.О., Гнатишин Н.М., **Зінь О.І.**, Оленич Р.Р. Спосіб очищення стічних вод від гіпохлоритів. Пат. 98271 України на корисну модель, МПК C02F 101/12, C02F 103/00; заявник і патентовласник Національний

університет “Львівська політехніка”. – № у 2014 11526; заявл. 23.10.2014; опубл. 27.04.2015, Бюл. № 8.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні, написання та оформлення патенту.

8. **Знак З.О.**, Сухацький Ю.В., Мних Р.В., Зінь О.І., Оленич Р.Р., Лисенко А.В. Гідродинамічний струменевий кавітатор. Пат. 130167 України на корисну модель, МПК В01F 3/00, В01J 14/00, С02F 1/34; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». - № у 2018 06152; заявл. 01.06.2018; опубл. 26.11.2018, Бюл. №22. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні, написання та оформлення патенту.*
9. Гнатишин Н.М., Знак З.О., **Зінь О.І.** (2013). Використання гіпохлоритних стічних вод в технології знешкодження стоків олефінового заводу ВАТ “Карпатнафтохім”. *Збірка тез доповідей XII Міжнародної науково-практичної конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання»*, Львів, 117-118.
10. Гнатишин Н.М., Знак З.О., Срібний В.М., **Зінь О.І.** (2014). Дослідження процесу окиснення органічних сполук у стічних водах олефінового заводу ВАТ “Карпатнафтохім” розчинами натрію гіпохлориту. *Збірка тез доповідей XIII Міжнародної науково-практичної конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання»*, Львів, 58-60.
11. Знак З.О., **Зінь О.І.**, Гнатишин Н.М., Сушинська С.М. (2015). Застосування деструктивних фізико-хімічних методів для кондиціонування природних і стічних вод. *Збірка тез доповідей VII Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження»*, Дніпропетровськ, 144.
12. **Зінь О.І.**, Знак З.О. (2015). Інтенсифікація процесу взаємного знешкодження олефінових та гіпохлоритних стічних вод. *Збірка тез доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології»*, Дніпропетровськ, 46-47, (Т. II).
13. Знак З.О., **Зінь О.І.**, Хом’як С.В. (2015). Дослідження процесу очищення водних середовищ від бензолу у кавітаційних полях. *Збірка тез доповідей II Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин (АРСТОС2)»*, Львів, 108, (1 електрон. опт. диск (CD-ROM)).
14. Знак З.О., Гнатишин Н.М., Оленич Р.Р., **Зінь О.І.** (2015). Кавітаційна технологія знешкодження концентрованих розчинів гіпохлоритів стічними водами олефінового виробництва. *Збірка тез доповідей XIV Міжнародної науково-практичної конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання»*, Львів, 64-66.
15. **Зінь О.І.**, Знак З.О. (2015). Інтенсифікація процесу взаємної нейтралізації олефінових та гіпохлоритних стічних вод. *Збірка тез доповідей Всеукраїнської студентської наукової конференції з міжнародною участю “Наукова Україна”*, Дніпропетровськ, 318.

16. **Зінь О.І.** (2015). Очищення стічних водолефінового заводу від бензолу кавітаційним методом. *Збірка тез доповідей 73-ї студентської науково-технічної кон-ференції*, Львів, 286-288.
17. Знак З.О., **Зінь О.І.** (2016). Корозійна агресивність промислових стоків хлорного та олефінового виробництв. *Збірка тез доповідей VII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості»*, Одеса, 73-77.
18. **Zin O.**, Znak Z. (2016). Ultrasonic intensification of mutual neutralization of organic and inorganic wastewaters. *Abstract Book of 15th Meeting of the European Society of Sonochemistry*, Turkey, Istanbul, 136.
19. Знак З.О., Сухацький Ю.В., **Зінь О.І.** (2017). Кавітаційний розклад бензолу під дією акустичних випромінювань ультразвукового діапазону. *Збірка тез доповідей міжнародної науково-практичної Інтернет-конференції “Проблеми і перспективи сучасної аграрної науки”*, Миколаїв, 62.
20. Знак З.О., Сухацький Ю.В., **Зінь О.І.**, Мних Р.В., Лисенко А.С. (2017). Дослідження процесу утворення сполук окисного характеру під час кавітаційного очищення стічних вод. *Збірка тез доповідей XVI міжнародної науково-практичної конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання»*, Львів, 85-89.
21. Знак З., Сухацький Ю., Мних Р., **Зінь О.** (2017). Гнучка та енергоощадна технологія кавітаційно-флотаційного розділення водних гетерогенних середовищ. *Збірка тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції “Chemical Technology and Engineering” (“Хімічна технологія та інженерія”)*, Львів, 88-89.
22. Znak Z., Sukhatskiy Yu., **Zin O.**, Mnykh R. (2016). Approbation of cavitation and flotation separation technology of heterogeneous liquid phase environments. *Abstract Book of International youth science forum “Litteris et artibus”*, Lviv, 424-425.
23. **Zin O.I.**, Sukhatskiy Y.V., Znak Z.O. (2018). Cavitation decomposition of benzene by ultrasonic radiation. *Abstract Book of 20th Frühjahrssymposium JungChemikerForum*, Germany, Konstanz, 250.
24. Znak Z., Sukhatskii Yu., **Zin O.**, Mnykh R., Khomiak S., Hrabarovska A. (2017). Peculiarities of benzene decomposition in cavitation fields. *Abstract Book of 7th International youth science forum “Litteris et artibus”*, Lviv, 26-27.
25. Знак З.О., Сухацький Ю.В., Мних Р.В., **Зінь О.І.** (2017). Метод ідентифікації флотаційно-коагуляційних процесів, зумовлених розвитком кавітаційних полів. *Збірка тез доповідей XVI Міжнародної науково-технічної конференції “Фізичні процеси та поля технічних і біологічних об’єктів”*, Кременчук, 15-17.
26. Знак З.О., Сухацький Ю.В., Мних Р.В., **Зінь О.І.** (2017). Використання гідродинамічної кавітації для генерування теплоти. *Збірка тез доповідей дев’ятої міжнародної науково-практичної конференції «Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні»*, Львів, 216-218.
27. Сухацький Ю.В., **Зінь О.І.**, Мних Р.В. (2018). Безпечна і гнучка технологія кавітаційного очищення водних середовищ. *Збірка тез доповідей XVI*

Міжнародної науково-методичної конференції БЖДЛ-2018 «Безпека життя і діяльності людини – освіта, наука, практика», Львів, 177-178.

28. Мних Р.В., Знак З.О., Сухацький Ю.В., **Зінь О.І.** (2018). Гідродинамічний кавітатор струменевого типу у технологіях очищення стічних вод. *Збірка тез доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водо підготовки», Київ, 154-155.*

АНОТАЦІЯ

Зінь О.І. Засади енергоощадної кавітаційної технології очищення стічних вод від ароматичних сполук. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.21 – технологія водоочищення – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2020.

У дисертації наведено результати досліджень з очищення водних середовищ від ароматичних сполук, зокрема бензену і толуену. Встановлено вплив температури, тривалості кавітаційного оброблення та кисню на їх деструкцію. Виявлено ефект кавітаційного ініціювання розкладу ароматичних сполук, зокрема внаслідок змішування кавітаційно обробленої та вихідної стічної вод. Ефективність розкладу бензену підтверджено дослідженнями з використанням гідродинамічного кавітатора. Досліджено кавітаційне окиснення бензену гіпохлоритними водами. Вивчено корозійну агресивність досліджуваних водних середовищ. Розроблену технологію очищення апробовано на реальних стічних водах. Визначено технологічні параметри кавітаційного очищення стічних вод від ароматичних сполук. Виконано узагальнені енергетичні та техніко-економічні розрахунки технологічного процесу.

Ключові слова: кавітація, очищення стічних вод, деструкція, ароматичні сполуки, сонохімічний аналіз, водні середовища.

SUMMARY

Zin O.I. Principles of energy-saving cavitation technology for the wastewater treatment from aromatic compounds. – Manuscript.

Thesis for a Candidate degree in Technical Sciences in specialty 05.17.21 – technology of water treatment – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kiev, 2020.

The thesis presents results of research aimed at establishing an effective method of treatment of aqueous media from aromatic compounds, especially benzene and toluene. The influence of cavitation processing on the treatment of aqueous media has been investigated. In order to identify general patterns of the process and determine the direction of further research, the decomposition of benzene was studied under adiabatic conditions at room temperature. Studies have been carried out on cavitation destruction of benzene under various hydrodynamic conditions: with intensive mechanical stirring,

without mechanical stirring, in which oxygen absorption was limited, to confirm the participation of atmospheric oxygen in the decomposition of benzene. It was established by spectrophotometric studies and determination of the amount of chemical oxygen consumption, that under the action of cavitation treatment, benzene is gradually transformed, namely its concentration decreases, not its destruction with accumulation in the reaction medium of the corresponding organic fragments of linear structure.

The highest benzene conversion rate was observed at 10.2 W ultrasonic radiation. This is probably due to the fact that in the reaction system under the action of cavitation formed a system of parallel-sequential reactions, in which the rate of destruction of benzene with the participation of water sonolysis products is the highest, compared with processes occurring at other capacities of the ultrasonic emitter.

Isothermal studies at different temperatures have been performed to establish the kinetic indices of cavitation degradation of benzene. It was first discovered that at a temperature of 313 K the rate of cavitation oxidation of benzene is much lower than that of 303 and 323 K. The effect detected is due to the formation at the temperature of highly dispersed bubbles - Babston, which are characterized by high resistance to collapse.

The effect of the cavitation initiation of the destructive oxidation of aromatic compounds in the presence of an oxygen system was first discovered. It is that the decomposition of aromatic compounds occurs even after cavitation excitation ceases, but only if some energy is introduced into the reaction medium by the ultrasonic radiation. It was found that due to the cavitation initiation of the process, the oxidation rate of benzene is higher, and the energy consumption, respectively, is lower than with the constant excitation of cavitation by ultrasonic radiation. The values of the rate constants of the benzene decomposition process for the reaction initiation mode are approximately 2.2 ... 2.4 times higher than those for the stationary mode. However, the overall speed of the process of destruction of benzene to a concentration equal to the maximum permissible, in the case of cavitation initiation of the process and in the stationary mode of excitation of cavitation, are almost the same.

The effectiveness of wastewater treatment from aromatic compounds in the case of mixing cavitation-treated wastewater and output (untreated) wastewater was first revealed. The content of cavitation treated wastewater in the mixture is not more than 10%.

The high efficiency of cavitation degradation of benzene has been confirmed by studies performed using a jet-type hydrodynamic cavitator with a drive power of 1.1 kW. It is found that the energy consumption for the transformation of benzene in the hydrodynamic cavitator is less than when using an ultrasonic emitter.

The main regularities obtained during the study of the destruction of benzene were confirmed using model solutions containing toluene.

Based on a comparative sonochemical analysis of the intensity of development of cavitation fields in water and wastewater simulations, the possibility of oxidation of benzene and toluene, the reaction mechanism in an aqueous-organic medium in the mode of cavitation process initiation, is established. Based on UV spectroscopic studies, the effect of hypochlorite wastewater on the effectiveness of cavitation treatment has been identified. It is established that almost complete destruction of benzene occurs at a molar ratio of benzene: sodium hypochlorite is less than stoichiometric. This indicates a

significant role in the oxidation of benzene cavitation phenomena. Using the dependence of the carbon steel corrosion potential on the exposure time in the medium, the corrosiveness of the tested aqueous media relative to the material of the equipment and communications existing in the production was established.

The developed energy-saving cavitation technology for wastewater treatment from aromatic compounds was tested. The technological foundations of the process of cavitation wastewater treatment from aromatic compounds are formulated; the technological parameters for the implementation of this process are determined. The generalized energy and technical and economic calculations of energy-saving cavitation technology for wastewater treatment from aromatic compounds have been performed.

Based on the results obtained in experimental studies of the decomposition of benzene in cavitation fields generated using both an ultrasonic emitter and a hydrodynamic jet cavitator, as well as analysis of information sources, several variants of technological schemes for conditioning olefin wastewater have been developed.

Key words: cavitation, wastewater treatment, destruction, aromatic compounds, sonochemical analysis, aqueous media.

АНОТАЦИЯ

Зинь О. И. Основы энергосберегающей кавитационной технологии очистки сточных вод от ароматических соединений. - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.21 - технология водоочистки - Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Киев, 2020.

В диссертации приведены результаты исследований по очистке водных сред от ароматических соединений, в частности бензола и толуола. Установлено влияние температуры, продолжительности кавитационной обработки и кислорода на их деструкцию. Обнаружен эффект кавитационного инициирования разложения ароматических соединений. Эффективность разложения бензола подтверждена исследованиями с использованием гидродинамического кавитатора. Исследовано кавитационное окисления бензола гипохлоритными водами. Изучена коррозионная агрессивность испытуемых водных сред. Апробировано технологию очистки на реальных сточных водах. Определены технологические параметры кавитационной очистки сточных вод от ароматических соединений. Выполнены энергетические и технико-экономические расчеты технологического процесса.

Ключевые слова: кавитация, очистка сточных вод, деструкция, ароматические соединения, сонохимичний анализ, водные среды.