

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

На правах рукопису

БЕРНАЦЬКА НАТАЛІЯ ЛЮБОМИРІВНА

УДК 66.084; 628.31; 658.265; 534.29

**ЗНИЖЕННЯ РІВНЯ ЗАБРУДНЕНЬ ДРІЖДЖОВМІСНИХ
СТІЧНИХ ВОД В УМОВАХ КАВІТАЦІЇ**

21.06.01 – екологічна безпека

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник:
доктор технічних наук, професор
Старчевський В.Л.

Львів - 2016

ЗМІСТ

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	11
1.1. Екологічні аспекти утилізації відходів харчової промисловості	11
1.2. Загальні відомості про кавітацію	14
1.2.1. Механізм дії ультразвукової кавітації....	14
1.2.2. Окиснення органічних сполук у водному середовищі при обробці в умовах акустичної кавітації	19
1.3. Вплив параметрів процесу на ефективність окиснення органічних сполук у воді.....	23
1.3.1 Вплив температури.....	23
1.3.2 Вплив тиску.....	24
1.3.3. Вплив аерації водної фази.....	25
1.3.4. Зміна властивостей води під час кавітації.....	25
1.4. Вплив кавітації на мікроорганізми у водному середовищі.....	27
1.4.1 Вплив ультразвуку на клітини дріжджів.	30
1.5. Застосування кавітаційного обладнання для обробки рідких середовищ	32
1.6. Висновки до 1 розділу. Цілі та завдання досліджень	38
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТУ ДОСЛІДЖЕНЬ. МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	40
2.1. Загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження	... 40
2.2. Приготування поживних середовищ.....	41
2.3. Опис ультразвукової та віброкавітаційної установок 42
2.4. Методика експериментальних досліджень.....	47

2.4.1. Методика визначення хімічного споживання кисню	47
2.4.2. Методика визначення загальної кількості мікроорганізмів.....	48
2.4.3. Вимірювання оптичної густини.....	50
2.4.4. Вимірювання швидкості осідання дріжджів.....	50
2.4.5. Визначення концентрації пероксидів у воді.....	50
2.4.6. Ультрамiкроскопiчні дослідження.....	51
2.4.7. Визначення концентрації кисню в системі.....	51
Висновки та узагальнення до 2 розділу	51
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АКУСТИЧНОЇ КАВІТАЦІЇ НА ПРОЦЕС РУЙНУВАННЯ КОЛОНІЙ МІКРООРГАНІЗМІВ З УТВОРЕННЯМ ВОДОРОЗЧИННИХ ОРГАНІЧНИХ ПРОДУКТІВ	
3.1. Встановлення залежності величини ХСК від концентрації мікроорганізмів у воді.....	53
3.2. Дослідження кінетики зміни концентрації хімічних та мікробіологічних об'єктів у воді.....	54
3.3. Дослідження особливостей впливу кавітації на дисперсії мікроорганізмів.....	63
3.4. Встановлення закономірностей розпаду клітинних агрегатів в умовах кавітації.....	68
3.5. Визначення впливу кавітації на процес руйнування агрегатів клітин мікроорганізмів та утворення водорозчинних продуктів їх розпаду	80
Висновки та узагальнення до 3 розділу	86
РОЗДІЛ 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВСТАНОВЛЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ОКИСНЕННЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ТА МІКРООРГАНІЗМІВ У ВОДНИХ ДИСПЕРСІЯХ ПІД ДІЄЮ УЛЬТРАЗВУКУ	
4.1. Вплив співвідношення концентрацій водорозчинних органічних сполук і мікроорганізмів у воді на зміну величини ХСК при окисненні під впливом кавітації	96

4.2. Кінетична модель окиснення дріжджів в водній дисперсії під дією кавітації	109
4.3. Вплив кавітації на зміну значення показника хімічного споживання кисню та мікробного числа стічних вод підприємств харчової промисловості.....	115
4.4. Встановлення оптимальних умов віброкавітаційної обробки розчину дріжджових клітин	118
4.5. Порівняльний аналіз зміни хімічного споживання кисню в аеробних та анаеробних умовах.....	123
4.6. Вплив природи, концентрації забруднень у воді і тривалості озвучування на зміну величини хімічного споживання кисню.	125
4.7. Висновки та узагальнення до розділу 4	130
РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ ВІБРОКАВІТАЦІЇ В ПРОЦЕСАХ ДЕАКТИВАЦІЇ ДРІЖДЖІВ	132
5.1. Підвищення екологічної безпеки підприємств харчової промисловості	132
5.2. Опис технологічної схеми та конструкції апаратів для віброкавітаційного процесу очищення води	136
5.3. Оцінювання еколого-економічних збитків від антропогенного впливу на довкілля	138
5.3.1. Оцінювання платежів (зборів) за розміщення відходів	138
5.3.2. Рекомендації для еколого-економічної ефективності природоохоронних заходів	141
5.4. Висновки до 5 розділу	144
ВИСНОВКИ.....	147
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	148
ДОДАТКИ	163

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ХСК – хімічне споживання кисню, мг/дм³;

БСК – біологічне споживання кисню

МО – мікроорганізми;

МПА – м'ясо-пептонний агар;

СА – сусло-агар;

СВ – стічні води;

УЗ – ультразвук;

УФ – ультрафіолетове випромінювання;

МЧ – мікробне число, КУО/см³;

ЖСВ – жировмісні стічні води;

ВСВ – виробничі стічні води;

ПАР –поверхнево-активні речовини;

ВК – віброкавітація;

АК – акустична кавітація

БВК – білково-вітамінний концентрат

ГД – гідродинамічна кавітація

МП – магнітне поле

ПС – поживне середовище

ЗА – засвоюваний азот

ВСТУП

Актуальність теми. Ефективність технології очищення стічних вод перед потраплянням у водойми – один з основних чинників, що визначає рівень антропогенного навантаження на стан водного середовища. За часи незалежності України об'єми скидів стічної води без попереднього очищення збільшилися майже в 2 рази. При цьому посилилася тенденція зниження ефективності роботи очисних споруд, що пояснюється зношеністю обладнання та його низьким технологічним рівнем.

Одним з основних джерел забруднення водного середовища є підприємства харчової промисловості. Переважна більшість цих стічних вод скидається неочищеними у природні водойми, на поля фільтрації чи в каналізацію, створюючи відчутне екологічне навантаження на довкілля.

Необхідність пошуку нових технологій очищення стічних вод обґрунтовано низькою ефективністю існуючих очисних споруд. Використання класичної технології біологічного очищення пов'язано з високими енерговитратами, утворенням надлишкової біомаси, що спричиняє забивання фільтрів очисних установок і вимагає додаткових витрат на її утилізацію. Стічні води підприємств харчової промисловості є біологічно та хімічно забрудненими, тому під час скидання у відкриті водойми у них продовжується низка хімічних та біологічних перетворень, що шкідливо впливає на стан довкілля.

Як показує аналіз типових технологічних схем і відповідного обладнання, більшість процесів у харчовій промисловості є енерговитратними та потребують використання сучасних методів інтенсифікації технологічних процесів.

Альтернативою існуючим методам зниження величини забруднень стічних вод може стати застосування кавітаційних технологій. Екологічна безпечність, висока адаптивність до існуючих технологій та ефективність дає змогу

застосовувати кавітаційні технології як основні, так і як допоміжні методи інтенсифікації процесів очищення стоків і суттєво зменшити техногенне забруднення гідросфери.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано згідно наукового напрямку кафедри загальної хімії 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” (номер держреєстрації 0110U004691) та в рамках виконання держбюджетних тем ДБ/Аргон: “Комплексні адсорбційно-ультразвукові технології для процесів водоочищення та водопідготовки” (№ держреєстрації 0111U001231) і ДБ/Кавітація: “Застосування віброкавітації для інтенсифікації хіміко-технологічних процесів” (номер держреєстрації 0113U001369), в якій автор була виконавцем окремих розділів.

Мета і завдання досліджень: Метою дисертаційної роботи є підвищення екологічної безпеки підприємств харчової промисловості методом кавітаційної обробки для очищення дріжджовмісних стічних вод.

Для досягнення поставленої мети необхідно було виконати наступні завдання:

- виявити та проаналізувати основні джерела екологічної небезпеки навколишньому середовищу від дріжджовмісних стічних вод;
- оцінити ефективність застосування кавітації для зміни концентрації дріжджів, патогенних мікроорганізмів та органічних речовин у водних розчинах;
- виявити кінетичні закономірності зменшення величини хімічного та біологічного забруднення модельних розчинів та стічної води з підприємств харчової промисловості (дріжджзавод та пивоварня);
- удосконалити технології очищення стічних вод з різними типами забруднень з використанням кавітації.

Об'єкт дослідження - екологічна безпека стічних вод підприємств дріжджової промисловості.

Предмет досліджень - кавітаційні процеси одночасного очищення дріжджовмісних стічних вод від хімічного та біологічного забруднення.

Методи досліджень Оцінювання впливу акустичної кавітації на біологічні і хімічні об'єкти у водному середовищі виконували в лабораторних умовах з використанням модельних сумішей та стічних вод дріжджової та пивоварної промисловості. Швидкість диспергування колоній мікроорганізмів та їх набрякання під час кавітації визначали методом світлорозсіювання, седиментації та ультрамікроскопії. Швидкість руйнування мікроорганізмів вивчали методами мікроскопії та мікробіологічними методами: вирощування колоній мікроорганізмів на поживних середовищах різного типу. Зміну концентрації органічних речовин в середовищі під час обробки ультразвуком визначали за показником хімічного споживання кисню (ХСК), а концентрацію йонів водню – із застосуванням рН метра.

Наукова новизна:

- вперше експериментально встановлено закономірності зміни концентрації колоній мікроорганізмів та окремих клітин мікроорганізмів в умовах кавітації та на їх основі запропоновано математичну модель фізико-хімічних процесів в цій системі, що дало змогу встановити оптимальні умови оброблюваного середовища;
- вперше експериментально визначено вплив аерації середовища газами різної природи (киснем та аргоном) на кількість клітин дріжджів та концентрацію окислювальних органічних речовин у водному середовищі, на основі чого вибрано окисник органічних і біологічних забруднень;
- уточнено хімізм процесу окиснення органічних речовин під дією ультразвуку і встановлено закономірності розпаду окисника (пероксиду водню), відновника (глюкоза) і їх сумішей у досліджуваних умовах, що є підставою для встановлення механізму дії кавітації;

- вперше встановлено, що органічні сполуки, які утворюються в процесі руйнування мікроорганізмів, сповільнюють швидкість окиснення органічних речовин у водному середовищі, в той час як окиснення речовин у воді відбувається з більшою швидкістю, ніж руйнування мікроорганізмів ;
- показано, що процес окиснення органічних речовин та руйнування клітин мікроорганізмів під дією ультразвуку можна описати рівнянням другого порядку, тоді як руйнування самих мікроорганізмів та органічних сполук окремо перебігає за рівнянням реакції 1-го порядку, на основі чого можна розраховувати технологічне обладнання.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлено умови процесу ультразвукової обробки рідини, які дають змогу збільшити концентрацію клітин дріжджів і швидкість технологічного процесу переробки реагентів середовища в цільові продукти. Показано можливість ефективного руйнування біологічного та хімічного забруднення води із застосуванням енергії кавітації та експериментально встановлено оптимальні умови цього процесу. Показано, що ефективність віброкавітаційних пристроїв є вищою, ніж ультразвукових генераторів за нижчого енергоспоживання. Водночас хімічні та біологічні ефекти підчас застосування віброкавітації аналогічні ультразвуковим. Показано ефективність застосування віброкавітації для очищення стічних вод, що дає можливість знизити енергозатратність процесу знезараження промислових стічних вод і знизити ризики техногенного забруднення водного басейну регіону.

Запропоновано технологічну схему із застосуванням вібраційного електромагнітного кавітатора для очищення виробничих стоків підприємств харчової промисловості.

Результати роботи передано ЗАТ «Івано-Франківський завод тонкого органічного синтезу» для промислового випробовування, а також впроваджено в Інституті біології тварин НАН України.

Особистий внесок здобувача Здобувачем особисто опрацьовано літературні джерела, розроблено методологію досліджень, проведено лабораторні дослідження, систематизовано й узагальнено результати експериментів. Обговорення результатів здійснювалось разом з науковим керівником проф. Старчевським В.Л. та проф. **Кисленко В.М.** та д.т.н., доц. Шевчук Л.І.

Апробація роботи. Основні результати, отримані в дисертаційній роботі, доповідалась на конференціях: XI, XII, XIII, XIV Науковій конференції «Львівські хімічні читання» (м. Львів, 2007, 2009, 2011, 2013); 11th, 12th, 13th Meeting of the European Society Sonochemistry (La Grande-Motte, France, 2008, Chania, Crete, Greece, 2010, Lviv 2012); VI, VII, VIII, IX, XI Міжнародній конференції «Стратегия качества в промышленности и образовании» (м. Варна, Болгарія, 2010, 2011, 2012, 2013, 2015), IV Всеукраїнській конференції «Домбровські читання». (м. Львів, 2010), Asia-Oceania Sonochemical Society (AOSS) meeting (Melbourne, Australia, 2013).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 15 наукових праць у фахових виданнях, в тому числі 3 – в журналах, що входять до міжнародних науково-метричних баз даних і 18 тез наукових конференцій різного рівня, в тому числі – 13 міжнародних.

Обсяг та структура дисертації. Дисертаційна робота містить вступ, п'ять розділів, висновки та список використаної літератури (130 найменувань) та додатки. Дисертацію викладено на 167 сторінках друкованого тексту, містить 10 таблиць та 66 рисунків.

РОЗДІЛ 1.

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

За ступенем інтенсивності негативного впливу підприємств харчової промисловості на об'єкти навколишнього середовища перше місце належить водним ресурсам. По витраті води на одиницю продукції, що випускається, харчова промисловість займає одне з перших місць серед галузей народного господарства [1]. Високий рівень споживання обумовлює великий обсяг стічних вод на підприємствах, при цьому вони мають високу ступінь забруднення і становлять небезпеку для навколишнього середовища. Основний обсяг стічних вод утворюється під час гідротранспортування і миття сировини. Для стічних вод харчової галузі характерний високий показник вмісту завислих органічних речовин. Цей осад протягом багатьох років накопичується у відстійниках і на полях фільтрації, що призводить до переповнення карт полів фільтрації і потрапляння стічних вод у відкриті водойми [2].

1.1. Екологічні аспекти утилізації відходів харчової промисловості

Харчова та переробна промисловість, як і багато інших галузей народного господарства, є джерелом негативного впливу на навколишнє середовище. Широка номенклатура різних видів сировини та готової продукції, що випускається, разом з різноманіттям та різним рівнем екологічної безпеки промислових технологій визначає значні відмінності у кількості та забрудненості виробничих відходів [1].

Виробництво харчових продуктів супроводжується утворенням рідких, газоподібних та твердих відходів, що забруднюють гідросферу, атмосферу та ґрунти. Але основною проблемою екології харчових виробництв є проблема води. Усі підприємства потребують велику кількість води, що використовується

безпосередньо в технології основного продукту (пивоварна, спиртова, цукрова), для миття обладнання та інших цілей. Більшість цієї води у вигляді забруднених стоків виводиться із процесу та надходить у навколишнє середовище. Середньорічна кількість стічних вод (СВ) на харчових підприємствах становить (м³): на 1 т хлібобулочних виробів – 2,9; на 1 т буряка у виробництві цукру – 1,7; на 1000 дал пива – 76; на 1 т пресованих хлібопекарських дріжджів – 170; на 1000 дал спирту – 1300. Значна частина цих СВ представлена сильно забрудненими водами, що характеризуються величиною ХСК (хімічне споживання кисню) від 2000 до 60000 мг О₂/дм³. Основною їх особливістю є високий вміст розчинених органічних речовин. Скидання таких вод у міські каналізаційні мережі не дозволяється, а вивід і збирання їх на “полях фільтрації” призводить до утворення токсичних речовин, що неприємно пахнуть та забруднюють атмосферне повітря на значній території. Крім того під ці споруди необхідно відводити значні площі земельних угідь сільськогосподарського призначення. Проблема утилізації стоків – одна з найважливіших, що постають перед підприємствами харчової промисловості, зокрема спиртовими заводами. Серед ефективних засобів розв'язання завдання – згущення рідких стоків методом випарювання з них води. Стічні води спирто-дріжджових заводів – висококонцентровані й важкоокислювальні відходи. Для ефективного їх очищення застосовують різні методи – анаеробні, аеробні та фізико-хімічні [2].

Стічні води дріжджових заводів мають рН 4,3–5,5, містять завислі речовини, концентрація яких – 380–910 мг/дм³, характеризуються стійким темно-коричневим кольором, високою концентрацією органічних та мінеральних сполук і не задовольняють вимогам норм скидання їх у систему каналізації для подальшого очищення на очисних спорудах (табл. 1) [3].

Велика кількість стічних вод утворюється на стадії миття та замочування ячменя, промивки дріжджів, миття виробничих ємностей, трубопроводів, тари, а також при скиданні останніх промивних вод варочного цеху.

Стічні води пивоварного виробництва містять розбавлені розчини цукрів, білків, неорганічних солей, в них також знаходяться частки землі та зерна. Найзабрудненішими є стоки, що утворюються при митті та замочуванні зерна, від відпрацьованого хмелю та миття відпрацьованих дріжджів.

Кількість стічних вод, концентрація їх забруднень залежать, в першу чергу, від потужності підприємства та прийнятої технології. Кількість стічних вод, що утворюються під час виробництва 1 дал пива при оборотній системі водопостачання з послідовним використанням води складає 0,13 м³, в тому числі виробничих 0,7 м³, господарсько-побутових 0,01 м³ та умовно-чистих 0,05 м³ [4].

Стічні води пивоварної промисловості є концентрованими по органічним забрудненням. Кількість забруднень за БСК коливається від 550 до 1200 мг/л. Концентрація забруднень від окремих цехів (варочний, бродильний та розливу продукції) сягає до 5000 мг/л за БСК [2].

Таблиця 1

Хімічний склад стічної води дріжджового заводу

Показники	Одиниця вимірювання	Значення
рН	од.рН	4,7
Хлориди	мг/дм ³	1351,3
Нітриди	мг/дм ³	1,8
Нітрати	мг/дм ³	10,0
Зважені речовини	мг/дм ³	3200,0
Прокалений залишок	мг/дм ³	1600,0
Сульфати	мг/дм ³	3456,6
ХСК повне	мгО ₂ /дм ³	18240,0
БСК повне	мгО ₂ /дм ³	3900,0

1.2. Загальні відомості про кавітацію.

Кавітація є унікальним методом обробки матеріалів, саме тому вона зараз широко використовується для диспергування матеріалів, одержання надтонких дисперсій в рідких середовищах. В багатьох випадках кавітаційна обробка дисперсії є єдиним методом, який дає змогу отримувати стабільні дисперсії мінеральних і полімерних матеріалів у воді та вуглеводневих середовищах. Це пов'язано з високою концентрацією енергії в кавітаційних зонах [1, 6, 7, 8-10].

Енергія кавітаційних бульбашок настільки висока, що в присутності кисню утворюються пероксирадикали, які ініціюють радикальні реакції окиснення органічних сполук. Саме тому обробка ультразвуком застосовується для інтенсифікації хімічних процесів [5], яка полягає в наступному:

1. Поширення УЗ коливань (коливань з великою амплітудою частин середовища) пов'язане з введенням і перенесенням через оброблювані матеріали енергії з великою густиною і формуванням гідродинамічних потоків
2. Властивості УЗ хвиль близькі до властивостей світлових хвиль (міліметрові довжини хвиль зумовлені малою швидкістю поширення УЗ коливань), що дозволяє легко формувати їх у пучки, фокусувати, тобто легко направляти великі енергії у малі об'єми і на локалізовані ділянки.
3. Тільки УЗ коливання, підчас поширення у рідких і рідинно-дисперсних середовищах, здатні створювати локальні розриви рідини і формувати кавітаційні бульбашки, при запліскуванні яких створюється великий тиск (до 10000 атм), температура (більше 5000 градусів), електричні розряди та ударні хвилі.

1.2.1. Механізм дії ультразвукової кавітації. Подібно до всіх звукових енергій, УЗ розповсюджується хвилями через стиснення та розрідження, індуковані в середовищі, через яке він проходить [2, 7]. УЗ хвилі стиснення і розрідження генерують локальні області високого і низького тиску відповідно, які можуть

руйнувати сили притягання між молекулами. Коли молекули води розриваються нарізно з достатньою силою протягом циклу розрідження, формуються мікрокаверни в областях, де тиск води падає нижче від тиску пари рідини. Цей газ рухається з розчину у каверни і утворює мікробульбашки. Тиск в середині кавітаційної бульбашки у початковий момент її утворення дуже малий порівняно з тиском у самій рідині [11]. Тому пара рідини та розчинені у ній гази прямують у центр порожнини. Під час зміни фази тиску діаметр бульбашки різко зменшується (стадія стиснення) і вона або розтріскується на декілька малих бульбашок або продовжує пульсувати в акустичному полі [11]. Це руйнування, яке триває 10^{-11} с, може генерувати локальні температури біля 5000°C і локальні тиски в тисячі атмосфер. Оскільки бульбашки є малі відносно об'єму оточуючої рідини, це тепло і тиск швидко розсіюються, залишаючи незмінними параметри рідини.

Акустична кавітація є ефективним механізмом концентрації енергії [2, 9, 10]. Акустичне поле бульбашок є нестабільне, оскільки існує втручання інших бульбашок, які формуються і резонують навколо нього. Під час кавітації відносно низька середня густина енергії звукового поля трансформується у високу густину енергії всередині і поблизу бульбашки, що запліскується. Завдяки концентрації енергії в дуже малих об'ємах акустична кавітація може спричинити сильнодіючі фізичні, хімічні та механічні ефекти [2]. Повна енергія, пов'язана із запліскуванням бульбашки, не завжди є великою, але може зумовити утворення великих густин енергії [12]. Запліскування кавітаційних бульбашок створює короткочасні імпульси високого тиску, а також високі температури всередині смуги. Ці бульбашки будуть рости декілька циклів в середовищі рівноважного розміру, яке відповідає частоті бульбашок, резонансній до частоти прикладеного звуку [12]. Існує багато моделей руху одиничної сферичної бульбашки, що в тій чи іншій мірі враховують термодинамічні властивості рідини і газу, швидкість звуку, процеси випаровування і конденсації пари, хімічних перетворень [3]. За даними різних авторів, розрахункова максимальна температура в кінці стиснення

бульбашки варіюється від декількох тисяч до мільйонів градусів, а природа високоенергетичних процесів, що спостерігаються експериментально, досі не з'ясована [3]. Як відомо, найчіткіше високоенергетичні процеси (випромінювання сонолюмінесценції, хімічні реакції) відбуваються саме у полярних рідинах (вода). У роботі [3] показано, що кінцева швидкість орієнтаційної поляризації дипольних молекул відіграє суттєву роль у динаміці пульсації газових бульбашок. При нерухомій бульбашці полярні молекули у вузькому шарі рідини поблизу розділу фаз орієнтовані певним чином, що залежить від сил взаємодії між молекулами рідини і газу [3]. Процес стиснення кавітаційної бульбашки відбувається дуже швидко, що не дозволяє молекулам рідини переорієнтуватись. Це призводить до утворення «хмари» орієнтованих диполів. Цей стан системи «рідина-бульбашка» є нерівноважним і має надлишкову енергію, яку одержує від зовнішнього джерела (акустичного поля) [13].

Необхідно зазначити принципову відмінність загальноприйнятого в даний час механізму перебігу високоенергетичних процесів при кавітації від того, який впливає із запропонованої моделі. Вона полягає в тому, що енергія акустичного поля концентрується не у вигляді енергії стисненого у бульбашці газу, а у вигляді енергії електричного поля орієнтованих дипольних молекул. Відповідно, високоенергетичні процеси відбуваються не у газовій фазі, а у рідкій, безпосередньо біля бульбашки [3]. Тому навіть у випадку вакуумної бульбашки повинні проявлятися ефекти акустичної кавітації. Акустичні коливання, поширюючись у рідині, що містить газові бульбашки, приводять до таких ефектів: при збігу частоти власних коливань бульбашок і зовнішніх впливів відбувається явище резонансу, при якому бульбашки набувають властивостей «насосу», тобто притягують всі дрібні домішки, що знаходяться на відстані діаметру від границі розділу фаз [14].

Для хімічної дії УЗ важливі процеси, які відбуваються всередині кавітаційної бульбашки під час озвучення [11, 15]. Переважаючими є умови, які

роблять можливими хімічні реакції, які не відбуваються за нормальних умов. Особливості хімічної дії УЗ [11]:

1. Початковий просторовий розподіл радикалів і розчинених речовин (газів).
2. Імпульсний характер генерування радикалів в системі.
3. Участь практично всіх газів у фізико-хімічних процесах всередині кавітаційної бульбашки і відсутність впливу інертних газів на процеси в рідині.

Під час процесу обробки ультразвуком водних середовищ формуються три області [16]:

- газова фаза в кавітаційній бульбашці, де утворюються високі температура і тиск;
- взаємодіюча зона між бульбашкою та об'ємом розчину, де температура є нижча, ніж та, що всередині бульбашки, але все ще досить висока для звукохімічної реакції;
- об'єм розчину, де реакція все ще має місце.

Ефектами, що спостерігаються, коли виникає кавітація у водному розчині, можуть бути [1, 18]:

- висока дія сил розриву;
- радикальні реакції: утворення $\cdot\text{OH}$ і $\cdot\text{H}$ радикалів; хімічні перетворення сполук;
- термічне руйнування летких сполук.

Всередині кавітаційної бульбашки відбуваються високоенергетичні процеси: дисоціація молекул води і розчинених речовин з високою пружністю пари, утворення збуджених молекул [15]. При відсутності речовин з високою пружністю пари в кавітаційній смугі присутні, незалежно від складу розчину, всього 2 компоненти – проникаючі в смугу розчинені гази і водяна пара [19]. В зв'язку з

цим, протягом акустичної кавітації вода піролітично розкладається з утворенням гідроксильних і, за наявності кисню, гідропероксидних радикалів, які утворюються в середині бульбашки після її запліскування, переходять в розчин і реагують з розчиненими речовинами [15, 18, 20-24]:

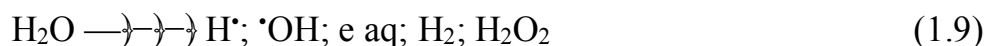


Протягом швидкої фази охолодження атоми водню і гідроксил-радикали рекомбінують з утворенням пероксиду водню і молекулярного водню[21].

В атмосфері інертних газів можливі перетворення [15]:



Перехід молекул води у збуджений стан може відбуватись при стиканні із збудженими молекулами інертних газів, а утворення йонів H_2O^+ - в процесі перезарядки. Після запліскування кавітаційної бульбашки в розчин переходять: H^\bullet , $\bullet\text{OH}$, H_2O_2 , збуджені молекули води, електрони, які далі можуть сольватуватись [15]:



Факт утворення радикалів при УЗ-руйнуванні води доведений з використанням методу «спінних пасток» [18]. Але у зв'язку з складністю апаратного оформлення методу, переважно для доведення появи в розчині радикалів при дії УЗ використовуються методи, основані на визначенні продуктів їх рекомбінації, зокрема – H_2O_2 [16]. Найпростіша реакція в присутності кавітації – реакція утворення H_2O_2 при дії УЗ на водні розчини вважається якісною реакцією, що свідчить про появу в розчині радикалів $\bullet\text{OH}$ [25].



Нагромадження H_2O_2 зумовлене дуже низькою швидкістю реакції між радикалами і H_2O_2 в середині кавітаційної бульбашки [25].

$\cdot\text{OH}$ і $\text{H}\cdot$ радикали, які знаходяться в розчині, не однорідно розташовані, а концентруються у граничному шарі навколо кавітаційної бульбашки. При цьому переважає частка $\cdot\text{OH}$ радикалів [26]. Кінетика таких реакцій визначається швидкістю генерування і витрачання радикалів, а не температурою, яка сильніше впливає на ефективність кавітаційного процесу [15]. Оскільки радикали і молекулярні продукти розкладу речовин під дією УЗ коливань утворюють при «сплескуванні» кавітаційні бульбашки, то вони попадають в розчин імпульсами [15]. За час, що відповідає заключній стадії «запліскування» бульбашки відбувається скачкоподібне збільшення концентрації радикалів, а далі внаслідок реакцій радикалів з іншими речовинами або їх рекомбінації концентрація їх поступово зменшується [15].

1.2.2. Окиснення органічних сполук у водному середовищі при кавітаційній обробці. Реакції, які відбуваються у водних розчинах за умов кавітації, поділяються на 2 групи:

1. Реакції при високій температурі і тиску протягом колапсу кавітаційної бульбашки;
2. Радикальні реакції, які відбуваються на межі розділу фаз газ-рідина бульбашок та об'єму розчину.

На стадії утворення кавітаційної порожнини всередину її потрапляють водень і розчинений кисень, причому концентрація кисню в бульбашці на 2-3 порядки вища, ніж у рідині [15]. Оскільки концентрація кисню в бульбашці висока, радикали $\cdot\text{R}$ практично миттєво перетворюються в стабільніші радикали $\text{RO}_2\cdot$. Інтенсифікуюча дія УЗ визначається не фізичним впливом (диспергування кисню, інтенсивний масообмін), а додатковим генеруванням вільних радикалів і продуктів їх взаємодії всередині кавітаційної порожнини і переходом їх після

запліскування порожнини в рідку фазу [15]. При окисненні дія УЗ кавітації найбільше прискорює стадію зародження ланцюга, практично не впливає на стадію виродженого розгалуження та сповільнює стадію обриву ланцюга.

Високолеткі сполуки легше дифундують в кавітаційні бульбашки і, отже, руйнуються в основному через піролітичні реакції [27]. Водно-звукове руйнування нелетких забруднень з допомогою $\cdot\text{OH}$ радикалів відбувається в водному середовищі [28]. Концентрація $\cdot\text{OH}$ біля поверхні бульбашки може бути вища як $4 \cdot 10^3 \text{ M}$, і є у 10^8 - 10^9 р. вища, ніж та, що досягається в інших процесах окиснення [28]. Кавітаційна обробка різноманітних органічних сполук генерує карбоксильні кислоти з низькою молекулярною масою. $\cdot\text{OH}$ радикали реагують з органічними сполуками і залишковий водень може утворювати кислотні сполуки, що призводить до зниження рН середовища. Але ці ефекти є незначними в реальних системах, оскільки вода має певні буферні характеристики [28]. Оптимізація швидкості руйнування органічної сполуки у водній фазі може здійснюватись з допомогою регулювання густини енергії, інтенсивності енергії, природи і властивостей насичуючих газів в розчині.

З допомогою акустичної кавітації відбувається перетворення шкідливих речовин у нетоксичні сполуки, розклад агломератів і кластерів сполук, переведення гідрофобних сполук у водорозчинні [26, 27]. Сполуки, що переведені у водну фазу, можуть краще піддаватись мікробному знищенню або далі знищуватись з допомогою інших фізичних чи хімічних методів [29]. З допомогою гідродинамічно створеної кавітації перетворюються такі групи речовин:

- біогенні тверді речовини;
- вуглеводні (бензин, дизельне паливо, гідравлічні мастила);
- ПАР (поліциклічні ароматичні вуглеводні, дьогтеві масла);
- моноциклічні ароматичні вуглеводні;
- поліхлоровані біфеноли;

- пестициди.

Механізм реакції з УЗ кавітацією залежить з одного боку від УЗ частоти, з іншого боку від властивостей забруднень [30]. Перетворення летких і гідрофобних речовин є ефективніше, ніж гідрофільних, оскільки вони дифундують в середину бульбашки, де існує вища концентрація радикалів, ніж в оточуючій водній фазі [30]:

- леткі речовини проникають у газову фазу кавітаційної бульбашки і в ній окиснюються за радикальним механізмом;
- гідрофобні речовини концентруються у гідрофобному граничному шарі кавітаційної бульбашки, що характеризується відносно високою концентрацією $\cdot\text{OH}$ радикалів і H_2O_2 . Гідрофобні речовини радикальними реакціями перетворюються у водорозчинні сполуки;
- гідрофільні шкідливі речовини розподіляються рівномірно у рідині і також розкладаються за участю реакцій з радикалами чи H_2O_2 ;
- макромолекули розкладаються під дією гідромеханічних сил. Швидкість реакції зростає із збільшенням величини макромолекули.

З допомогою УЗ відбувається перетворення органічних забруднень, а також термічний розклад полімерів і комплексних сполук на сполуки з меншою молекулярною масою [28]. УЗ-обробка прискорює фотокаталітичне руйнування кетонів, спиртів і, внаслідок інтенсивності утворення мікропотоків рідини [31]. Також при використанні УЗ для очищення води знижується витрата хімічних реагентів. Крім того, УЗ-обробка знижує хімічне споживання кисню і прискорює окиснення сульфонолу та п-нітрофенолу [32]; при обробці ультразвуком протягом 2 хв. (при потужності 143 Вт) спостерігається зниження ХСК розчинів за рахунок руйнування легкоокиснюваних сполук (глюкози, оксалату Na, саліцилової кислоти) [31].

Багато органічних забруднень води мають комплексну структуру у стічних водах. Аналіз механізму та експериментальні результати показують, що надзвукові процеси покращують руйнування цих органічних матеріалів у невелике число частин і роблять їх сприйнятливими для біологічного очищення. УЗ може руйнувати органічні сполуки, такі як хлоровані вуглеводні, пестициди, фенол, естери [22, 23, 33, 34]. У роботі [28] показано, що швидкість руйнування органічного забруднення більша на початку обробки ультразвуком та незначно зростає із збільшенням тривалості озвучування. Перетворення органічних сполук відбувалось швидше при частоті 130 кГц в порівнянні із нижчою частотою [28]. Низькочастотний ультразвук може використовуватись для руйнування хлорорганічних сполук. Так, в роботі [35] вивчена УЗ обробка двох хлорфторвуглеводнів при 20 кГц. Встановлено, що їх руйнування відбувалось за реакцією 1-го порядку і константи швидкості для обох сполук дещо змінювались із збільшенням температури від 5 до 10 °С. Використання УЗ (500 кГц) для попередньої обробки при очищенні води описано в [36]. Під час обробки ультразвуком досягалось зниження токсичності і підвищення біорозкладання розчинів перед вторинною обробкою. Різні ультразвукові частоти (20, 35 і 500 кГц) для розкладу фенолу у розведених водних розчинах використовували в [37]. Загальним результатом є те, що у водних розчинах швидкість розкладу фенолу вища при 500 кГц, ніж при 20 і 35 кГц. Хлорорганічні сполуки є найнебезпечнішими забруднювальними речовинами через низьку здатність до біоруйнування і можливість нагромаджуватись в ґрунті і воді та потрапляти в харчові продукти. В роботі [38] показана можливість руйнування хлорбензолів з допомогою високотемпературного піролізу в кавітаційних бульбашках. Розклад моногалогенпохідних бензолів під впливом УЗ обробки вивчено в [39] і показано, що руйнування з допомогою кавітації відбувається за реакцією 1-го порядку. Перетворення забруднень з допомогою ультразвуку в об'ємі розчину відбувається повільніше, ніж забруднень, які руйнуються в газовій фазі. Оптимізація швидкості

руйнування органічної сполуки у водній фазі може здійснюватись з допомогою регулювання густини енергії, інтенсивності енергії, природи і властивостей насичуючих газів в розчині [39].

1.3. Вплив параметрів процесу на ефективність окиснення органічних сполук у воді

1.3.1. Вплив температури. Температура має як позитивний, так і негативний вплив на швидкість руйнування різноманітних сполук [40, 41, 42]. Руйнування 2, 4, 6-трихлорфенолу з допомогою ультразвуку було ефективнішим при вищій температурі [43], в той час як вища температура розчину мала негативний вплив на кінетику руйнування п-нітрофенолу [44]. Рідиннофазне окиснення органічних сполук в УЗ полі в доволі широкому діапазоні зміни умов (температура 297-333 К, парціальний тиск кисню 10^5 - $5 \cdot 10^5$ Па) протікає в кінетичній області, що підтверджується сталістю швидкості окиснення при зміні інтенсивності перемішування (100-500 об/хв.) та витраті кисню (2-2,7 дм³/год) [41]. Із збільшенням температури швидкість звукохімічної реакції окиснення зростає повільніше, ніж швидкість реакції термічного окиснення. Це пояснюється тим, що із збільшенням температури підвищується швидкість випаровування рідини, що полегшує виникнення і ріст кавітаційних бульбашок. Але внаслідок різкого збільшення парціального тиску утруднюється розтріскування бульбашок, що знижує ефективність кавітації [41]. Встановлене експериментально сповільнення швидкості звукохімічної реакції окиснення порівняно із швидкістю термічної реакції з зростанням температури підтверджує раніше отримані експериментальні результати, які свідчать, що залежність швидкості звукохімічної реакції окиснення домішок в УЗ полі від температури не підпорядковується рівнянню Арреніуса, а зумовлена фізичними властивостями рідини (в'язкість, температура кипіння) та умовами проведення процесу (природа газу та його тиск) [40, 41]. Тому подальше

підвищення температури при окисненні домішок в УЗ полі є недоцільним, оскільки швидкість термічної реакції окиснення із зростом температури підвищується швидше, ніж звукохімічної [41, 43, 44]. Дослідженнями динаміки зміни константи швидкості звукохімічної реакції окиснення залежно від температури процесу встановлено, що поза діапазоном температур $T > 317$ К при атмосферному тиску внаслідок повного подавлення кавітаційних явищ і зумовлених ними звукохімічних реакцій, процес окиснення переходить в різновид термічного, що свідчить про недоцільність здійснення процесу УЗ очищення домішок органічних сполук у стічних водах за підвищеної температури [15, 40].

1.3.2. Вплив тиску

Для більшості звукохімічних реакцій зміна тиску кисню в системі не лише впливає на швидкість окиснення, але й змінює ефективність кавітаційних процесів [41]. Зростання статичного тиску збільшує ефективність запліскування кавітаційних бульбашок, але утруднює стадію їх утворення. З іншого боку, підвищення тиску полегшує виникнення кавітації, але зменшує її ефективність. Ось чому залежність швидкості звукохімічних реакцій від тиску має максимум, положення якого визначається температурою та фізико-хімічними параметрами процесу [41]. В процесі рідиннофазного окиснення домішок органічних сполук у воді і УЗ полі із збільшенням парціального тиску швидкість окиснення стрімко зростає, досягаючи максимуму, обумовленого умовами процесу (температурою реакції та фізико-хімічними властивостями субстрату), а в подальшому зменшується, знижуючись до значень швидкостей окисних реакцій без УЗ і не залежить від тиску [41]. В УЗ полі в залежності від тиску проявляється двоякий характер дії УЗ – при низькому тиску відбувається часткова дегазація рідин [45, 46], а при досягненні порогового тиску (P_p) – акустична аерація [47], тобто створюються умови, коли залежність концентрації розчиненого газу в УЗ полі від тиску не підпорядковується закону Генрі [11].

1.3.3. Вплив аерації водної фази

Зниженню першопочаткового дуже високого порогового тиску кавітації сприяють різноманітні домішки (тверді частинки, гази). В роботі [44] вивчено розклад пентахлорфенолу під час обробки ультразвуком на частотах 20 і 500 кГц при барботуванні аргону, кисню та повітря. Автори повідомляють, що висока частота ефективніша і руйнування органічних сполук відбувається швидше, якщо через розчин барботують аргон у порівнянні з киснем чи повітрям. Розчинений у воді газ забезпечує надлишок зародків кавітації і покращує умови руйнування бульбашок за рахунок підвищення температури під час їхнього стиснення [44, 45, 48, 49]. Природа газу, яким насичують воду при озвучуванні, як показано в [44, 46], відіграє важливу роль. Найбільша температура, яка досягається в кавітаційній бульбашці, залежить від співвідношення питомих теплоємностей (C_p/C_v) газу. Крім того, найвища температура в бульбашці залежить від теплопровідності газу [44, 46]. Дослідження сонолюмінесценції з інертними газами показали, що із зменшенням теплопровідності в ряді $He < Kr < Ar < Ne < He$ втрати тепла в навколишню рідину (завдяки теплопровідності газу) також зменшуються, процес наближається до адіабатичних умов [46, 47]. Тому сонолітичний вихід радикалів збільшується із підвищенням ефективної температури під час руйнування бульбашок, тобто із збільшенням співвідношення (C_p/C_v), але зменшується із збільшенням теплопровідності навколишніх газів [46].

1.3.4. Зміна властивостей води під час кавітації. Дослідження показали суттєву зміну фізико-хімічних властивостей води: окисно-відновного потенціалу, рН; електропровідності та зменшення вмісту кисню. Однією із найсуттєвіших причин подібних відмінностей є кавітаційні явища, що супроводжують механоактивацію води. При розвинутій кавітації відносний об'єм приповерхневих областей рідини є значним: в кожному мілілітрі кавітуючої рідини міститься від 10^3 до 10^5 парогазових пульсуючих кавітаційних бульбашок із середнім діаметром приблизно 10 мкм кожна. Тому фізичні властивості кавітуючої рідини не можуть

не залежати від її властивостей у приповерхневих областях [50, 51]. При механічній обробці, яка викликає інтенсивну кавітацію, частина води переходить в упорядкований, колоїдоподібний або близький до колоїдного метастабільний стан V_2 , при чому перехід $V_1 \rightarrow V_2$ супроводжується виділенням тепла. Перехід такого роду можна розглядати як фазовий перехід [52, 53] і припустити, що в результаті механоактивації вода здійснює екзотермічний фазовий перехід:



Частково впорядкований стан води виявляється нестійким і супроводжується зворотним переходом із метастабільного стану V_2 у стабільний V_1 , причому зворотний перехід $V_2 \rightarrow V_1$ є ендотермічним і може відбуватись як відносно монотонно, так із стрибкоподібним поглинанням тепла:



Час релаксації τ_r при зворотному переході, залежно від зовнішніх умов і чистоти води, може становити від декількох до десятків хвилин. Тому механічна обробка води, яка супроводжується інтенсивною кавітацією [51, 54], може призводити як до виділення, так і до поглинання теплоти.

Встановлено, що залежність кавітаційної міцності води від температури має екстремальний характер із мінімумом біля $35-40^\circ\text{C}$ і максимумом біля 50°C ; подальше підвищення температури веде до зниження кавітаційної міцності і супроводжується зростанням поглинання енергії ударних хвиль [55]. Механізм явища оснований на утриманні мікробульбашок конвективними потоками, швидкість яких зростає пропорційно до температури і при 50°C переважає швидкість спливання рівноважних мікробульбашок. Зниження кавітаційної міцності води при нагріванні до 42°C може бути зумовлена зростом рівноважного радіусу мікробульбашок газу, які завжди присутні у воді [55], визначають її кавітаційну міцність і початкову динаміку кавітаційних процесів у ній. При нагріванні мікробульбашки збільшуються у розмірі настільки, що при 50°C спливають, зумовлюючи збільшення кавітаційної міцності води. Підвищення

температури приводить до експоненціального зросту тиску насиченої пари води і значного зниження сил поверхневого натягу, що полегшує розвиток кавітації і при досягненні певної температури може компенсувати нестачу мікробульбашок вільного газу у воді і забезпечити зниження кавітаційної міцності [55].

1.4. Вплив кавітації на мікроорганізми у водному середовищі.

Ультразвук може використовуватись для знезараження міських стічних вод, концентрація мікроорганізмів в яких сягає значних величин [56].

Найвідомішими дезинфекційними технологіями, що використовуються для знезараження води, є хлорування, озонування та УФ-опромінювання. Хлорування досі є найдешевшим і найвідомішим методом очищення води, проте деякі види бактерій утворюють колонії і спори, які об'єднуються у сферичні кластери і захищають організми середини кластера від впливу бактерициду [57, 58, 59]. Флокули дрібних частинок можуть утримувати бактерії і так захищати їх від бактерицидів. Інші бактерії мають здатність до мутації, створюючи опір відповідним бактерицидам. Подолати це можна, якщо використовувати вищі концентрації хлору при хлоруванні, проте, це може викликати неприємний присмак і запах, приводити до утворення хлорфенолів. Дослідження показали, що ефективність дезинфекційної техніки залежить від концентрації розчинених солей, оскільки розчинені солі можуть захищати бактерії від руйнування дезінфектантами [57]. З використанням хлору існує можливість, що продукти хлорування можуть мати форми, які є потенційно токсичні. Результати багатьох досліджень свідчать про ефективність застосування УЗ для знезараження питної і стічної води [60]. На сьогоднішній день не існує єдиної теорії, яка б пояснювала вплив ультразвуку на бактеріальні дисперсії [60]. З одного боку, під дією фізичних, механічних і хімічних процесів, які є результатом акустичної кавітації, відбувається руйнування бактерій у воді [24, 60, 61, 62, 63], з іншого боку, під впливом ультразвуку відбувається прискорення розвитку культури бактерій [64,

65, 66]. Такі суперечливі літературні дані викликають необхідність подальшого дослідження процесів, які відбуваються під час ультразвукової обробки води, яка містить бактеріальні клітини. Багато дослідників пояснюють бактерицидну дію УЗ механічним руйнуванням бактерій в УЗ полі [67, 68]. Відомо, що висока енергія УЗ пошкоджує чи руйнує стінки клітин бактерій, що закінчується деструкцією життєдіяльності клітин. Більшість дослідників вважають, що в УЗ полі відбувається переважно механічне руйнування бактерії в результаті УЗ кавітації [69, 70, 71]. Однак, при кавітації у хвилях під час припливу не зафіксовано загибелі бактерій [67, 68, 72]

Ефективність бактерицидної дії УЗ коливань залежить від форми мікроорганізмів, міцності і хімічного складу стінки клітини, інтенсивності озвучення, частоти УЗ коливань і тривалості озвучення [60]. Змінюючи інтенсивність і тривалість озвучення, можна впливати практично на всі види мікроорганізмів [60]. В УЗ–полі піддаються дезінтеграції грампозитивні і грамнегативні, аеробні і анаеробні бактерії, паличкоподібні, кокові та інші форми мікробів. Найчутливіші до дії УЗ ниткоподібні форми мікроорганізмів, а найменш чутливі – кулеподібні [60]. Дослідження показали, що частоти 20, 26, 30 кГц за бактерицидною дією рівноцінні; основна маса бактерій гине за 2-5 с [68]. Висота шару води при обробці ультразвуком (в певних межах) мало впливає на бактерицидний ефект і процент знищення клітин для шарів до 10 см практично однаковий [68]. Бактерицидний ефект УЗ не залежить від мутності і кольору озвучуваної води, поширюється однаково як на вегетативні, так і на спорові форми мікроорганізмів, сильно залежить від інтенсивності коливань. Збільшення інтенсивності, як правило, призводить до підвищення бактерицидного впливу УЗ [60]. При використанні низькочастотного УЗ внаслідок кавітації створюється гідромеханічна сила, яка може викликати зміну структури руйнування клітини. При колапсі кавітаційних бульбашок створюється енергія, достатня для механічного послаблення чи руйнування бактерій або біологічних клітин через

ряд фізичних, хімічних та механічних процесів, які виникають під час кавітації [61, 73, 74, 75].

УЗ–хвилі виявляють згубну дію на мікроорганізми: зумовлюють розпад високомолекулярних сполук, коагуляцію білка, інактивують ферменти, спричиняють розрив клітинної стінки [66, 76]. Під впливом УЗ–коливань зафіксовано значне механічне руйнування як клітинної стінки, так і цитоплазматичної мембрани та інших структур, вимивання вмісту клітини в середовище. Використання УЗ призводить до зменшення загального мікробного числа, тоді як без УЗ спостерігається нагромадження клітин мікроорганізмів [40]. Загальне МЧ протягом першої год. озвучення зменшується у 73 рази. При озвученні води протягом 0,5-1 год. одержано воду, яка вже відповідає вимогам ДЕСТУ за санітарно-епідеміологічними показниками. Порівняння ступеня очищення води від мікробіологічного забруднення показує, що вода очищається на 95-99% за одну годину обробки УЗ [40, 77].

Розриви щільності потоку з утворенням парогазових бульбашок відбуваються у місцях неоднорідності середовища, а як неоднорідності виступають самі спори грибків і бактерій, які при кавітаційному вибуху (імплузії) виявляються в центрі розтріскування [57]. У результаті біля точки розтріскування повністю знищується патогенна мікрофлора. Під час обробки ультразвуком відбувається знищення таких сильних спор плісняви, як *Aspergillus niger*, цей вид спор плісняви не піддається знищенню ні УФ, ні озоном [68]. При дослідженні впливу УЗ на *Ulothrix tenerrima*, *Microspora quadrata*, *Cosmarium subtumidum*, *Actidesmium hookeri*, *Stigeclonium tenue*, *Schizogonium murale*, *Scenedesmus quadricauda*, було відзначено, що через 5-10 хв. хлоропласти в клітинах водоростей відокремлювались від стінок клітин та нагромаджувались у центрі клітини [20, 76], клітини втрачали притаманне їм забарвлення та набували спочатку (1-2 год.) жовто-бурого кольору, а потім (10-12 год.) ставали коричнево-чорні, що свідчить про припинення фотосинтезу та їх загибель [68]. Синьо-зелені

водорості *Oscillatoria limosa* не зазнавали морфологічних змін протягом всього дослідження. У перші хвилини обробки води ультразвуком рух джгутикових (*Euglena deses*, *Vodo ovatus*, *Uroglonopsis*) стає хаотично-прискореним, потім протягом 1-2 год. вони втрачають здатність до пересування. У *Euglena deses* відбувається руйнування хлоропластів. Інфузорії (*Vorticella microstoma*, *Litonotus*) в перші хвилини уповільнювали або припиняли рух, хоча вії ще функціонували, змінювали форму тіла та гинули протягом 15 хв. *Vorticella microstoma* протягом перших 2 хв. виконують періодичні скорочувальні рухи [68]. На 5-й хвилині починається розпад тіла, а на 15 хвилині інфузорії гинули. Амеби (*Amoeba limax*) - на перших хвилинах відбувались зміни положення протоплазми, при цьому порушувалась структура клітини. Однак через 2-5 год. структура клітин амеб та їх функції повністю відновлювались [68]. При впливі УЗ на коловерток (*Cephalodella catellina*, *Philodina roseola*, *Rotaria rotatoria*) в перші хвилини відбувався інтенсивний рух кінцівок, щупальців. На 20-й хвилині припинявся рух кінцівок та скорочення внутрішніх органів, а через годину коловертки гинули. Дія УЗ, одержана з допомогою магнітострикційної установки, на тонкі шари рідини забезпечує знищення кишкових паличок на 95% протягом 1-2 хв [40]. У роботі [62] вивчено спосіб деактивації *E.coli* з допомогою УЗ. Результати показали, що УЗ з частотою 42 кГц виявив сильний вплив на швидкість руйнування *E.coli* у воді. Інактивація була найбільшою при вищій тривалості озвучення. Також, результати експериментів показують, що немає значної відмінності в результатах при використанні різних об'ємів суспензій.

Отже, дослідження кінетики, механізму впливу УЗ кавітації залишається важливою та актуальною задачею з метою зниження шкідливого впливу на стан водних ресурсів.

1.4.1 Вплив ультразвуку на клітини дріжджів. Використання ультразвукових коливань малих інтенсивностей викликає позитивні біологічні ефекти, тоді як хвилі великих інтенсивностей спричиняють незворотні пошкодження клітини. Це

зазвичай зумовлено сумісною дією різних чинників і не завжди є зрозумілим, який з них можна вважати визначальним. Також недостатньо вивчені питання імпульсного озвучення дріжджових клітин [130].

Дія УЗ коливань в межах 22-44 кГц на дріжджові клітини не є специфічною, оскільки одержані при таких частотах лізати відрізнялися за вмістом ЗА і кількістю мертвих клітин не більше, ніж на 5 %. Частота акустичних коливань впливає на ефективність процесів лізису дріжджових клітин лише у тій мірі, в якій змінюється ефективність кавітаційних процесів [130].

Зі збільшенням тривалості УЗ обробки суспензії сахароміцетів зростало значення рН лізату та знижувалась його кислотність. Таку зміну рН оброблюваної суспензії можна пояснювати нагромадженням продуктів лізису, які мають лужні властивості та додатній заряд молекул. Такими можуть бути амінокислоти з двома аміногрупами або ж найпростіші білки – протаміни та гістони, в складі яких переважають вищевказані амінокислоти, зокрема лізин та аргінін [130].

Руйнівну дію мають УЗ хвилі певної інтенсивності: руйнування клітин спостерігали тоді, коли інтенсивність УЗ була достатньою для виникнення кавітації в озвучуваному середовищі, а саме при $1,6 \text{ Вт/см}^3$. Подальше збільшення інтенсивності не впливає на лізис дріжджових клітин [130].

Під впливом ж УЗ коливань спостерігали значні механічні руйнування клітинної стінки, цитоплазматичної мембрани та ін. структур, вивільнення з клітини її решток [130].

УЗ технологія дріжджових лізатів мала такі переваги над традиційними: 1) швидкість нагромадження ЗА в експоненційній фазі (рівній тривалості УЗ обробки) була в 21-25 рази більшою; 2) дія УЗ хвиль не спричиняла глибокого лізису дріжджових клітин, а лише порушувала існуючі в клітині взаємозв'язки між біокатализаторами, субстратами, інгібіторами та ін. за рахунок руйнування

клітинних оболонок та мембран, а це, в свою чергу, призводило до вивільнення ряду біологічно активних речовин (вітамінів, ферментів, тощо), значна частина яких знаходиться в клітинах дріжджів у зв'язаному стані [130].

Використання УЗ для одержання дріжджових лізатів дозволяє скоротити тривалість процесу, а також не потребує введення додаткових речовин, які можуть негативно впливати на виробничі мікроорганізми при використанні одержаного продукту як стимулятора біотехнологічних процесів у бродильних виробництвах [130].

1.5. Застосування кавітаційного обладнання для обробки рідких середовищ.

Інтенсифікація виробничих процесів, а також вирішення проблем енерго- та ресурсозбереження останнім часом набуває все важливішого значення. Одним з найбільш ефективних способів досягнення високих технологічних результатів при обробленні рідких гетерогенних систем є імпульсні впливи на оброблювані середовища [78]. Як показує аналіз типових технологічних схем і відповідного обладнання, більшість процесів в харчовій промисловості є енерговитратними та потребують використання сучасних методів інтенсифікації технологічних процесів. До таких методів відносять явища, що супроводжують кавітацію [79]. Кавітація може бути створена різними методами. До їх числа належать: іскровий розряд, імпульсне пропускання струму високої напруги (електрогідравлічний удар), ультразвукове випромінювання, гідродинамічне зниження тиску в потоці до критичних значень (гідродинамічна кавітація). Іскровий розряд та ефект електрогідравлічного удару використовується для обробки обмежених обсягів рідин. При іскровому розряді та електрогідравлічному ударі розрив цілісності потоку в рідині з наступним поширенням ударної хвилі спостерігається на ділянці між електродами. Внаслідок електричного пробою в рідині в об'ємі потоку, що оточує канал розряду, розвиваються високоімпульсні тиски, що генерують

локальну кавітацію, яка в даному випадку виступає як допоміжний фактор при обробці середовища. Енергія сферичної ударної хвилі, що розповсюджуються від центру об'єму рідини до його периферії, обернено пропорційна квадрату відстані від ділянки електричного розряду. Це веде до нерівномірності силової дії на рідину, а при збільшенні об'єму оброблюваної рідини вимагає збільшення потужності й кількості електричних розрядів, що призводить до зростання енерговитрат на процес обробки. Крім того, утворення потужних ударних хвиль по всьому об'єму рідини вимагає зміцнення робочої камери установки [78].

Зазначені недоліки виключає ультразвуковий метод, що полягає в застосуванні коливань ультразвукової частоти для створення умов зростання ядер кавітації, якими є газові включення, що знаходяться в рідині. Ударні хвилі генеруються на малій ділянці навколо кожної кавітаційної каверни. Це забезпечує рівномірність силового впливу на рідину та відсутність ударних навантажень на стінку робочої камери установки. Енергія ультразвукового випромінювання локалізується у великій кількості малих об'ємів рідин і дозволяє на порядок знизити енерговитрати на проведення процесу обробки в порівнянні з іскровим та електрогідравлічним ударом. Однак у процесі ультразвукової обробки кавітація виникає і на робочій поверхні акустичного випромінювача, викликаючи його руйнування внаслідок ерозії. Крім того, проходження ультразвуку через рідину пов'язано з великими втратами енергії акустичних хвиль. Деякі з зазначених проблем вирішуються в проточних ультразвукових апаратах [79], де відбувається обробка не всього об'єму рідини відразу, а лише її частини, що протікає через робочу ділянку апарату, що дозволяє уникнути великих витрат на випромінювання ультразвуку [78].

Перехід до перспективної проточної схеми обробки обумовлює можливість використання гідродинамічного методу генерації кавітації. У цьому випадку виникнення кавітації визначається зниженням тиску в потоці до значень, що відповідають тиску насичених парів оброблюваної рідини. При цьому

захоплюються ядра кавітації різних розмірів, що інтенсифікує розвиток гідродинамічної кавітації і процес обробки рідини в порівнянні з ультразвуковим методом. Для інтенсифікації промислових технологій найпридатніші всі способи гідродинамічної кавітації, що дозволяють проводити обробку великих обсягів рідини в потоці. Гідродинамічна кавітація може здійснюватися в апаратах різної конструкції і різними методами. Розрізняють такі її види: статична, динамічна, переміжна, відцентрова, соплова, щілинна, струменева, примусова, термічна, парова, газова. Апарати, що базуються на використанні явищ гідродинамічної кавітації, призначаються для обробки рідких гетерогенних систем. На ефект кавітації значно впливають конструкція і принципи роботи апарату. Обладнання, в якому використовуються кавітаційні ефекти, мають наступні переваги: підвищення продуктивності процесів за рахунок високої пропускну здатності, підвищення темпів якості продукції за рахунок високої дисперсності частинок, підвищення стійкості та однорідності системи, зниження питомих витрат енергії на обробку за рахунок локальної концентрації зусиль, забезпечення універсальності застосування. У даному випадку газова каверна є одночасно і трансформатором енергії, що вводиться, і об'єктом впливу. При інтенсивному розширенні, стисненні або пульсації каверн під впливом зовнішнього тиску, який періодично змінюється, активізуються процеси перемішування як на мікрорівні, в околиці окремої каверни, так і на макрорівні, для всього об'єму, внаслідок турбулізації міжфазної поверхні. Сукупна дія цих факторів підвищує загальних коефіцієнт масопередачі в системі [78].

Вибір кавітаційних пристроїв для обробки технологічних середовищ необхідно проводити згідно техніко-економічних розрахунків у кожному конкретному випадку.

Згідно класифікації кавітаційних пристроїв для обробки технологічних середовищ існують чотири групи конструкцій [79, 80].

До першої групи належать пристрої, в яких кавітація утворюється за рахунок різкої зміни геометрії течії. Внаслідок місцевого зниження тиску в потоці середовища розвивається гідродинамічна кавітація. Зміна геометрії течії досягається вибором форми проточної камери пристрою або розміщенням в потоці тіл обтікання – кавітаторів. Збудження кавітації здійснюється кавітатором, який обертається. Ці пристрої конструктивно прості, надійні, зручні, високопродуктивні (до 100 м³/год.), з широкими технологічними властивостями.

У промисловості ефективно використовуються кавітаційні пристрої, найперспективнішими з яких є проточні пристрої динамічного типу. Простота конструкції дає їм суттєві переваги над іншими. Оброблюване середовище надходить у проточну циліндричну камеру і поступає на розміщений в ній кавітатор конусоподібної форми, повернений меншою основою назустріч потоку. Потрапляючи в спеціальні прорізи кавітатора, потік рідини закручується і за рахунок збільшення швидкості утворюється кавітаційний режим течії, змушуючи кавітатор обертатись. За кавітатором утворюються кавітаційні каверни, що переміщуються по гвинтовій лінії і генерують поле кавітаційних пухирців, які насичують потік середовища по всьому об'єму проточної камери змішувача або гомогенізатора. У проточній камері на виході за кавітатором розміщують конічний насадок, який звужує потік рідини, зростає швидкість потоку і знижується гідростатичний тиск. За таких умов на виході з камери є потік з досить великими пухирцями. Заплюскуючись, кавітаційні бульбашки утворюють пульсуючі ударні хвилі, що інтенсифікують процес перемішування. Переміщуючи кавітатор вздовж проточної камери змінюють довжину кавітаційної зони [80].

До другої групи належать пристрої (гідродинамічні випромінювачі роторного та проточного типу), в яких кавітація генерується періодичною зміною тиску рідини гідродинамічним шляхом. Ці пристрої конструктивно прості, проте їх продуктивність не перевищує 30 м³/год.

Кавітаційні пристрої третьої групи працюють з акустичним випромінювачем в ультразвуковому спектрі частот, низькопродуктивні (до 30 м³/год) і містять в собі дороговартісний УЗ генератор [79].

Четверта група включає пристрої, які використовують високовольтний розряд в рідині (електрогідравлічний ефект), внаслідок електропробою якої, в зоні оточення каналу розряду виникають високі імпульсні тиски, що генерують кавітацію [79, 80].

Стічні води підприємств харчової промисловості (пивоваріння, виробництва дріжджів, хлібопекарські підприємства) містять значну кількість живих дріжджових клітин, які за відсутності очисних споруд скидаються у каналізаційні колектори. При наявності в останніх великої кількості органічних сполук створюються сприятливі умови для росту і розвитку дріжджів, що в свою чергу веде до появи в каналізаційних стоках продуктів розкладу і життєдіяльності дріжджів і як наслідок, появу продуктів кінцевого розкладу органічних сполук таких як диоксид вуглецю, нітроген- та сульфурвмісних газів, що спричиняють появу неприємного запаху. Ось чому проблема дезактивації живих дріжджових клітин залишається актуальною і на сьогодні [81].

Розвиток досліджень процесу дезактивації дріжджів поставили проблему використання енергії кавітації більш актуальною і привабливою. Проте широкому промислому використанню кавітації для сучасних технологій заважає відсутність високопродуктивного кавітаційного устаткування, що забезпечувало б якісну обробку значних обсягів рідин. Незважаючи на задовільний технологічний результат і певні переваги, які забезпечує використання ультразвукових пристроїв, вони не знайшли поширення через складність, низьку продуктивність, малий коефіцієнт корисної дії і необхідність комплектації УЗ генераторами. Альтернативою цьому може бути використання гідродинамічних кавітаційних пристроїв, 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. Однак наявні гідродинамічні кавітаційні пристрої через незначну інтенсивність формованого в них кавітаційного поля не забезпечують належної якості обробки. Тому в своїй роботі ми пропонуємо використання віброкавітаційних пристроїв, розроблених на кафедрі загальної хімії [81], які мають ряд переваг над гідродинамічними кавітаційними апаратами і їх використання спрямоване на вирішення сучасних проблем екології гідросфери.

Для обробки сильно забруднених стічних вод, із високим вмістом МЧ та ХСК, в кавітаційних умовах і досягнення високого ступеня очищення доцільно проведення процесу очищення за умови наявності певного ефективного газу. Для кавітаційних обробок таких водних розчинів та розчинів із токсичними і хімічно агресивними речовинами розроблено спеціальні конструкції низькочастотних вібраційних кавітаторів, спроможних забезпечувати обробку при підвищених до 3,5-4,0 кг/см² тисках рідин та температурах до 220°C. Виготовляють їх із нержавіючої сталі, а характерною відмінністю від традиційних віброкавітаторів є відсутність еластичних гофр та резонансної пружної підвіски коливних дек-збурювачів кавітації [81].

Підвищення коефіцієнта корисної дії у цих кавітаторах досягають завдяки експериментальному підбору частот коливань дек-збурювачів кавітації, що рівна або кратна частоті коливань зародків кавітації. Це здійснюють за допомогою приладу для досліджень частот коливань наявних у рідинах зародків кавітації, кратних резонансним. Для запобігання надмірному перегріву електромагнітів приводу в кавітаторах цього типу при кавітаційній обробці рідин при підвищених температурах передбачено систему охолодження електроприводів. [81]

1.6. Висновки до 1 розділу. Цілі та завдання досліджень.

За ступенем інтенсивності негативного впливу підприємств харчової промисловості на об'єкти навколишнього середовища перше місце займають водні ресурси. По витраті води на одиницю продукції, що випускається, харчова промисловість займає одне з перших місць серед галузей народного господарства. Необхідність пошуку та розробки нових технологій очищення стічних вод підприємств харчової промисловості обґрунтована низькою ефективністю роботи існуючих очисних споруд. Використання класичної технології біологічного очищення, що характеризується наявністю рециркуляційних потоків, пов'язано із порівняно високими витратами електроенергії на обробку стічних вод та утворенням значної кількості надлишкової біомаси. Необхідність стабілізації утворених осадів вимагає додаткових витрат. Потреба у розробці нових технологій очищення стічних вод обґрунтована також зміною характеру та фазово-дисперсного стану забруднень стічних вод підприємств. Для вирішення проблеми водоочищення необхідна розробка нових технологій, здатних покращити споживчі якості води.

Альтернативою існуючим методам водоочищення може стати застосування ультразвукової технології. Переважна більшість літературних даних демонструє ефективність застосування ультразвуку для прискорення окиснення органічних сполук або позитивний вплив на руйнування мікроорганізмів. Узагальнених даних по одночасному очищенні води як від хімічного, так і від біологічного забруднення практично немає, тому актуальним є питання встановлення фізико-хімічних закономірностей процесу очищення води, що містить як органічні, так і біологічні забруднення.

Досягнення поставленої мети вимагало виконання таких завдань:

1. провести аналіз основних джерел екологічної небезпеки навколишньому середовищу від дріжджовмісних стічних вод;

2. дослідити ефективність застосування кавітації для зміни концентрації дріжджів, патогенних мікроорганізмів та органічних речовин у водних розчинах;
3. дослідити кінетичні закономірності зменшення величини хімічного та біологічного забруднення модельних розчинів та стічної води з підприємств харчової промисловості (дріжджзавод та пивоварня);
4. дослідити можливості удосконалення технології очищення стічних вод з різними типами забруднень з використанням кавітації.

РОЗДІЛ 2.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТУ ДОСЛІДЖЕНЬ. МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Загальна характеристика об'єкту та предмету досліджень

У роботі вивчено вплив акустичної кавітації на швидкість окиснення деяких органічних речовин, руйнування мікроорганізмів у водній фазі за низьких концентрацій і температур, близьких до кімнатної. Як модель органічних забруднень води вибрані розчини глюкози. Для з'ясування впливу пероксидів на окиснення органічних сполук і деструкції мікроорганізмів був використаний пероксид водню. Для вивчення поведінки мікроорганізмів в УЗ-полі використовувались дисперсії сушених хлібопекарських дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* різних концентрацій. Дисперсії готували шляхом диспергування наважки дріжджів в 1л дистильованої води впродовж 2 год. до повного диспергування і набрякання дріжджових клітин. Одержану дисперсію розводили водою для одержання суспензій з концентраціями дріжджів 0,1-20 г/л. Для дослідження процесу знезараження створювали модельні суміші з різними концентраціями біологічного та органічного забруднень. Для перевірки правильності вибраних моделей використовували воду з дренажних систем сільськогосподарських підприємств Пустомитівського та Жидачівського районів, після очисних споруд ЗАТ «Ензим» та пивоварні «Кумпель», яку відбирали у різні пори року і які мали різний склад біологічного та органічного забруднень.

Досліджувані води відрізнялися за органо-лептичними показниками, бактеріальною мікрофлорою, фазово-дисперсним і хімічним складом. Як модель для хімічного забруднення води використовували глюкозу марки ХЧ, з якої готували розчини необхідної концентрації.

Як допоміжні речовини використовувались:

- сульфатна кислота (H_2SO_4) – ГОСТ 4204-77, марки «хч», концентрована;
- дихромат калію ($K_2Cr_2O_7$) – ГОСТ 4220-75, марки «ч», розчин концентрації 0,2 моль/дм³ (0,2н), готували за ГОСТ 25794.2-83, взявши відповідну наважку;
- сіль Мора ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) – ГОСТ 4208, марки «хч», розчин концентрації 0,2 моль/дм³ (0,2н), готували за ГОСТ 25794.2, взявши відповідну наважку;
- кисень (O_2) – технічний.
- N-фенілантранілова кислота ($C_6H_5NHC_6H_4COOH$) – індикатор марки «ч», готували за ТУ 6-09-3692;
- натрію гідроксид ($NaOH$) – ГОСТ 4328, марки «хч», розчин концентрації 0,1 моль/дм³ (0,1н), готували за ГОСТ 25794.1, взявши відповідну наважку або зі стандарт-титра в ампулах без встановлення поправкового коефіцієнту;
- вода дистильована – за ГОСТ 6709-72.
- гідроген пероксид ГОСТ 177-88
- стерильна вода
- поживні середовища: м'ясопептонний агар, сушений агар.

2.2. Приготування поживних середовищ

1. Приготування м'ясної води.

До 1 л дистильованої води додають 500 г м'ясного фаршу (без жиру і сухожилля), витримують 12 год. на холоді або 1 год. на водяній бані при температурі 50-60°C, нагрівають до кипіння, фільтрують через марлю або вату і доводять об'єм до 1 л, стерилізують в автоклаві при 120±2°C.

2. Приготування м'ясного бульйону.

До 1 л м'ясної води додають 10 г пептону і 5 г солі. Нагрівають до розчинення і встановлюють рН в межах 7,2 – 7,4 з допомогою фосфатного буфера,

фільтрують, розливають в пробірки і флакони, після чого стерилізують в автоклаві при $120 \pm 2^\circ\text{C}$ протягом 20 хвилин.

3. Приготування м'ясопептонного агару (МПА).

До 1 л м'ясного бульйону додавали 15 г агару, потім нагрівали на водяній бані до повного розчинення агару, встановивши значення $\text{pH} = 7,2 - 7,4$, фільтрували, розливали у пробірки і флакони і стерилізували в автоклаві при $120 \pm 2^\circ\text{C}$ протягом 20 хвилин при тиску 1,1 атм.

4. Приготування сууслового агару

Розчиняли 50 г сууслового агару на літр дистильованої води, доводили до кипіння і розчинення компонентів. Стерилізували в автоклаві при 121°C протягом 15 хвилин.

2.3. Опис ультразвукової та віброкавітаційної установок.

Для дослідження впливу УЗ на процес перетворення мікроорганізмів та органічних речовин у роботі використано скляний реактор (рис. 2.1). Діаметр реактора – 36 мм, висота – 200 мм. У реактор вмонтовано штуцери для відбору проб, подачі і виходу газів. Ультразвукові коливання частотою 22 кГц від генератора УЗДН-2Т передавали за допомогою магнітострикційного випромінювача, зануреного в об'єм досліджуваної рідини (100 см^3) з відомим значенням хімічного споживання кисню та мікробним числом.

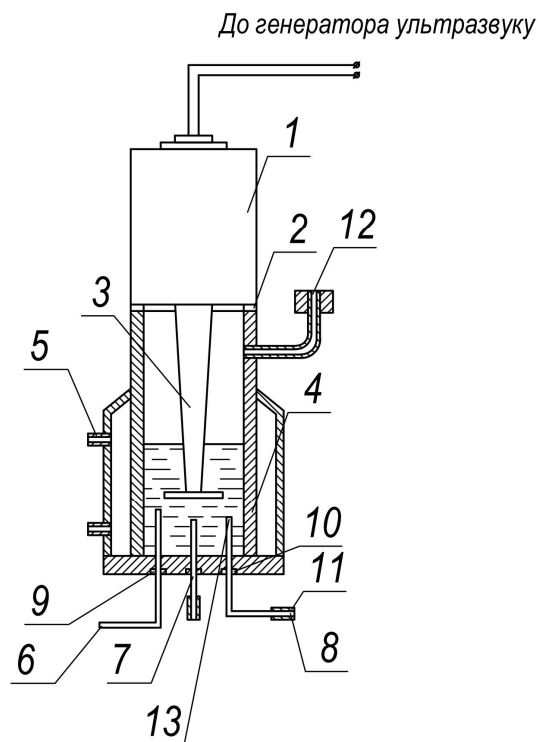


Рис. 2.1. Схема та світлина реактора для окиснення домішок органічних речовин та знезараження мікроорганізмів в ультразвуковому полі; 1 – магніостріктор, 2,8,9 – ущільнення, 3 – хвилевід, 4 – реактор, 5 – штуцери для теплоносіїв, 6 – термопара, 7 – штуцери вводу газів, 10,11 – накидні гайки, 12 – штуцери виходу газів, 13 – пробовідбірник.

Схему експериментальної установки для вивчення процесів руйнування мікроорганізмів та водорозчинних органічних речовин наведена на рис. 2.2.

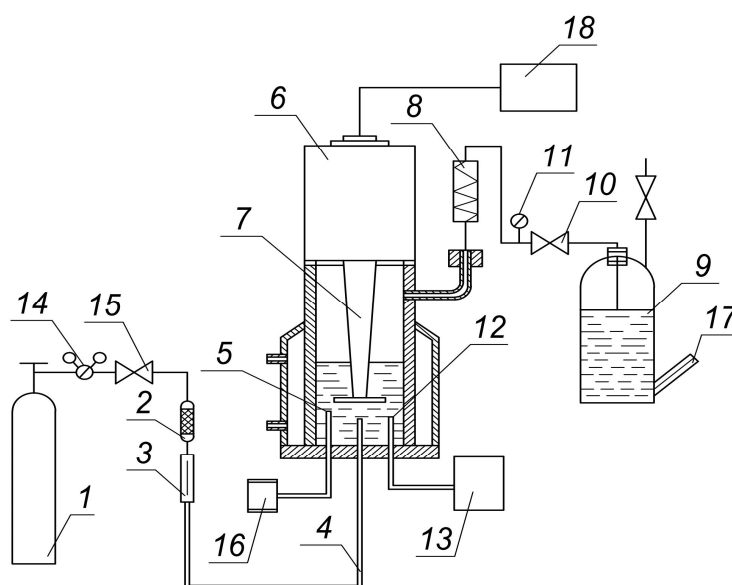


Рис. 2.2. Схема експериментальної установки:

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

Кисень із балона 1 проходив через хлор-кальцієву трубку 2 і подавався у нижню частину реактора 5 через штуцер 4. В реактор заливали 100 см³ вихідної суміші. У верхній частині реактор закривався магнітостріктором 6, хвилевід 7 якого занурювався у рідину. Гази після реакції проходили через зворотній холодильник 8, що охолоджувався водою і збирались в газометрі 9. Тиск у системі регулювався вентилям 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 або КСП-10 і підтримували подачею теплоносія у кожух реактора.

На рис. 2.4. приведено схему низькочастотного вібраційного електромагнітного кавітатора [81] для кавітаційної обробки сильно забруднених водних розчинів під тиском до 3,5 - 4,0 кг/см² та за підвищених температур.

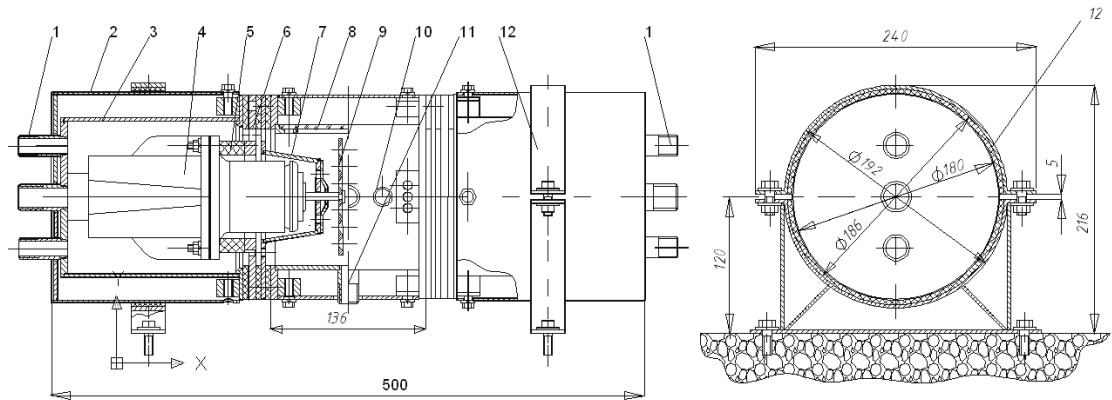


Рис. 2.3. Принципова схема та світлина електромагнітного кавітатора для кавітаційної обробки водних розчинів із високим вмістом МЧ та ХСК під тиском та при підвищених температурах [81]

Основними вузлами низькочастотного вібраційного електромагнітного кавітатора для кавітаційної обробки сильно забруднених стоків під тиском до 3,5 – 4,0 кг/см² та при підвищених температурах є герметично закрита робоча камера із симетричними фланцями, до яких приєднано два циліндричні корпуси 3 із патрубками 1 подачі охолоджувальної води. Всередині кожного циліндричного

корпуса 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 3,5-4,0 мм. На штоках якорів електромагнітів закріплено дек-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. Приймаючи до уваги, що у кавітаторах даного типу відсутні пружні підвіски резонансного налаштування, у електричну схему живлення їх електромагнітів приводу включено регулятор частоти напруги моделі AFC – 120, який дозволяє плавним регулюванням змінювати частоту притягування якоря електромагніту до його статора, змінюючи тим самим частоту коливань прикріплених до штока якоря дек-збурювачів кавітації.. Внаслідок цього в процесі обробки рідин на даному кавітаторі є можливість плавно наблизити частоту вібрацій коливних дек до частот, кратних частотам коливних наявних у оброблюваних рідинах зародків кавітації, тобто максимально наблизити роботу кавітатора до резонансних режимів. Адже саме резонансним режимам властиве мінімальне споживання енергії приводом, максимальні значення коефіцієнтів їх корисної дії.

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 направленими, через робочу камеру та циліндричні корпуси 3

взаємно погашають та нівелюють одна одну, зводячи до мінімуму передачу вібрацій на основу.

Визначивши оптимальні режими роботи кавітатора, на пульті його керування встановлюють необхідний діапазон частот змін напруги живлення електромагнітів приводу, патрубками через регульовальні дроселі подають у робочу камеру кавітатора оброблювану рідину та газ (у випадку технологічної потреби).

2.4. Методика експериментальних досліджень.

2.4.1. Визначення хімічного споживання кисню.

Через неможливість індивідуального визначення всіх компонентів стічної води в практиці технологічного контролю використовують сумарну оцінку їх вмісту за кількістю кисню, який витрачається на окиснення з використанням дихромату калію, визначаючи так зване хімічне споживання кисню (ХСК).

Дихроматний метод визначення ХСК ґрунтується на повному окисненні всіх органічних речовин, які містяться у воді, дихроматом калію ($K_2Cr_2O_7$) у присутності сульфатної кислоти, що схематично можна відобразити рівнянням:



Надлишок дихромату калію відтитровують розчином солі Мора $((NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$ у присутності індикатора N-фенілантранілової кислоти. ХСК розраховували за формулою:

$$ХСК = (V_1 - V_2) * T * K * 1000 / V, [мг/дм^3]$$

де: V_1 – об'єм розчину солі Мора концентрації 0,2 моль/дм³, який витратили на титрування контрольної проби, см³;

V_2 - об'єм розчину солі Мора концентрації 0,2 моль/дм³, який витратили на титрування проби, см³;

V – об'єм проби, взятої для аналізу, cm^3 ;

K – поправковий коефіцієнт до концентрації розчину солі Мора;

$T = 1,6$ мг – маса кисню, яка еквівалентна 1 cm^3 розчину дихромату калію концентрації точно $0,2$ моль/ cm^3 .

В круглодонну колбу на 100 cm^3 поміщали 5 cm^3 зразка проби, додавали 45 cm^3 дистильованої води, 20 cm^3 $0,1$ н розчину дихромату калію. Суміш перемішували і обережно доливали до неї 10 cm^3 концентрованої сульфатної кислоти. Встановлювали в колбу пришліфований зворотний холодильник і кип'ятили 2 год. Потім охолоджували, від'єднували холодильник, суміш додатково охолоджували під стічною водою, додавали $2-3$ краплі розчину N -фенілантранілової кислоти і титрували надлишок дихромату калію титрованим розчином солі Мора до зміни забарвлення індикатора. Паралельно проводили холостий дослід з 50 cm^3 дистильованої води.

2.4.2 Методика визначення загальної кількості мікроорганізмів

Суть методу визначення загального мікробного числа (ЗМЧ) полягає у визначенні кількості мікроорганізмів, здатних рости на м'ясопептонному агарі при температурі $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$ протягом 24 ± 2 год. в 1 мл води з подальшим обліком колоній, що вирости на даному середовищі.

При дослідженні проби води необхідно перед висівом її розвести, виходячи із передбачуваної кількості мікроорганізмів в 1 мл:

- 1) водопровідна вода – одне розведення;
- 2) підземні води (криничні та артезіанські) – два розведення;
- 3) поверхневі (відкриті водойми) три розведення.

Попередньо готували пусті стерильні пробірки (по одній для кожної проби води), пробірки з 9 cm^3 водопровідної води, яку попередньо стерилізували (для розведення) та стерильні піпетки на 1 мл. Пробу об'ємом 10 мл вносили у порожню стерильну пробірку, позначали її «0» (без розведення), з якої далі стерильною піпеткою брали 1 cm^3 розчину та вносили у пробірку для розведення.

Одержували перше розведення 1:10. Потім з цієї пробірки (1) переносили стерильною піпеткою у наступну – друге розведення 1:100 і так далі. Поживне середовище (МПА) розтоплювали на водяній бані та термостатували при $45^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Стерильні чашки Петрі розкладали на столі та надписували на кришках номер проби, дату посіву, номер розведення. Посіви виконували за такою методикою. У стерильні чашки Петрі вносили стерильною піпеткою по 1 мл 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 залишали на столі до застигання агару, при цьому клітини мікроорганізмів фіксуються в певній точці середовища. Потім чашки перевертали догори дном і переносили у термостат, де витримували 24 год. при температурі 37°C . Клітини мікрорганізмів розмножуються, їх кількість зростає так, що утворюються колонії, помітні неозброєним оком. Вважають, що кожна колонія виростає з одної клітини.

Підрахунок кількості колоній проводили лише у тих чашках, де виростало від 30 до 300 колоній. За кількістю колоній визначали кількість клітин мікрорганізмів, що містяться у воді. Чашку розміщували на темному тлі дном догори і підраховували усі колонії як на поверхні, так і в глибині поживного середовища, маркуючи кожену колонію або використовуючи спеціальні прилади.

Отримані результати перераховували на кількість мікрорганізмів у початковій пробі води з врахуванням розведення за формулою

$$X = a \cdot 10^n,$$

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

При наявності в 1 мл від 0 до 100 колоній мікрорганізмів вода вважається чистою, від 100 до 1000 колоній – сумнівною, більше 1000 – непридатною.

Для швидшого підрахунку загальної кількості колоній X визначали число колоній в 1 см^2 . (m) і помножували на площу чашки Петрі

$S = \pi \cdot r^2$ (r – радіус чашки):

$$X = m \cdot \pi \cdot r^2.$$

2.4.3. Вимірювання оптичної густини.

Оптичну густину дисперсій мікрорганізмів вимірювали на фотоколориметрі ФЕКН-56М в кюветах 1-10 см при довжинах хвиль 364-434 нм. Якщо оптична густина дисперсії перевищувала величину 0,8, дисперсію розводили дистильованою водою в певне число раз і вимірювали її повторно. Вимірянну величину помножували на кратність розведення для одержання істинного значення оптичної густини дисперсії. Одержані дисперсії залишали в циліндрах висотою 40 см на добу. Більша частина диспергованих дріжджів осідала, утворюючи пухкий осад. Оптична густина води в поверхневому шарі товщиною 10 см близька до нуля. Із поверхневого шару відбирали проби об'ємом 7 мл для визначення кількості дріжджових і гнилісних мікрорганізмів та ХСК, дисперсію струшували та вимірювали рН дисперсії і оптичну густину. Процедуру повторювали кожні 24 години. Для вивчення та аналізу впливу кисню повітря на розвиток мікроорганізмів в осаді циліндрів були проведені експерименти в анаеробних умовах. Для цього одержані дисперсії наливали в колби об'ємом 50 мл так, щоб виключити бульбашку повітря між поверхнею рідини і корком та зберігали їх в умовах, аналогічних приведеному вище експерименту.

2.4.4. Вимірювання швидкості осідання дріжджів. Швидкість осідання клітин дріжджів вимірювали методом Шора за висотою освітленого шару над дисперсією дріжджів в циліндрах висотою 0,2 м.

2.4.5. Визначення концентрації пероксидів в системі. Концентрацію пероксидів визначали за стандартним йодометричним методом [64]. До 10 см^3 води додавали 10 см^3 10% хлоридної кислоти, 2 см^3 концентрованого розчину йодиду калію.

Суміш витримували в темному місці 20 хвилин, після чого титрували 0,005 М розчином тіосульфату натрію до появи солом'яно-жовтого забарвлення. Після цього додавали 5 мл 5% розчину крохмалю і дотитровували до повного знебарвлення розчину.

2.4.6. Ультрамiкроскопiчні дослiди. Ультрамiкроскопiчні дослiдження проводили з допомогою електронного трансмiсійного мiкроскопу ПЕМ-100. Для розрахунку кiлькостi мiкроорганiзмiв та їх колонiй на предметне скло наносили краплю дисперсiї об'ємом 0,2 мл i рахували залежнiсть кiлькостi колонiй вiд кiлькостi мiкроорганiзмiв в колонiї.

2.4.7. Визначення концентрацiї кисню в системi. Концентрацiю кисню в системi визначали методом газо-рiдинної хроматографiї на молекулярних ситах 5А на хроматографi ЛХМ-8МД. Довжина колонки 2 м, газ носiй – гелiй, швидкiсть 30 мл/хв, температура колонки – 50 С, детектор – катарометр.

2.5. Висновки до роздiлу 2

1. Наведено характеристику об'єктiв та допомiжних матерiалiв експериментальних дослiджень
2. Наведено та описано експериментальнi методи, використанi в дослiдженнях.
3. Як модельнi використано воднi розчини дрiжджiв та глюкози для оцiнки ефективностi очищення води, оскiльки вони є домiнуючими в стiчних водах пiдприємств харчової промисловостi.
4. Наведено схеми експериментальних установок, якi використовувались для визначення впливу кавiтацiї на зниження величини органiчного та бiологiчного забруднення води.

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АКУСТИЧНОЇ КАВІТАЦІЇ НА ПРОЦЕС РУЙНУВАННЯ КОЛОНІЙ МІКРООРГАНІЗМІВ З УТВОРЕННЯМ ВОДОРОЗЧИННИХ ОРГАНІЧНИХ ПРОДУКТІВ

Природна вода з відкритих водойм, а також стічна вода містить органічні сполуки і мікроорганізми, є складним об'єктом для дослідження впливу ультразвуку на процеси, які відбуваються в ній під час дії акустичної кавітації, оскільки у ній відбуваються процеси окиснення органічних сполук мікроорганізмами, автоліз клітин мікроорганізмів з виділенням органічних сполук різного складу, розвиток патогенних мікроорганізмів на продуктах розпаду непатогенних мікроорганізмів та інші процеси, розділити які практично неможливо. Тому на першому етапі досліджень нами було з'ясовано основні закономірності процесів, які відбуваються в модельній дисперсії мікроорганізмів у воді під дією ультразвуку. При визначенні величини хімічного забруднення води використовується показник хімічного споживання кисню (ХСК), який показує кількість окисника ($K_2Cr_2O_7$), що витрачається на окиснення хімічних речовин в одиниці об'єму водного розчину, або дисперсії і має розмірність mg/dm^3 . Відповідно, цей параметр є пропорційний вмісту органічних речовин, здатних до окиснення у розчині і може бути використаний для кількісної оцінки зміни концентрації органічних речовин. Однак за наявності у воді мікроорганізмів в умовах аналізу на ХСК вся їх органічна складова теж буде піддаватись окисненню і при аналізі води з одночасним вмістом органічного та біологічного забруднення невідомо, який внесок у загальне забруднення води вносять мікроорганізми, а який органічні речовини. Тому нами були проведені експерименти по визначенню ХСК у модельних сумішах, що містять тільки дріжджові клітини і проводили визначення ХСК для цих сумішей.

3.1. Встановлення залежності величини ХСК від концентрації мікроорганізмів у воді.

При проведенні досліджень систем, що містять одночасно органічні та біологічні забруднення, вміст мікроорганізмів при визначенні вмісту органічної складової методом ХСК може давати похибку, оскільки МО будуть також окислюватись дихроматом. В літературі не було описано залежності ХСК від концентрації мікроорганізмів, саме тому нами була досліджена залежність ХСК від мікробного числа, яке пропорційне концентрації мікроорганізмів в одиниці об'єму системи. Як модельна система нами була вибрана дисперсія дріжджів, оскільки ці мікроорганізми є достатньо вигідними як для мікробіологічних, так і для мікроскопічних досліджень. Готувались розчини з наперед відомими значеннями мікробного числа і визначалась величина ХСК за загальноприйнятою методикою. На рис. 3.1 представлено залежність ХСК від мікробного числа для дисперсії дріжджів.

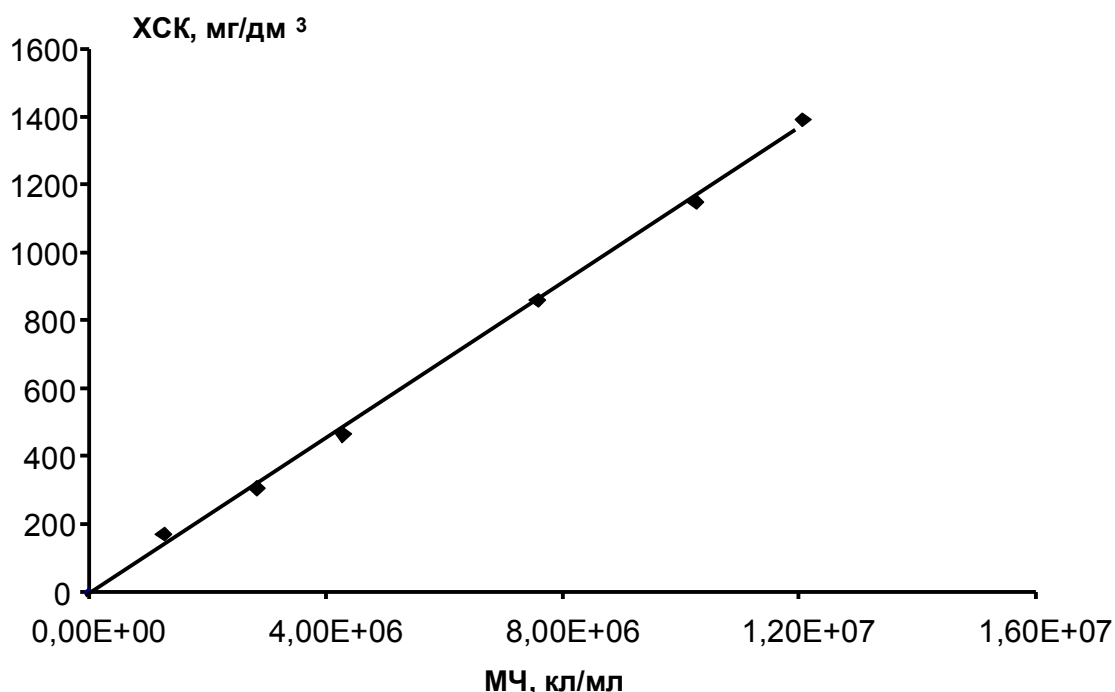


Рис. 3.1. Залежність ХСК від МЧ бактеріальних дисперсій з концентраціями дріжджів 0,8-20 г/л

З рис. 3.1. видно, що із збільшенням вмісту мікроорганізмів в системі значення ХСК зростає прямо пропорційно концентрації мікроорганізмів. Це дає змогу оцінювати величину ХСК, яка визначається концентрацією мікроорганізмів певної природи в присутності органічних речовин в воді. Встановлено, що достатньо висока концентрація мікроорганізмів ($10^5 - 10^6$ кл/см³) у воді спричиняє порівняно невелике (10-100 мг/см³) значення хімічного споживання кисню. Слід зазначити, що використання ХСК для визначення ступеня забрудненості води мікроорганізмами є недоцільним, оскільки навіть при біологічному забрудненні, яке на декілька порядків є вище за показник, при якому вода вже є не придатною для вживання, показник ХСК становить всього 150-180 мг/дм³. Залежність, яку наведено на рис. 3.1, можна використати для розрахунку концентрації органічних хімічних речовин у присутності значної кількості мікроорганізмів в одиниці об'єму води або при експрес-методі визначення МЧ, оскільки стандартний метод є довготривалим (понад 2 доби), тому що ХСК прямо пропорційне кількості мікроорганізмів у воді. Отже, можна вважати, що присутність мікроорганізмів у реальних водах із незначним вмістом МЧ (50-10 000 кл/см³) суттєво не впливає на точність аналізу ХСК і внеском у загальне ХСК від біологічного забруднення у реальних об'єктах досліджень можна знехтувати.

3.2. Дослідження кінетики зміни концентрації хімічних та мікробіологічних об'єктів у воді.

Ефективність ультразвукової обробки забрудненої води багато в чому залежить від наявності в ній домішок, концентрації і природи тих або інших мікроорганізмів [82]. Хоча дослідженню впливу кавітації на клітини мікроорганізмів [82, 83, 84] та органічні сполуки [85, 86] присвячено багато робіт, однак ми не знайшли робіт, які б описували процес ультразвукової обробки води із одночасним вмістом органічного та біологічного забруднення. Тому нами

вивчено зміну концентрації і руйнування дріжджових і гнилісних мікроорганізмів, а також водорозчинних органічних речовин у водній дисперсії дріжджів.

Визначення мікробного числа у воді, як правило, займає декілька діб, що утруднює, а в деяких випадках не дає можливості оцінити концентрацію мікроорганізмів у воді, оскільки за цей час перебігає ріст, розмноження, або загибель мікроорганізмів в досліджуваній воді. Саме тому нами запропоновано експрес-метод оцінки концентрації дріжджових клітин у воді за мутністю водної дисперсії. Однак цей метод обмежений тим, що в присутності частинок неорганічних матеріалів у воді отримані дані можуть бути завищеними.

Нами встановлено, що в діапазоні хвиль від 364 до 434 нм залежність оптичної густини від концентрації мікроорганізмів при всіх довжинах хвиль описується прямими в координатах рівняння:

$$D=1,59 \cdot \lg C_{др} \quad (3.1)$$

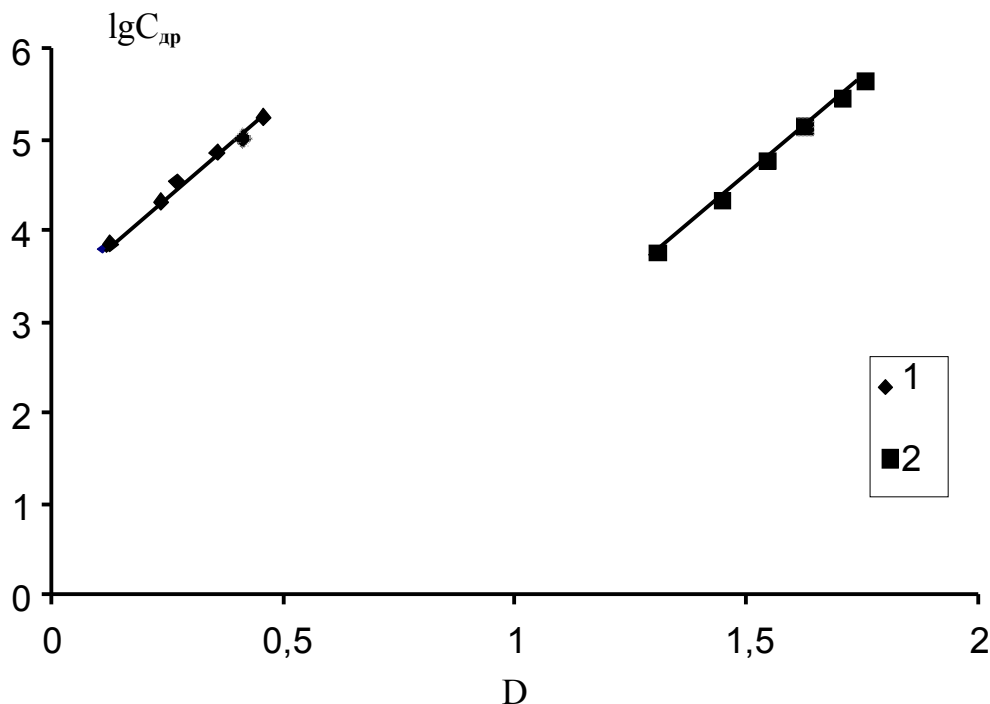


Рис. 3.2. Напівлогарифмічна залежність концентрації дріжджів від оптичної густини дріжджових дисперсій з концентраціями 0,2 (1) і 1,6 (2) г/л, необробленої ультразвуком.

Одержані дані свідчать, що за зміною оптичної густини дисперсії можна оцінити зміну величини мікробіологічного забруднення і, відповідно вивчити вплив різних чинників на цей процес.

Дослідження зміни оптичної густини дисперсії в часі показали, що підчас диспергування сухих дріжджів у воді, в інертній атмосфері, оптична густина дисперсії зростає протягом 2 год. і далі залишається практично постійною при перемішуванні впродовж 6 годин. Це свідчить про те, що рівновага в системі настає через 2 години диспергування. Слід зазначити, що при припиненні перемішування частина диспергованих клітин осідає протягом 10-15 хвилин, утворюючи щільний осад при достатньо великій початковій концентрації дріжджів. Підчас зберігання дисперсії дріжджів в стаціонарних умовах (без перемішування) спостерігається осідання частини мікроорганізмів, причому швидкість осідання залежить від початкової концентрації клітин в дисперсії (рис. 3.3).

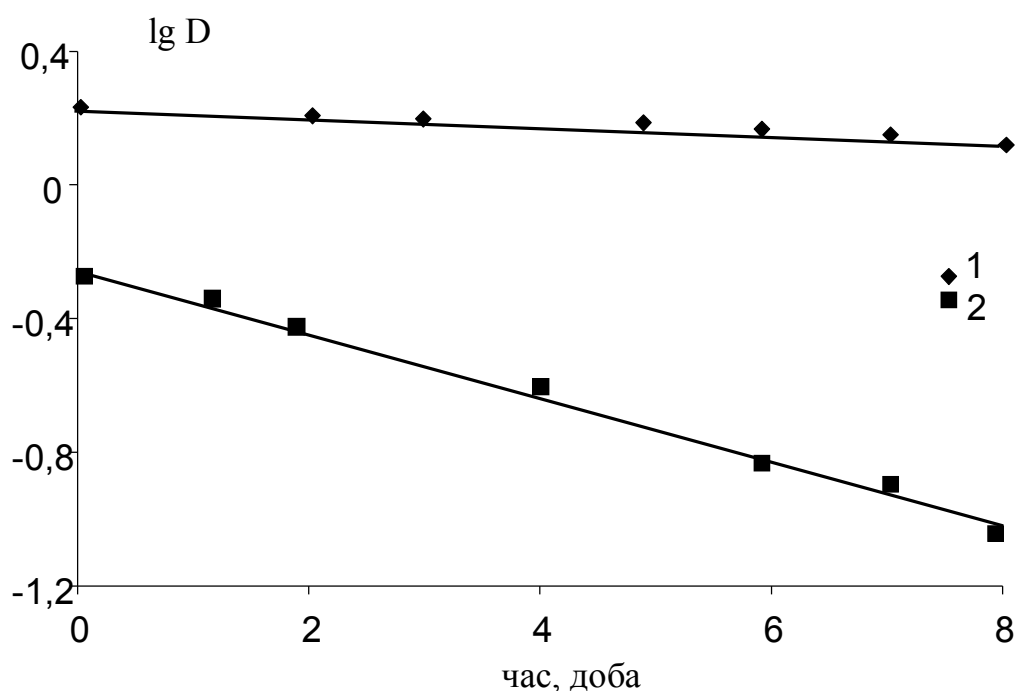


Рис. 3.3. Напівлогіфічна залежність оптичної густини дисперсії дріжджових клітин від часу в напівлогіфічних координатах при початковій концентрації дріжджів 0,8 (1) і 0,4 г/л (2)

Зменшення початкової концентрації дріжджових клітин призводить до збільшення швидкості зміни оптичної густини, причому в обох випадках спостерігається лінійна залежність логарифму оптичної густини від часу зберігання дисперсії. Коефіцієнти кореляції у всіх випадках перевищували 0,96. Зниження оптичної густини в часі може бути пов'язано як з загибеллю мікроорганізмів під час зберігання, так і стабілізацією їх у водній дисперсії за рахунок органічних речовин, що присутні у початковій дисперсії дріжджів, або виділяються під час загибелі мікроорганізмів. З другої сторони збільшення швидкості загибелі мікроорганізмів в об'ємі із зменшенням їх початкової концентрації (рис. 3.3), можливо, пов'язано із можливістю редиспергування клітин із щільнішого осаду, який утворюється під час припинення перемішування за великої початкової концентрації дріжджів, і в якому процес руйнування дріжджів протікає із значно меншою швидкістю, ніж в верхніх шарах ємності. Зменшення кількості клітин, як в поверхневому шарі, так і в об'ємі, очевидно, пов'язано з автолізом дріжджових клітин – руйнуванням складових частин клітини під впливом власних ферментів і розчиненого кисню в результаті біохімічних процесів, які відбуваються в клітині і не припиняються із закінченням її життєдіяльності. Під час автолізу структура клітин руйнується і зростає активність гідролітичних ферментів, які сприяють їх руйнуванню з утворенням білкових речовин, вуглеводнів, жирів, низькомолекулярних продуктів руйнування, які дифундують крізь стінки клітин в розчин. Під час гідролітичного руйнування внутрішньоклітинних компонентів у водний розчин потрапляють нуклеїнові кислоти, продукти перексидного окиснення ліпідів після автолізу і гідролізу, біологічно активні речовини і вітаміни [82, 83, 87, 88, 89]. На підставі даних рис. 3.4 можна зробити висновок, що при автолізі дріжджів та при окиснювальному декарбоксілюванні виділених ними амінокислот переважно виділяються аміни, оскільки рН дисперсії зростає із збільшенням кількості зруйнованих дріжджових

клітин. Треба зазначити, що рН дисперсії зростає від 5,3 до 6,6-6,8, а в подальшому залишається практично постійним (рис. 3.4).

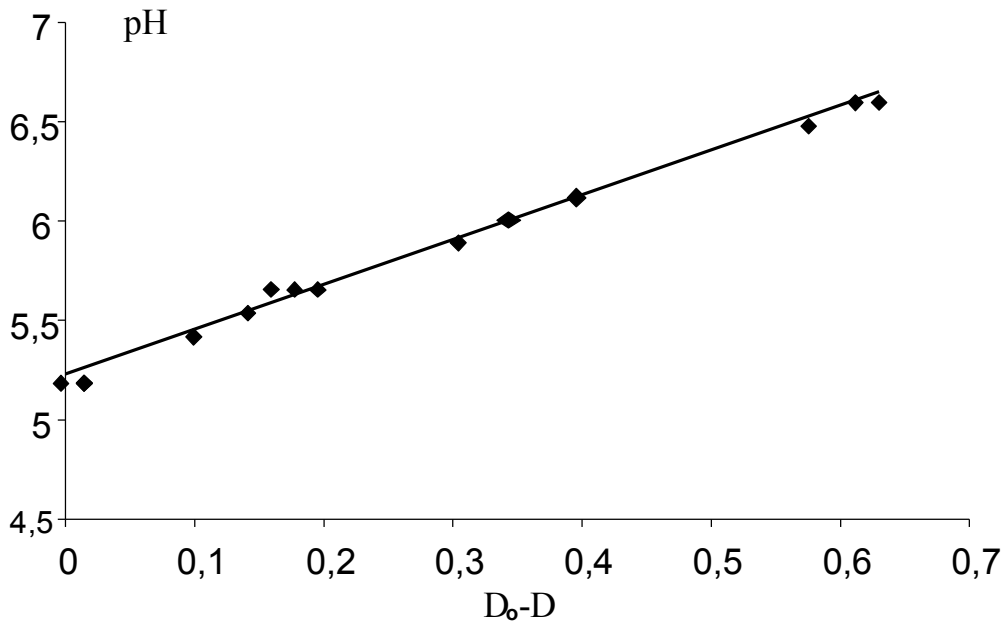


Рис. 3.4. Вплив кількості зруйнованих дріжджових клітин в об'ємі на рН середовища за початкової концентрації дріжджів 0,1-0,8 г/л.

На те, що процеси руйнування клітин відбувається з участю кисню, вказують дані щодо зміни їх вмісту у системі в аеробних і анаеробних умовах. Для вивчення та аналізу впливу кисню повітря на розвиток мікроорганізмів в осаді циліндрів проведено експерименти в анаеробних умовах.

Дослідження рН та оптичної густини дисперсії (табл. 3.1) показало, що в анаеробних умовах руйнування клітин дріжджів відбувається із значно меншою швидкістю і при цьому, на відміну від дисперсій, які зберігались в аеробних умовах, їх рН знижується, що свідчить про інший механізм утворення і склад водорозчинних органічних речовин. Отже, в аеробних умовах доступ кисню до осаду на дні циліндрів відбувається з достатньою швидкістю для окислювального руйнування дріжджових клітин. Це свідчить про те, що швидкість дифузії кисню з поверхні до дна циліндра значно вища, ніж швидкість окиснення дріжджових

клітин та продуктів їх розпаду в умовах експерименту. Тобто концентрація кисню на дні циліндрів забезпечує близьку до максимальної швидкість окиснення органічного середовища.

Таблиця 3.1.

Зміна оптичної густини і рН водних дисперсій дріжджів в аеробних и анаеробних умовах за початкової концентрації мікроорганізмів 0,4 г/л

час, доба	D (аероб.)	pH (аероб.)	D (анаероб.)	pH (анаероб.)
0	0,34	5,1	0,34	5,4
8	0,06	6	0,25	3,2
9	0,06	5,8	0,28	3,9

У процесі зберігання дріжджових дисперсій в атмосфері повітря концентрація клітин дріжджів як в поверхневому шарі, так і в об'ємі води зменшується за рівнянням 1-го порядку. Про це свідчить лінійна залежність функції в координатах $\lg C_{др} = f(t)$ з однаковим кутом нахилу за різних початкових концентрацій дріжджових клітин у поверхневому шарі (рис. 3.5). Слід очікувати, що руйнування мікроорганізмів призводить до збільшення концентрації органічних речовин в розчині, які і стабілізують клітини мікроорганізмів в дисперсії. Це підтверджується даними рис. 3.3 щодо зміни оптичної густини дисперсії за різних початкових концентрацій дріжджів.

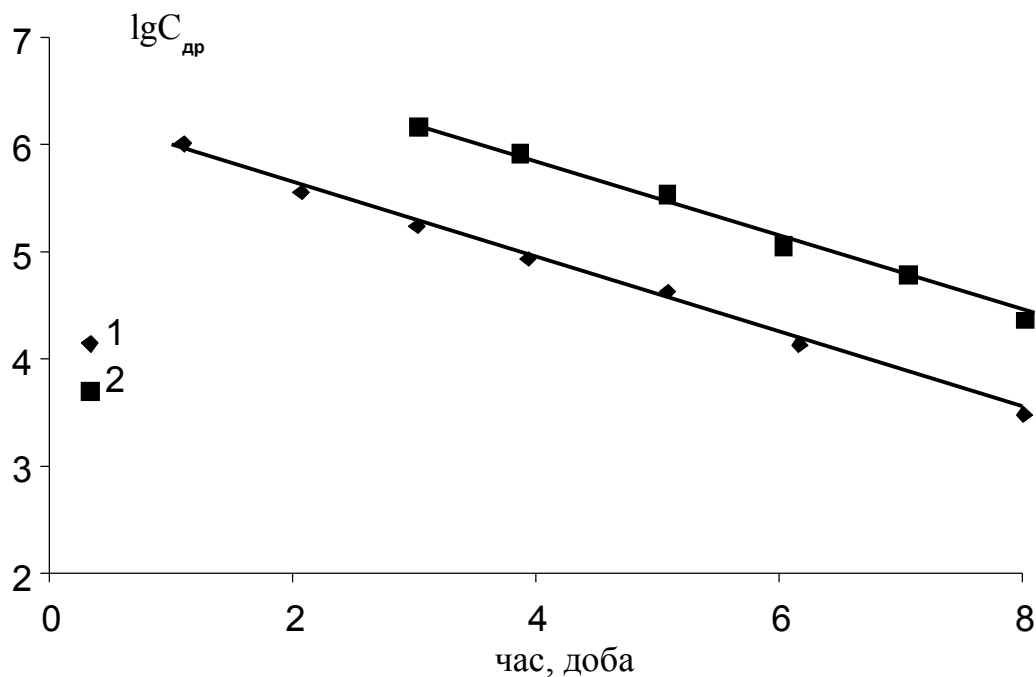


Рис. 3.5. Напівлогарифмічна залежність вмісту живих дріжджових клітин в поверхневому шарі води від часу за початкової концентрації дріжджів 0,8 (1) і 0,4 г/л (2)

Вимірювання значення ХСК в поверхневому шарі води показало, що воно повільно зростає, досягаючи максимуму впродовж 6-10 днів. Як було показано вище, величину ХСК пов'язано з присутністю живих клітин дріжджів ($C_{др}$). Крім того, показник ХСК обумовлено концентрацією водорозчинних органічних продуктів руйнування мікроорганізмів ($C_{орг.р.}$). Тому значення загального хімічного споживання кисню дріжджових дисперсій у воді буде пропорційна концентрації дріжджів та органічних сполук і її можна обчислити за співвідношенням :

$$ХСК = a_1 \cdot C_{др} + a_2 \cdot C_{орг.р.}, \quad (3.2)$$

де a_1 і a_2 – коефіцієнти пропорційності; $C_{др}$ і $C_{орг.р.}$ – концентрації живих клітин дріжджів і водорозчинних органічних речовин в поверхневому шарі води.

Оскільки концентрація водорозчинних органічних речовин практично пропорційна зменшенню кількості клітин в об'ємі розчину, то можна прийняти:

$$C_{\text{орг. р.}} = a_3 \cdot (D_0 - D), \quad (3.3)$$

де a_3 – коефіцієнт пропорційності, D_0 та D – початкова та біжуча оптична густина дисперсій мікроорганізмів.

Перетворивши рівняння (3.2) з врахуванням умови (3.3), одержимо лінійну залежність:

$$X_{\text{СК}}/C_{\text{др}} = a_1 + a_2 \cdot a_3 \cdot (D_0 - D) / C_{\text{др}}. \quad (3.4)$$

Як видно з рис. 3.6, одержані дані добре описуються в координатах рівняння (3.4).

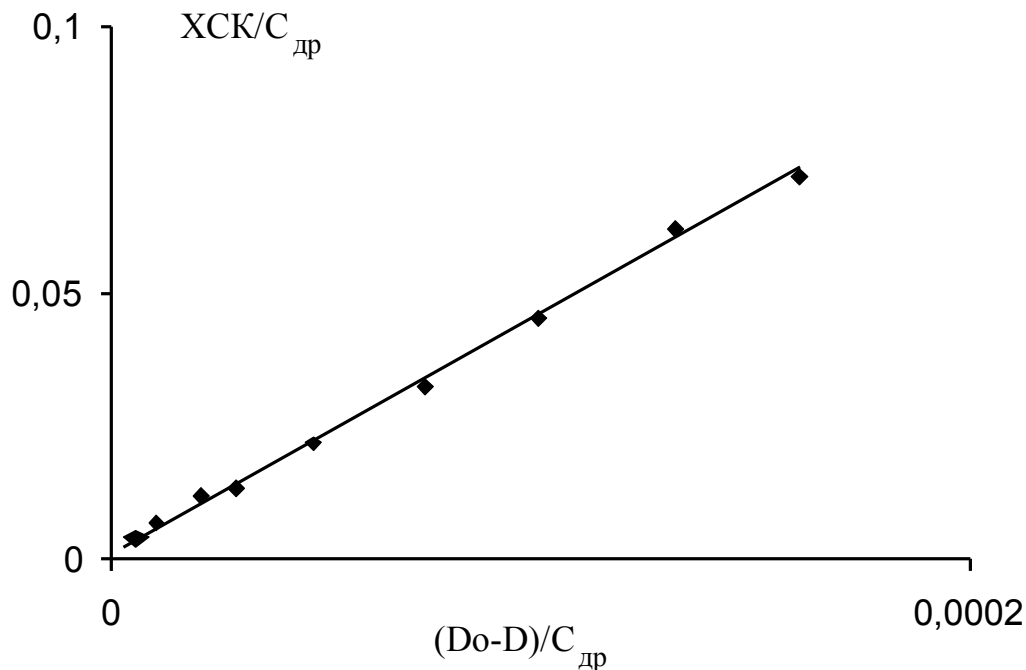


Рис.3.6. Залежність відношення ХСК до концентрації живих дріжджових клітин в поверхневому шарі води в часі від відношення оптичної густини дисперсії дріжджових клітин в об'ємі до концентрації дріжджових клітин в координатах рівняння (3.4) при початкових концентраціях дріжджів 0,1-0,8 г/л

Коефіцієнт кореляції прямої дорівнює 0,989, а величини a_1 і a_2 дорівнюють $(6,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ мг/г і 280 ± 20 мг/дм³, відповідно. Зважаючи на одержані дані значення ХСК у водній дисперсії дріжджів повинно бути пов'язано з концентрацією живих клітин у системі співвідношенням

$$\text{ХСК} = ((6,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{Сдр} + (280 \pm 20) \cdot (D_0 - D)) \quad (3.5)$$

Рівняння (3.4) з врахуванням розрахованих констант і кінетики загибелі живих бактерій в поверхневому шарі води (рис. 3.5) показує, що показник ХСК в початковий період часу 1-2 дні визначається кількістю живих мікроорганізмів, а після 3-4 діб основний вклад в значення ХСК вносить концентрація водорозчинних продуктів їх руйнування, які утворюються в об'ємі дисперсії і дифундують в поверхневий шар води. Оптичну густину дисперсної системи вимірювали для дріжджів. Для гнилісних мікроорганізмів цим параметром можна знехтувати, оскільки впродовж експерименту їх концентрація практично дорівнює похибці експерименту. Треба також зазначити, що вклад водорозчинних органічних речовин у величину ХСК значно більший, ніж клітин мікроорганізмів в поверхневому шарі води в рівноважних умовах.

Збільшення кількості органічних речовин в поверхневому шарі на 2-4 день призводить до появи поживного середовища для гнилісних мікроорганізмів, які починають активно розмножуватись на 3-4 день після одержання дисперсій дріжджів. Через тиждень їх кількість залишається постійною впродовж 2-х місяців. За даними рис. 3.7 можна зробити висновок, що між кількістю клітин гнилісних мікроорганізмів через 1-2 місяці з початку експерименту і значенням ХСК існує лінійна залежність в логарифмічних координатах.

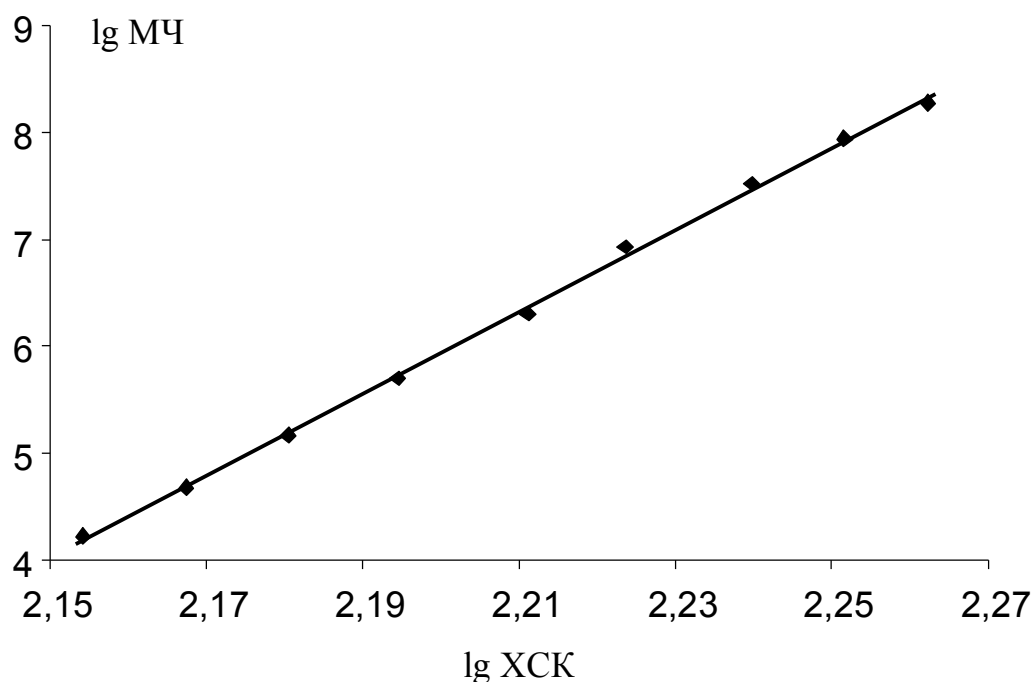


Рис. 3.7. Залежність концентрації гнилісних мікроорганізмів в поверхневому шарі води від ХСК води в логарифмічних координатах для початкових концентрацій дріжджових клітин в діапазоні 0,2 - 0,8 г/л

Треба зазначити, що концентрація гнилісних мікроорганізмів до 3-4 дня експерименту досить низька, щоб суттєво вплинути на величину ХСК води. В анаеробних умовах концентрація таких мікроорганізмів значно нижча і коливається в межах похибки експерименту, наявність кисню у системі сприяє їх розвитку.

3.3. Дослідження особливостей впливу кавітації на дисперсії мікроорганізмів

Результати досліджень впливу ультразвуку на суспензії мікроорганізмів показали, що при обробці можна виділити такі основні ефекти: перший – руйнування колоній мікроорганізмів з утворенням переважно моноклітинної суспензії, в якій можлива присутність агрегатів з двох – трьох клітин; другий – інактивація мікроорганізмів, пов'язана із зменшенням індивідуальної здатності

мікроорганізмів до відтворення при фізичному, механічному та хімічному руйнуванні клітини або окремих її складових, що виникають під час акустичної кавітації, оскільки при заплескуванні кавітаційних бульбашок вивільняється енергія, достатня для часткового чи повного руйнування білків або інших високомолекулярних сполук [67].

На першому етапі обробки суспензій ультразвуком відбувається дезагрегація суспензії дріжджових клітин, на що вказує зростання оптичної густини дисперсії (рис. 3.8).

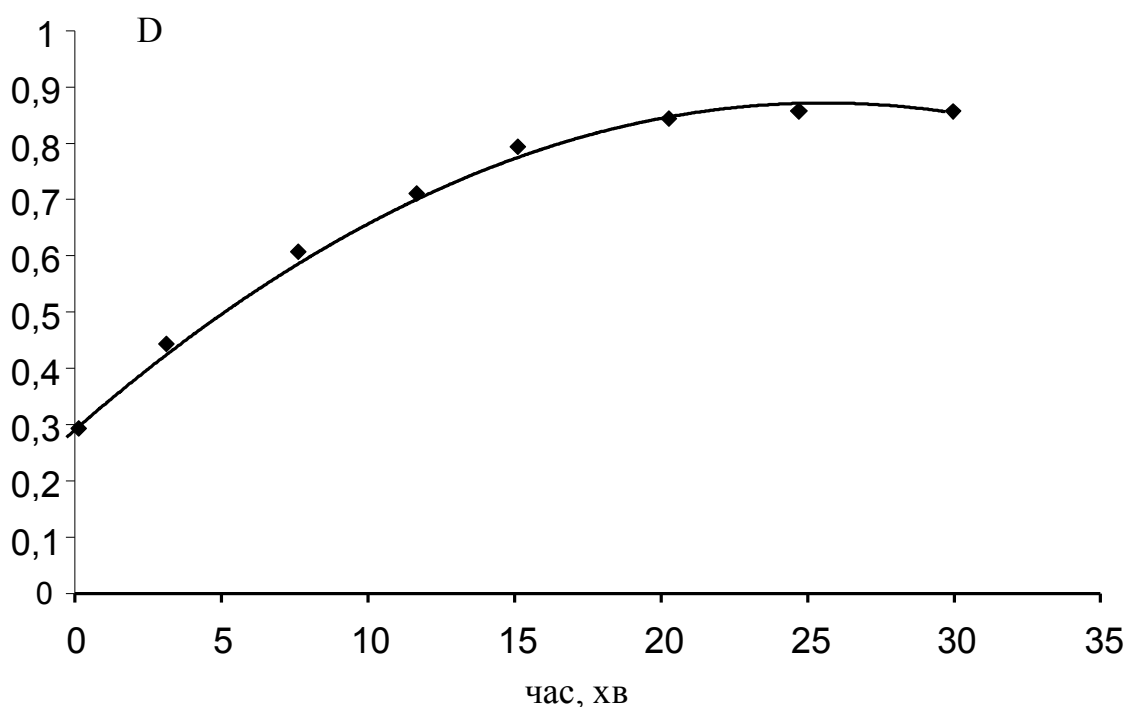


Рис. 3.8. Зміна оптичної густини в часі під час озвучування дріжджової дисперсії $C_{др} = 1,6$ г/л

Під час обробки дисперсії в часі змінюється і її значення рН, а саме, спостерігається збільшення рН середовища. Це очевидно свідчить про часткове руйнування клітин мікроорганізмів під час їх обробки ультразвуком.

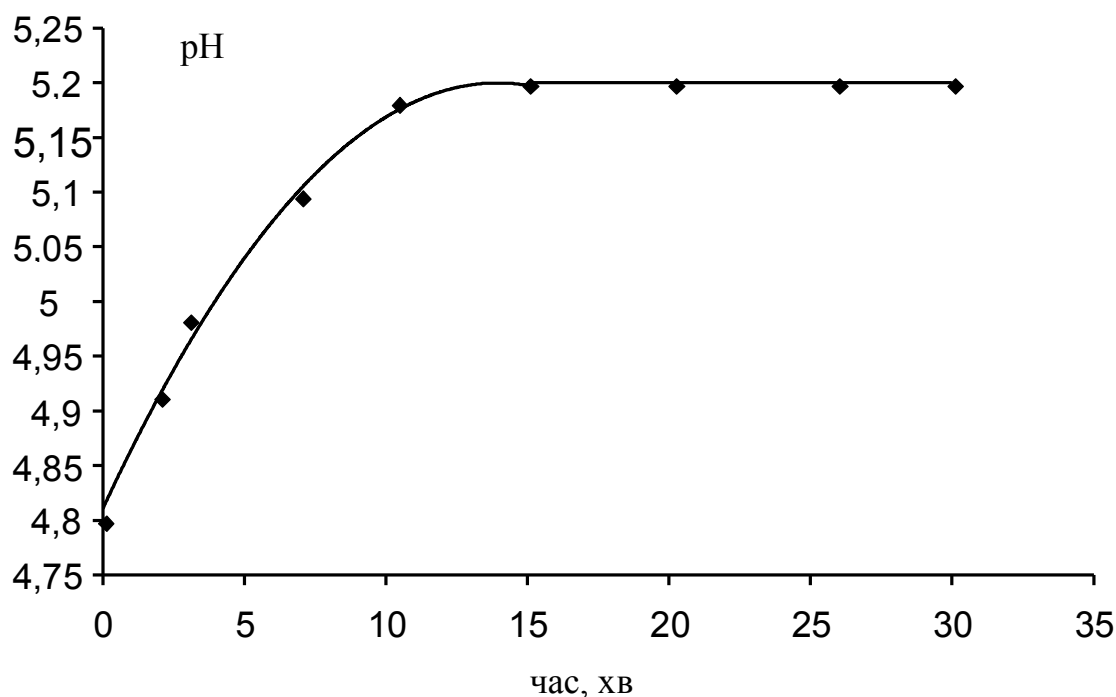


Рис. 3.9. Зміна рН дріжджової дисперсії в часі протягом озвучування $[C_{др}] = 1,6$ г/л

Дослідження зміни концентрації живих мікроорганізмів після диспергування сухих дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* протягом обробки показує, що їхня концентрація зростає за перших 30 хв. до максимуму, а потім різко зменшується у порівнянні з концентрацією необроблених клітин мікроорганізмів.

Як видно з рис. 3.10, під час обробки водної дисперсії дріжджів ультразвуком до 30 хв. відбувається збільшення числа колоній клітин, що можна пояснити диспергуванням ультразвуком колоній мікроорганізмів за рахунок руйнування гідрофобних зон між клітинами в колоніях і покращенням дифузії води і поживних речовин в клітину. Отже, за невеликої тривалості обробки ультразвуком руйнування клітин не відіграє важливої ролі, а практично вся енергія ультразвуку витрачається на дезагрегацію колоній і гнучкість оболонки клітин у воді.

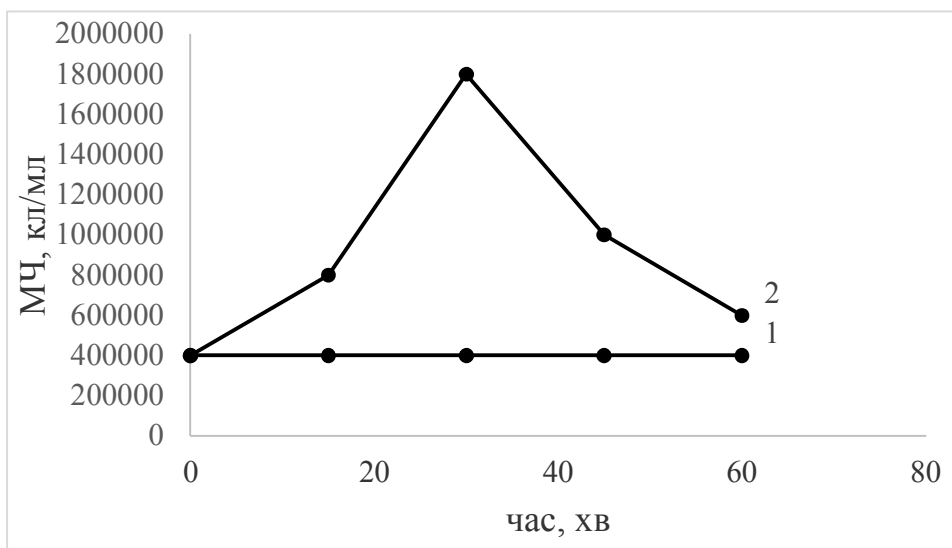
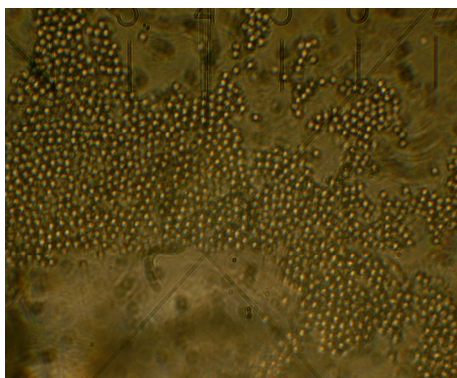


Рис. 3.10 Залежність числа живих *Saccharomyces cerevisiae* в одиниці об'єму дисперсії від часу з озвучуванням (2) і без нього (1). Початкова концентрація дріжджів 1,6 г/л.

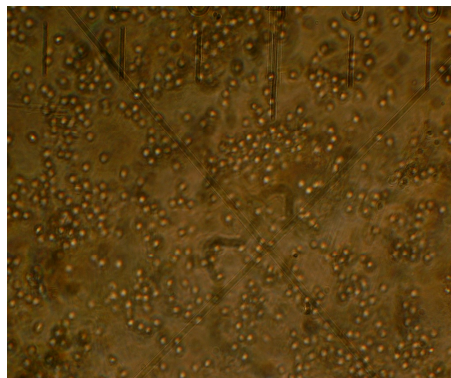
Кількість клітин в дисперсії, не обробленій ультразвуком, за 60 хвилин практично не змінюється, оскільки в колоніях є мало клітин, які знаходяться в зоні контакту з середовищем. Гідрофобні зони між клітинами перешкоджають проникненню в зону росту клітин води та поживних речовин. Під час короткотермінової обробки ультразвуком (до 30 хв), коли спостерігається руйнування колоній, а руйнування окремих клітин ще не відіграє значної ролі, спостерігається швидкий розвиток біомаси. За тривалої обробки дисперсій ультразвуком (більше 30 хв) спостерігається як руйнування колоній, так і загибель окремих клітин мікроорганізмів, при цьому швидкість зростання кількості клітин в часі значно знижується. Інактивацію мікроорганізмів перш за все пов'язано з фізичним та механічним ефектом ультразвуку. При колапсі кавітаційної бульбашки утворюється енергія, достатня для послаблення чи руйнування клітин. Хімічним ефектом кавітації в анаеробних умовах є формування радикалів H^{\bullet} і $\bullet OH$ які перш за все атакують білкові складові стінок клітин мікроорганізмів і

послаблюють її для дифузії складових середовища в клітину і розчинних компонентів назовні.

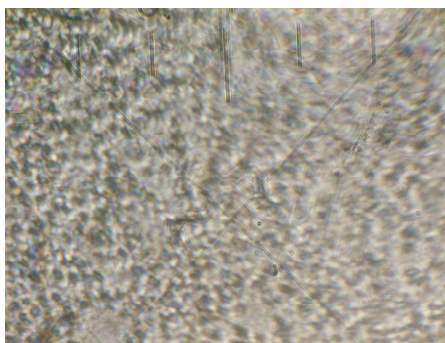
Мікрофотографії дисперсій мікроорганізмів показують, що дисперсія сухих *Saccharomyces cerevisiae* містила великі агломерати клітин (рис. 3.11а). Обробка з допомогою ультразвуку призводить до їхньої деструкції з утворенням окремих клітин та колоній невеликого розміру (рис. 3.11в). Середній розмір агломератів мікроорганізмів зменшується в часі і досягає мінімальної щільності до 30 хв. Надалі спостерігається інтенсивна деструкція мікроорганізмів з утворенням набряклих клітинних мембран та вивільненням плазми в оточуюче середовище (рис. 3.11с).



a)



b)



c)

Рис. 3.11. Мікрофотографії дисперсій *Saccharomyces cerevisiae* до озвучування (а) та після їхньої обробки ультразвуком протягом 30 (в) та 60 хв. (с).

Слід зазначити, що незначна частина клітин мікроорганізмів залишається живою за цих умов, очевидно, завдяки витраті енергії ультразвуку на деструкцію водорозчинних високомолекулярних складових вже зруйнованих клітин. Розділення суспензії мікроорганізмів і їх залишків після обробки методом центрифугування показало, що більша частина нерозчинних у воді мікроорганізмів та зруйнованих мембран випадає в осад. В цей же час концентрація водорозчинної частини клітин над осадом зростає.

3.4. Встановлення закономірностей розпаду клітинних агломератів в умовах кавітації.

Цитологічне дослідження суспензії дріжджів, оброблених з допомогою ультразвуку показало, що основні зміни спостерігались всередині клітини: механічна деформація та часткова деструкція ядра. Протягом нетривалої обробки дисперсій мікроорганізмів в умовах кавітації спостерігається структуризація вакуолі, на другому етапі обробки руйнувались стінки клітини і вимивався її вміст [84, 85, 86]. Розміри клітинних агломератів первинно можна оцінити седиментаційним аналізом. Як видно з рис. 3.12 та 3.13, висота осідання суспензії в часі змінюється лінійно. Тангенс кута нахилу прямих в координатах $h = f(t)$ кількісно характеризує швидкість осідання нерозчинних у воді клітин мікроорганізмів та зруйнованих мембран клітин, яку можна розрахувати за формулою:

$$w = (h_0 - h)/t \quad (3.6)$$

де w – швидкість осідання нерозчинних у воді клітин мікроорганізмів;

h – висота неосвітленого шару над дисперсією.

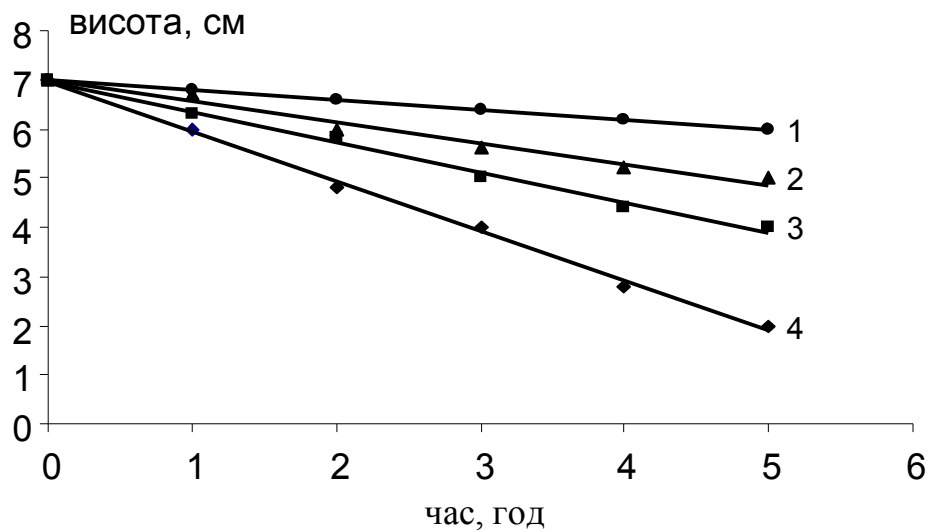


Рис. 3.12. Залежність висоти неосвітленого шару над дисперсією мікроорганізмів від часу для різної тривалості обробки ультразвуком дисперсії з концентрацією дріжджів 1,6 г/л: 1 – 30 хв.; 2 – 7 хв.; 3 – 2 хв.; 4 – без обробки ультразвуком

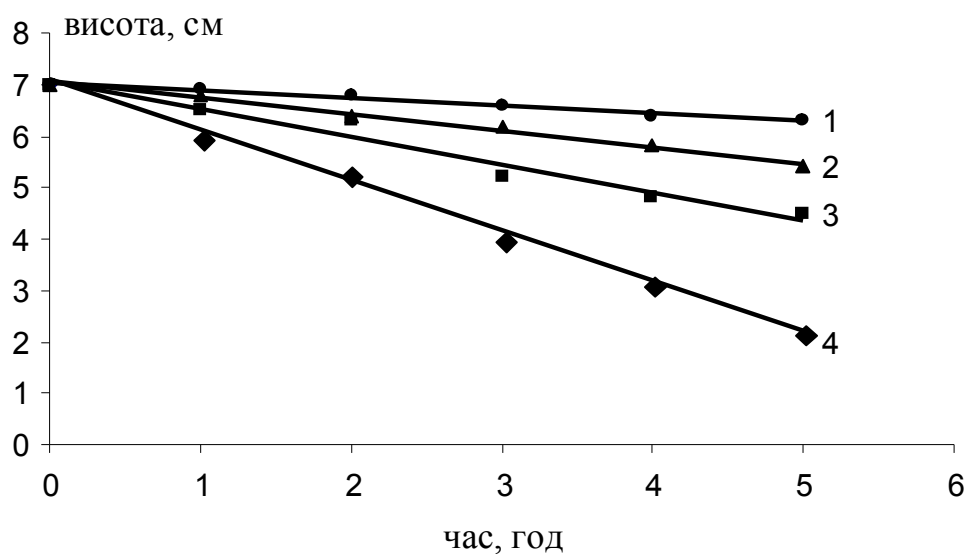


Рис. 3.13. Залежність висоти неосвітленого шару дисперсії мікроорганізмів від часу для різної тривалості обробки ультразвуком дисперсії з концентрацією дріжджів 8 г/л: 1 – 30 хв.; 2 – 7 хв.; 3 – 2 хв.; 4 – без обробки ультразвуком

Як видно з рис. 3.14, найвища швидкість осідання, а, отже, і найбільший розмір агломератів, спостерігались для проб дисперсій не оброблених ультразвуком. При обробці швидкість осідання зменшується закономірно із збільшенням її тривалості. Це свідчить про те, що агломерати дріжджових клітин при озвучуванні подрібнюються і частково набрякають, тому швидкість осідання дисперсій значно зменшується від 1 см/год. без обробки ультразвуком до 0,2 см/год. підчас обробки ультразвуком.

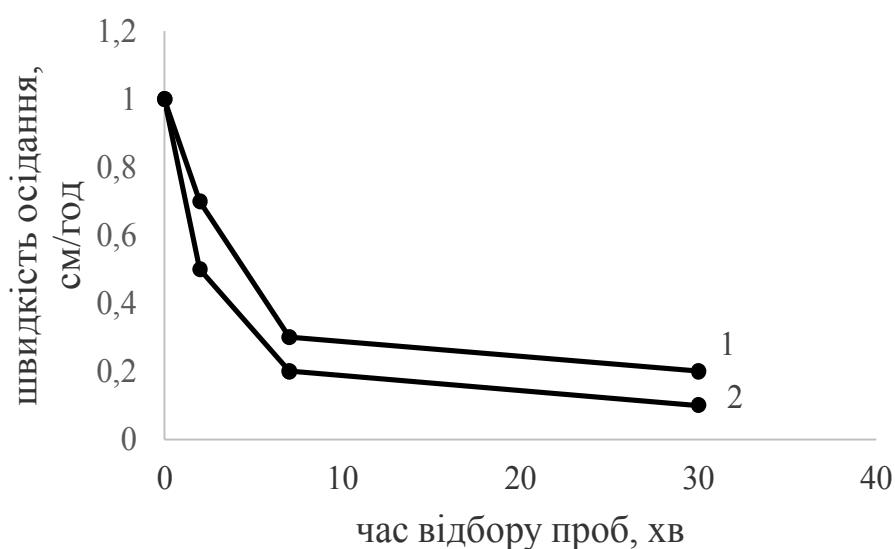


Рис. 3.14. Залежність швидкості осідання від тривалості обробки ультразвуком дисперсії з концентрацією дріжджів 8 г/л.

Зміна величини рН водних дисперсій мікроорганізмів підтверджує те, що під впливом кавітації відбувається руйнування стінок клітин та відбувається потрапляння їх вмісту в розчин (рис. 3.15). Збільшення рН під час озвучування також свідчить про набрякання клітин у воді та адсорбцію в них водорозчинних кислот.

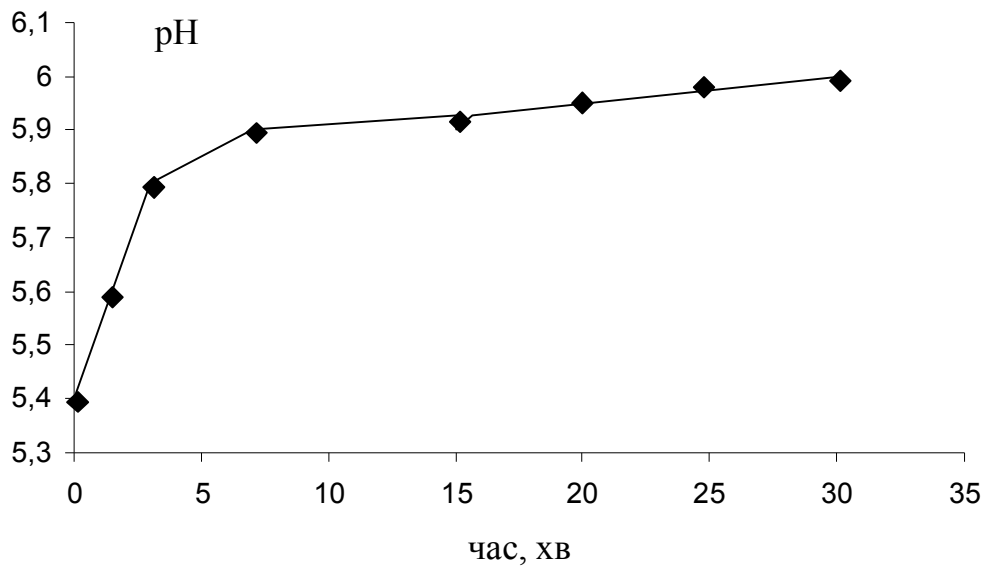


Рис. 3.15. Залежність рН від тривалості обробки ультразвуком дисперсії з концентрацією дріжджів 8 г/л.

Ця величина є різною для дисперсій, що оброблялися і не оброблялися ультразвуком, а також залежить від тривалості обробки в умовах кавітації.

Дане допущення підтверджується даними щодо зміни радіуса агрегатів колоній мікроорганізмів, встановленими з допомогою седиментаційного методу. З рис. 3.16 видно, що середній радіус клітинних агрегатів протягом 30 хв. озвучування зменшується незалежно від початкової концентрації дріжджових дисперсій.

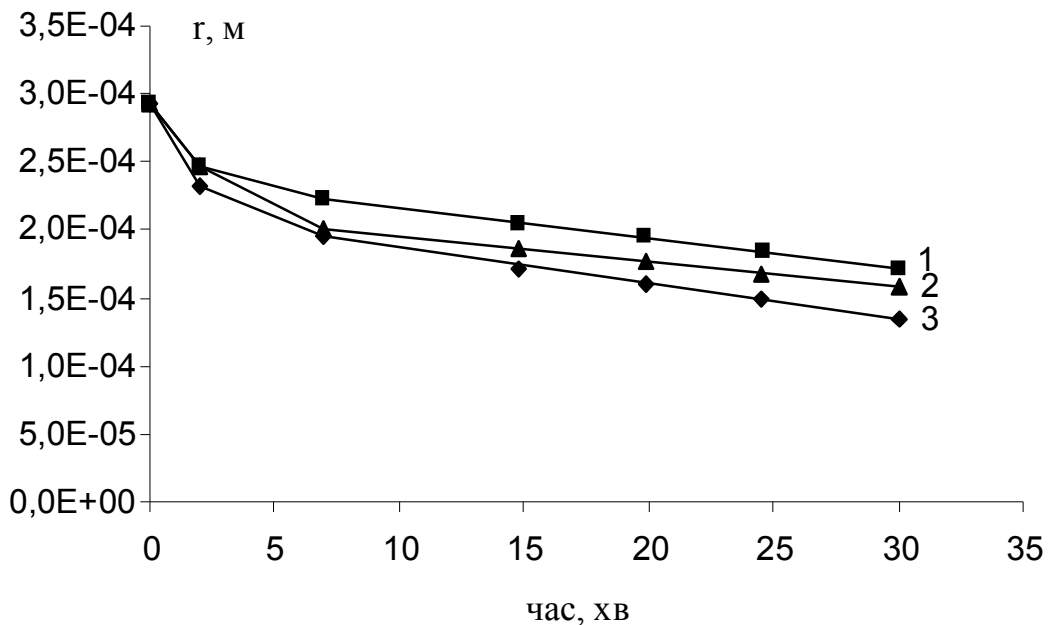


Рис. 3.16. Залежність радіусу колоній від тривалості озвучування для дисперсій з початковими концентраціями дріжджів 8 (1), 4 (2) і 1,6 г/л (3)

Отримані дані узгоджуються з результатами мікрофотографічних експериментів (рис. 3.11). Дисперсність системи, як величина обернена до радіусу частинки є близькою до лінійної функції від тривалості обробки дисперсії (рис. 3.17). Для подальших розрахунків приймали, що клітини мікроорганізмів утворюють сферичні агрегати.

Кількість агрегатів в системі розраховували за формулою:

$$N = \frac{c}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho} \quad (3.7)$$

де c – початкова концентрація дріжджів, г/л;

r – середній радіус колоній клітин дріжджів, м;

ρ – густина дріжджової дисперсії.

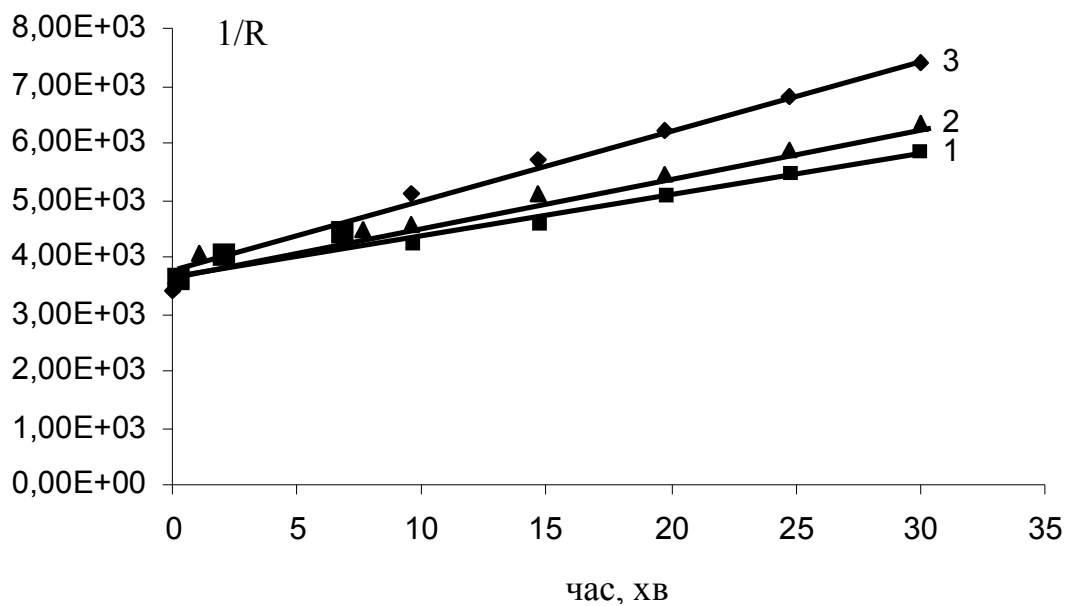


Рис. 3.17. Залежність радіусу клітинних агломератів від тривалості обробки ультразвуком дріжджових дисперсій з концентраціями 1,6 (1), 4 (2) і 8 (3) г/л

Швидкість збільшення кількості агломератів клітин дріжджів в одиниці об'єму системи протягом обробки в умовах кавітації збільшується із збільшенням початкової концентрації дріжджів в дисперсії (рис.3.18).

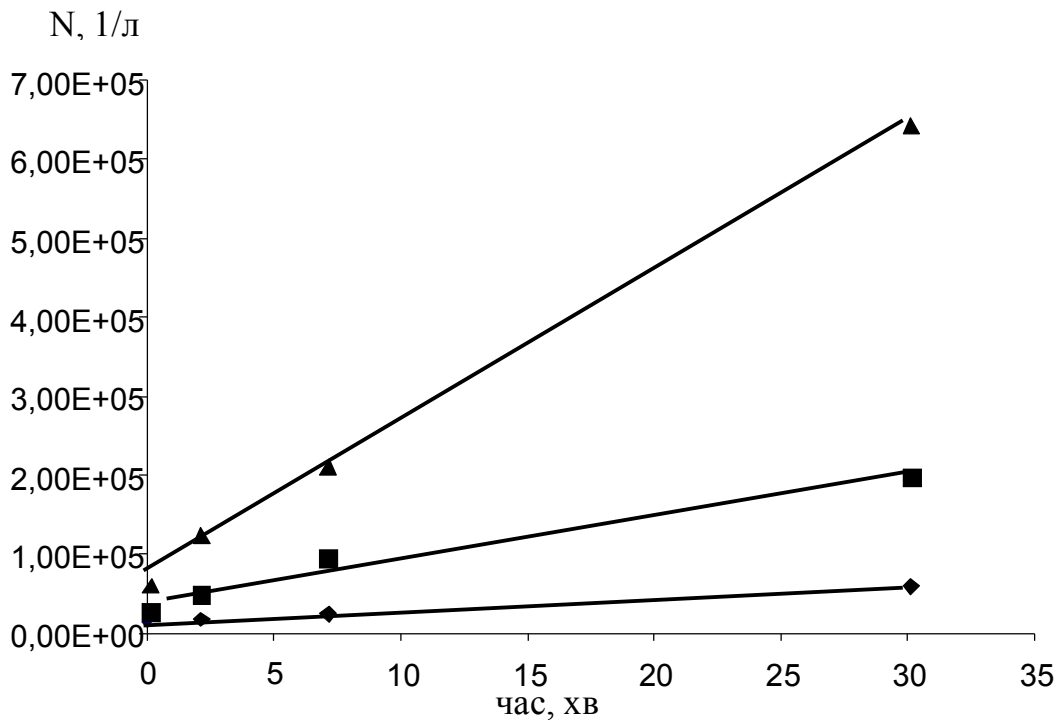


Рис. 3.18. Залежність числа колоній клітин мікроорганізмів від тривалості кавітаційної обробки дисперсії за початкової концентрації дріжджів 8 (1), 4 (2) і 1,6 г/л (3)

Як видно з рис. 3.19, кількість окремих клітин мікроорганізмів та агломератів меншого розміру в системі під час її обробки ультразвуком зростає лінійно в часі. Коефіцієнти кореляції прямих знаходяться в межах від 0,97 до 0,99, що вказує на їх лінійність. Це дозволяє за тангенсом кута нахилу прямих в координатах $N = f(t)$ розрахувати швидкість диспергування первинних колоній клітин дріжджів (табл. 3.2).

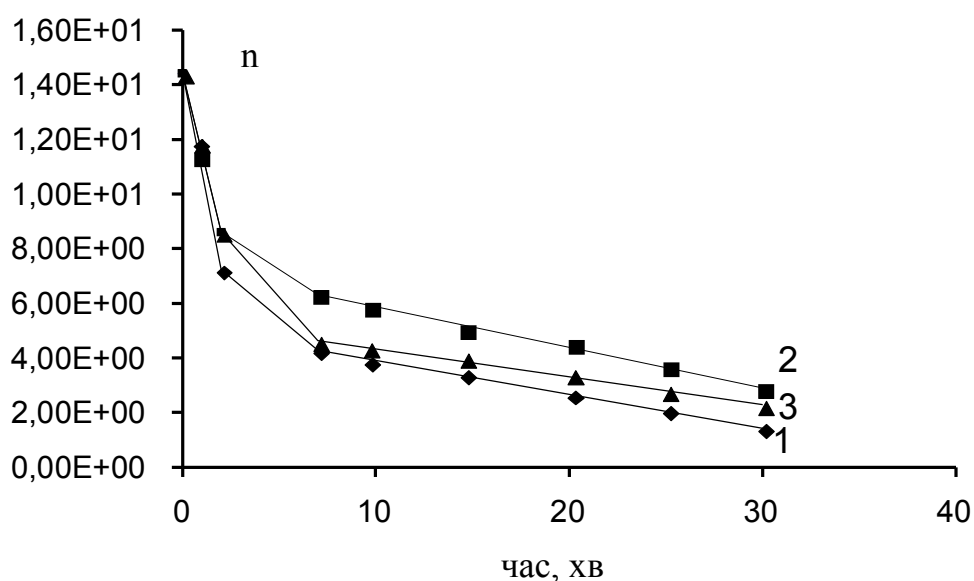


Рис.3.19. Зміна в часі кількості клітин в агрегаті під час обробки ультразвуком дисперсії з початковою концентрацією дріжджів 1,6 (1), 4 (2), 8 г/л (3).

Таблиця 3.2.

Залежність швидкості збільшення кількості колоній (w) і констант швидкості формування нової поверхні (k), від початкової концентрації дисперсії мікроорганізмів підчас ультразвукової обробки

Концентр. дисп., г/л	w , хв. $^{-1}$ л $^{-1}$	R^2	k	R^2
8	$(19,0 \pm 0,6) \cdot 10^3$	0,998	$(3,75 \pm 0,14) \cdot 10^{-2}$	0,994
4	$(5,5 \pm 0,2) \cdot 10^3$	0,972	$(1,72 \pm 0,18) \cdot 10^{-2}$	0,980
1,6	$(1,62 \pm 0,14) \cdot 10^3$	0,987	$(1,19 \pm 0,11) \cdot 10^{-2}$	0,985

За мікрофотографіями було розраховано розподіл відношення кількості агрегатів (рис. 3.20), які містять певну кількість частинок, від кількості клітин в агломераті. Для розрахунку використовували від 150 до 200 агломератів на мікрофотографіях.

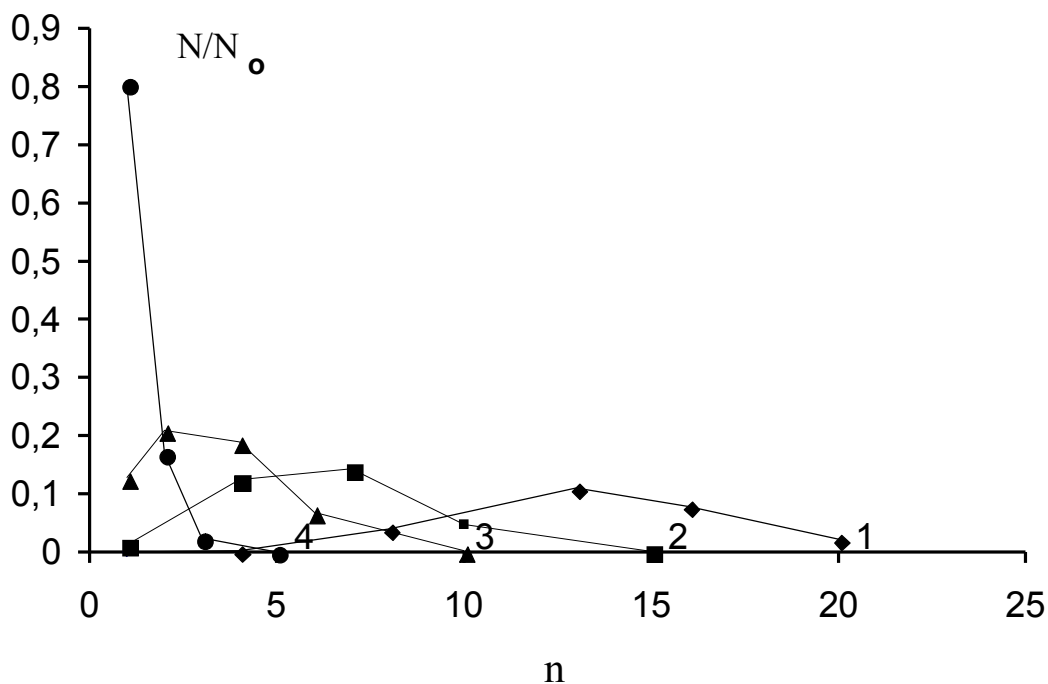


Рис.3.20. Залежність відносної кількості агломератів клітин в системі від кількості клітин в агломераті для дисперсії дріжджів при тривалості обробки ультразвуком 0 (1), 2 (2), 7 (3) та 30 хв (4).

Як видно з рисунка 3.20, із збільшенням тривалості обробки дисперсії ультразвуком кількість агломератів, які містять меншу кількість клітин в зростає, причому дисперсність системи, тобто ширина кривої, значно звужується.

Для створення моделі залежності кількості частинок від тривалості озвучування використовували розподіл Пуассона, оскільки він описує дискретність системи та залежність середньої кількості частинок від розподілу за кількістю частинок в агрегаті. Розподіл концентрації колоній від кількості первинних мікроорганізмів в них добре описується розподілом Пуассона [90]:

$$P(k,\lambda) = \exp(-\lambda)\lambda^k/k! \quad (i = 0, 1, 2\dots) \quad (3.8)$$

де $k = i - 1$,

i – число первинних клітин мікроорганізмів в окремій колонії,

$\lambda = n - 1$,

n – середнє число мікроорганізмів в колонії.

З рис. 3.21 видно, що з часом під впливом ультразвуку максимум розподілу зміщений в сторону зменшення кількості клітин в колонії, а сам розподіл помітно зменшується. Це, очевидно, пов'язано з тим, що на утворення нової поверхні необхідно витратити деяку енергію. Якщо УЗ вносить в систему постійну енергію, то поява нової поверхні буде пропорційною тривалості обробки.

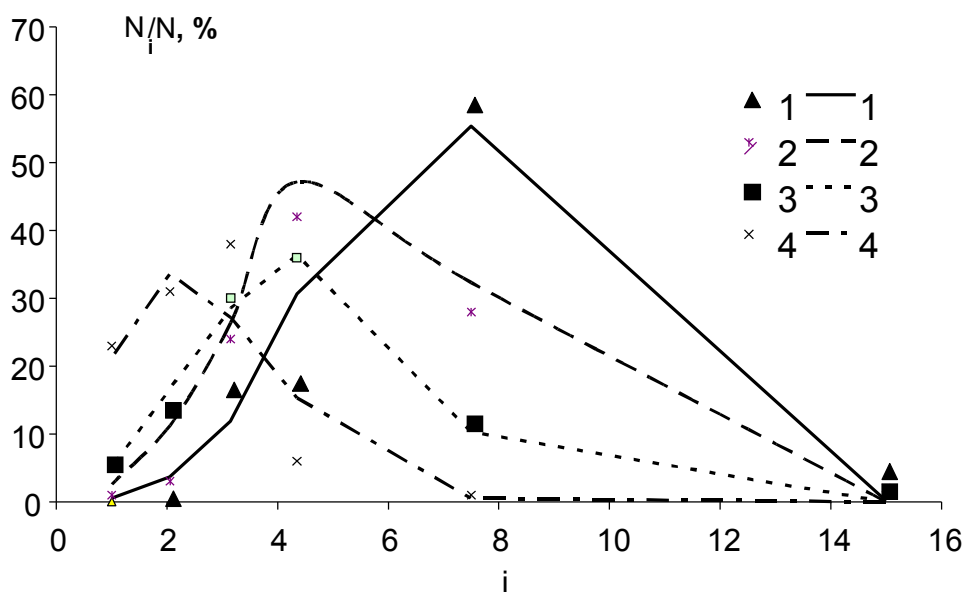


Рис. 3.21. Розподіл кількості колоній від кількості клітин в них. Точками позначені експериментальні дані після озвучування активного мулу протягом 0,5 (1), 1 (2), 3 (3) і 10 хв. (4), взяті з роботи [70]. Криві розраховані для розподілу Пуассона відповідно до рівняння (3.8)

Енергія кавітації витрачається на руйнування зв'язків між частинами в агломераті, тому в першому наближенні можна вважати, що зміна загальної поверхні частинок в умовах кавітації буде пропорційною загальній поверхні між частинками ($dS_{\text{заг. зв}}$):

$$dS_{\text{заг. зв}}/dt = -k \cdot S_{\text{заг. зв}} \quad (3.9)$$

де k – коефіцієнт, що враховує зміну загальної площі поверхні частинок, яка приймає участь в утворенні зв'язків між клітинами мікрорганізмів в агрегаті.

Загальна поверхня частинок, які беруть участь в утворенні агрегатів, пропорційна концентрації агрегатів в системі і, відповідно, поверхні, яка бере участь в зв'язках між частинками в одному агрегаті:

$$S_{\text{заг. зв.}} = N \cdot S_{\text{аг. зв.}} \quad (3.10)$$

Поверхня, яка бере участь у зв'язках між частинками в одному агрегаті, може бути описана рівнянням:

$$S_{\text{аг. св.}} = (n - 1)S_{\text{сег}} \quad (3.11)$$

де n – кількість одиничних частинок в агрегаті;

$S_{\text{сег}}$ – площа сегмента частинки, яка бере участь у зв'язках між частинами.

Середнє число частин в одному агрегаті дорівнює:

$$n = N_1 / N \quad (3.12)$$

де N_1 – концентрація одиничних частинок.

Враховуючи рівняння (3.10)-(3.11) одержимо вираз:

$$S_{\text{заг. зв.}} = N((N_1 / N) - 1)S_{\text{сег}} \quad (3.13)$$

Інтегруючи вираз (3.9) і підставляючи в нього вираз (3.13) одержимо вираз для зміни концентрації агрегатів в системі:

$$\ln[(N_1 - N) / (N_1 - N_{in})] = -kt \quad (3.14)$$

де $N_{i, \text{поч.}}$ – початкове число агрегатів в системі.

Як видно з рис. 3.22, експериментальні дані щодо руйнування колоній клітин мікроорганізмів під впливом ультразвуку добре описуються рівнянням (3.14). Коефіцієнти кореляції прямих і залежність констант швидкостей формування нової поверхні від початкової концентрації дріжджів наведені нижче (табл. 3.2). Для порівняння в таблиці наведені константи процесу диспергування мулу побутових відходів під дією ультразвуку, розраховані за даними роботи [90]. Порядок величин констант швидкостей як для дріжджів, так і для мулу приблизно однаковий, але величина цих значень буде залежати від в'язкості середовища,

тобто для дисперсії дріжджів в'язкість близька до в'язкості води, а для дисперсії мулу значно вища, з чим і пов'язана різниця констант.

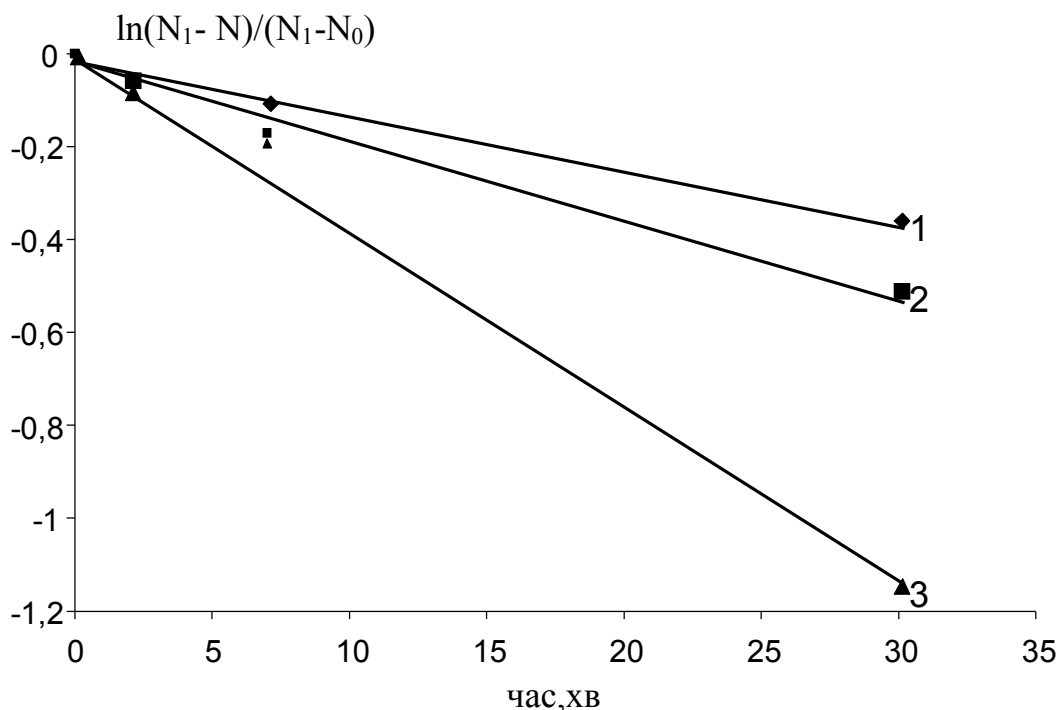


Рис. 3.22. Напівлогарифмічна анаморфоза залежності зміни концентрації колоній в системі від тривалості озвучування при початковій концентрації дріжджів 8 (1), 4 (2) і 1,6 г/л (3) в координатах рівняння (3.14)

Залежність константи швидкості процесу руйнування колоній від початкової концентрації агломератів в системі свідчить про те, що істинний порядок реакції за концентрацією агломератів в системі близький до першого. Тому для повного описання процесу ми прийняли, що підчас кавітації бульбашок в рідині агломерати руйнуються не тільки за рахунок їх розриву, а при зіткненні двох агломератів з утворенням чотирьох нових агломератів за рахунок перерозподілу енергії між ними.

Такий процес можна описати виразом:

$$W = dN/dt = k_{d1}N + k_{d2} \cdot N^2 \quad (3.15)$$

Швидкість зміни кількості агрегатів в системі розраховували з залежності кількості агрегатів в часі (рис. 3.23). Рівняння (3.15) можна трансформувати до лінійного виразу:

$$W/N = k_{d1} + k_{d2} \cdot N \quad (3.16)$$

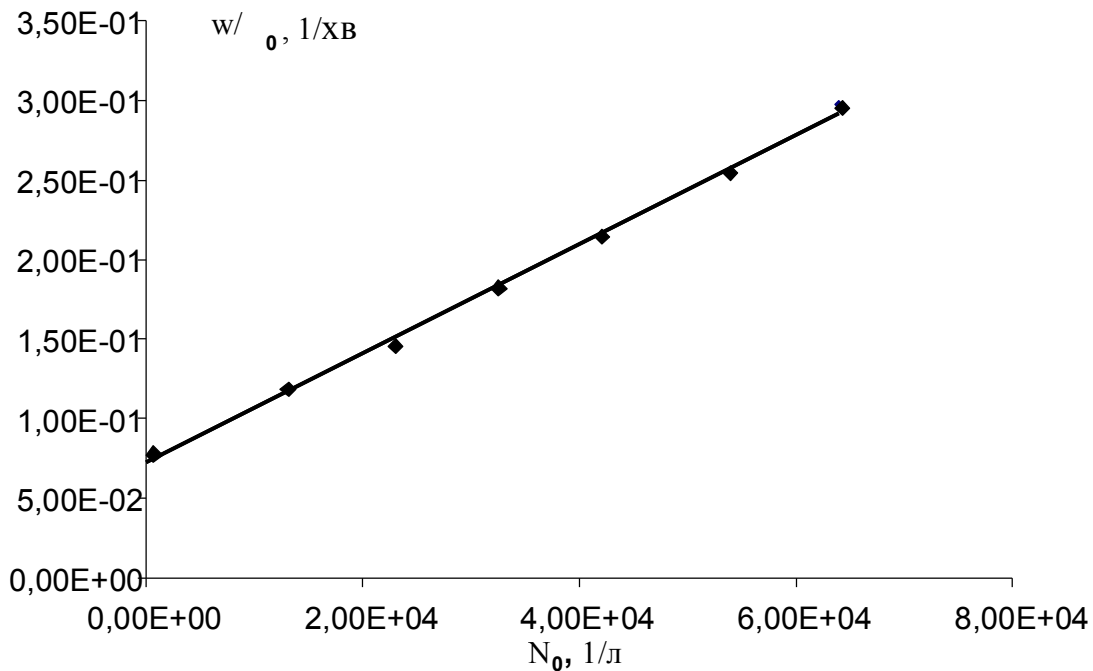


Рис. 3.23. Залежність швидкості зміни кількості колоній в системі від початкової концентрації клітин дріжджів в координатах рівняння (3.15)

Як видно з рис. 3.23, експериментальні дані добре описуються виразом (3.16). Коефіцієнт кореляції дорівнює 0,981, а константи дорівнюють $k_{d1} = (3,43 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$ л/мг·с і $k_{d2} = (7,279 \pm 0,18) \cdot 10^{-2}$ л/мг·с, що підтверджує наше припущення.

3.5. Визначення впливу кавітації на процес руйнування агрегатів клітин мікроорганізмів та утворення водорозчинних продуктів їх розпаду

Кінетику руйнування клітинних агрегатів і нагромадження одиничних клітин та агрегатів з малою кількістю клітин можна описати, враховуючи

припущення, що енергія ультразвуку витрачається на утворення нової поверхні контакту з середовищем, коли руйнується агломерат.

Об'єм клітинного агломерату можна розраховувати з отриманих раніше експериментальних даних за рівнянням:

$$V = 4\pi r^3/3 \quad (3.17)$$

де r – радіус агрегату, знайдений з допомогою седиментаційного аналізу.

З рис. 3.24 видно, що концентрація клітин дріжджів зростає практично лінійно в часі до 30 хв. Швидкість збільшення концентрації агломератів в часі при обробці системи ультразвуком зростає при зростанні початкової концентрації *Saccharomyces cerevisiae* в дисперсії.

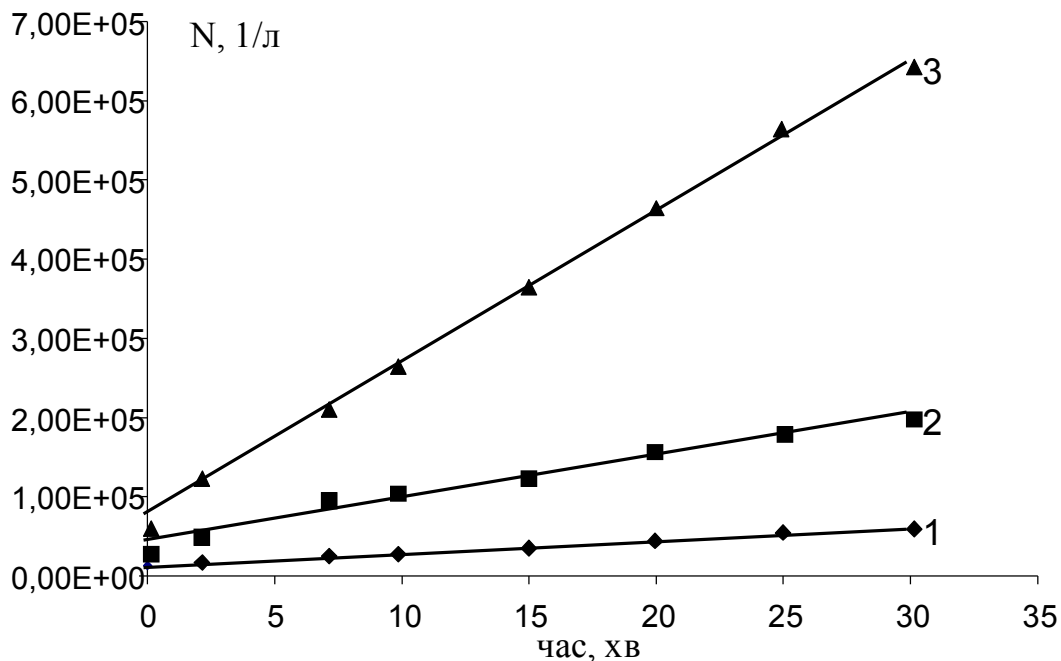


Рис. 3.24. Залежність числа агрегатів *Saccharomyces cerevisiae* в часі протягом обробки ультразвуком. Початкові концентрації дріжджів 1,6 (1) 4 (2) 8 (3) г/л.

Вважаємо, що виділення енергії ультразвуку є постійним в часі; швидкість формування нової поверхні зруйнованого агломерату є пропорційна до області поверхні, яка приймає участь у формуванні зв'язку між частинами в агломераті:

$$dS_n/dt = -kS_nN, \quad (3.19)$$

де k – константа швидкості процесу утворення нової поверхні; S_n – поверхня, яка приймає участь в утворенні зв'язку між частинами в агломераті в одиниці об'єму дисперсії.

Після інтегрування рівняння (3.19) одержимо:

$$\ln(S_n/S_{n0}) = -kt, \quad (3.20)$$

де S_{n0} – початкова поверхня, яка приймає участь у формуванні зв'язку між частинами в агломераті в одиниці об'єму початкової дисперсії, m^2 :

$$S_n = N_1 S_1 - N S_a, \quad (3.21)$$

де N_1 – загальна кількість мікроорганізмів в агрегаті або окремих клітин в одиниці об'єму системи 1/л; S_1 – площа поверхні однієї окремої клітини, m^2 ; S_a – зовнішня площа поверхні агломерату, m^2

$$S_a = 4\pi r^2 \quad (3.22)$$

Далі з рівнянь (3.19) – (3.21) можна отримати рівняння (3.23):

$$\ln(1 - 4\pi N r^2 / (N_1 S_1)) = \ln(1 - 4\pi N_0 r^2_0 / (N_1 S_1)) - kt \quad (3.23)$$

де N_0 і r_0 – початкова концентрація агрегатів в дисперсії та їхній радіус.

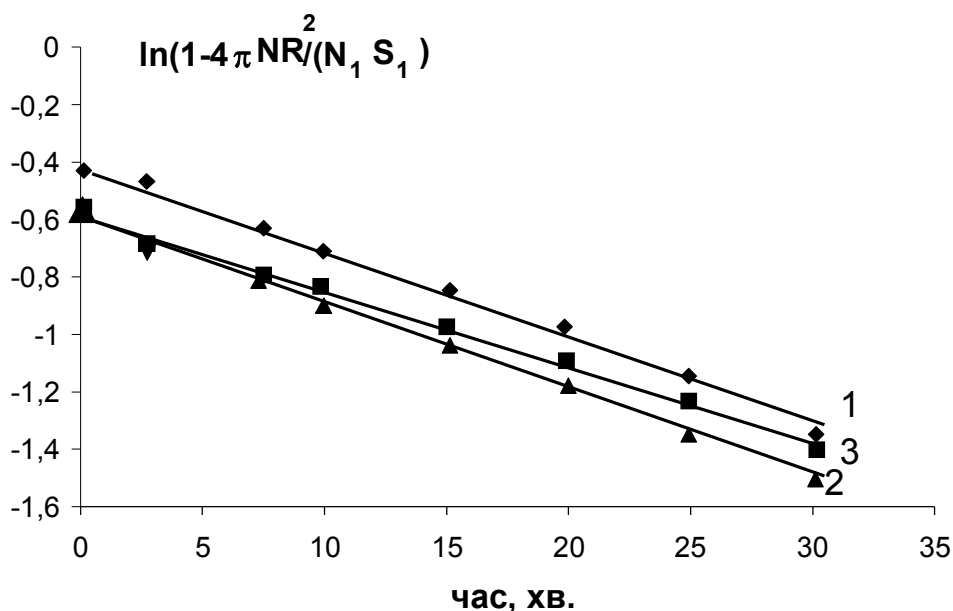


Рис. 3.25. Залежність числа агрегатів *Saccharomyces cerevisiae* в часі в координатах відповідно до рівняння (3.23). Початкова концентрація дріжджів 4(1), 1.6 (2) і 8 (3) г/л

Рівняння (3.21) показує, що зміну загальної площі поверхні агломерата в одиниці об'єму системи пов'язано як з початковою концентрацією колоній в системі, так і з кількістю мікроорганізмів в одній колонії. Збільшення загальної площі поверхні колоній в одиниці об'єму системи можна визначити за лінійною залежністю (3.21) графічним способом і розрахувати константи швидкості цього процесу.

Величини констант швидкості (табл. 3.3) для різних початкових концентрацій мікроорганізмів в дисперсії є близькими, що підтверджує адекватність наведених рівнянь експериментальним даним.

Таблиця 3.3

Коефіцієнти кореляції і константи швидкостей руйнування агломератів під час обробки ультразвуком

с, г/л	R ²	$\ln(1 - 4\pi N_0 R^2_0 / (N_1 S_1))$	k, с ⁻¹
8.0	0.988	0.47±0.05	0.029±0.002
4.0	0.961	0.63±0.07	0,030±0.004
1.6	0.987	0.60±0.05	0,026±0.004

За своїм значенням отримані константи (табл. 3.3) близькі до ефективних констант, наведених в табл. 3.2, що свідчить про їх вищу достовірність, ніж для ефективних констант, визначених за рівнянням (3.14).

Наведена вище модель дає можливість розрахувати залежність кількості агломератів мікроорганізмів в одиниці об'єму системи від тривалості обробки системи ультразвуком за рівнянням:

$$N = N_1 - (N_1 - N_{in})\exp(-kt) \quad (3.24)$$

Як видно з рис. 3.26, експериментальні дані щодо залежності кількості агломератів в одиниці об'єму системи добре описуються рівнянням (3.24),

причому теоретичні криві досягають максимуму приблизно через 60 хвилин після початку обробки системи ультразвуком. На жаль, через 30 хвилин після початку процесу починає протікати активне механічне руйнування клітин і саме тому досягти максимуму не вдається.

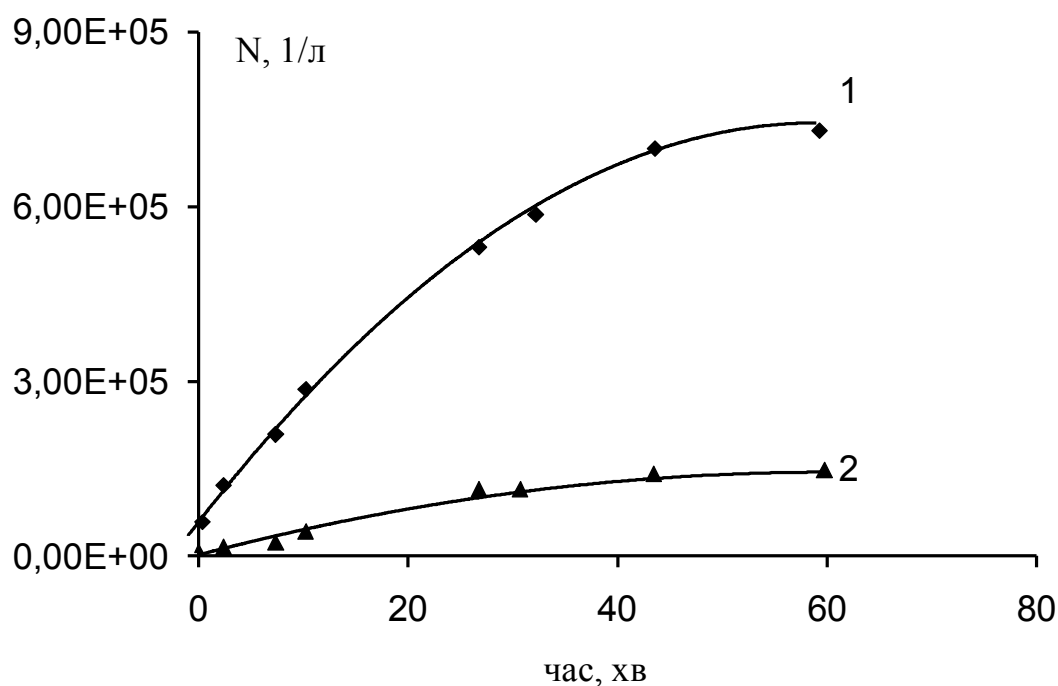


Рис. 3.26. Залежність кількості агломератів клітин дріжджів в одиниці об'єму системи при початковій концентрації дріжджів 8 (1) та 1,6 г/л. Експериментальні дані позначені точками, теоретичні криві побудовані за рівнянням (3.24)).

Рівняння (3.20) дозволяє розрахувати загальну площу поверхні клітин, яка приймає участь в утворенні агломератів. На рис. 3.27 показана залежність цієї величини від тривалості обробки дисперсії дріжджів ультразвуком. Як видно з рисунку 3.27, загальна площа поверхні клітин дріжджів, яка приймає участь в формуванні агломератів клітин, в одиниці об'єму системи зменшується протягом обробки системи ультразвуком практично до нуля за 60 хвилин. Теоретична

крива, одержана за рівнянням (3.20), добре збігається з отриманими експериментальними даними.

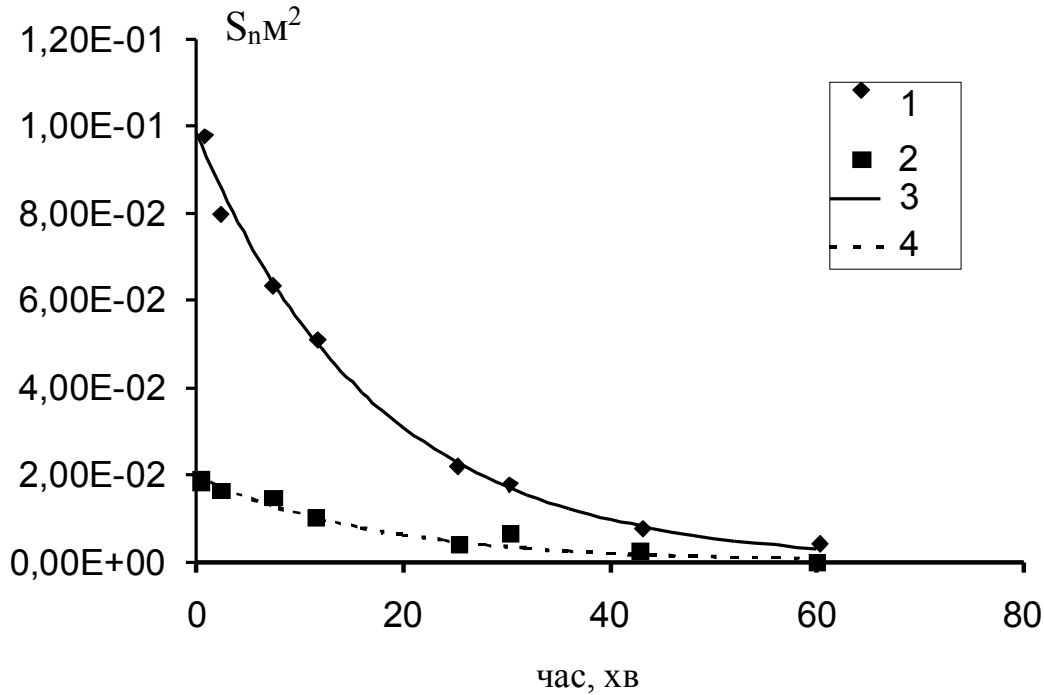


Рис.3. 27. Залежність загальної площі поверхні клітин дріжджів, яка приймає участь в формуванні агрегатів клітин, в одиниці об'єму системи за початкової концентрації дріжджів 8 (1,3) та 1,6 г/л (2,4). Експериментальні дані позначено точками (1,2), теоретичні дані (3,4) побудовано за рівнянням (3.20).

Отримані експериментальні дані дозволяють розрахувати середню площу поверхні клітини, яка утворює зв'язки з сусідніми клітинами в агломераті за рівнянням:

$$S_{n1} = S_n/N \quad (3.25)$$

На рис. 3.28 представлено дані щодо зміни площі поверхні клітини в агломераті, яка приймає участь в його утворенні, отримані за рівнянням (3.25).

З рис. 3.28. видно, що незалежно від початкової концентрації дріжджів в системі зміна середньої площі поверхні, яка зв'язує клітину в агломерат зменшується з однаковою швидкістю при обробці системи ультразвуком і після 60 хвилин обробки практично досягає нуля.

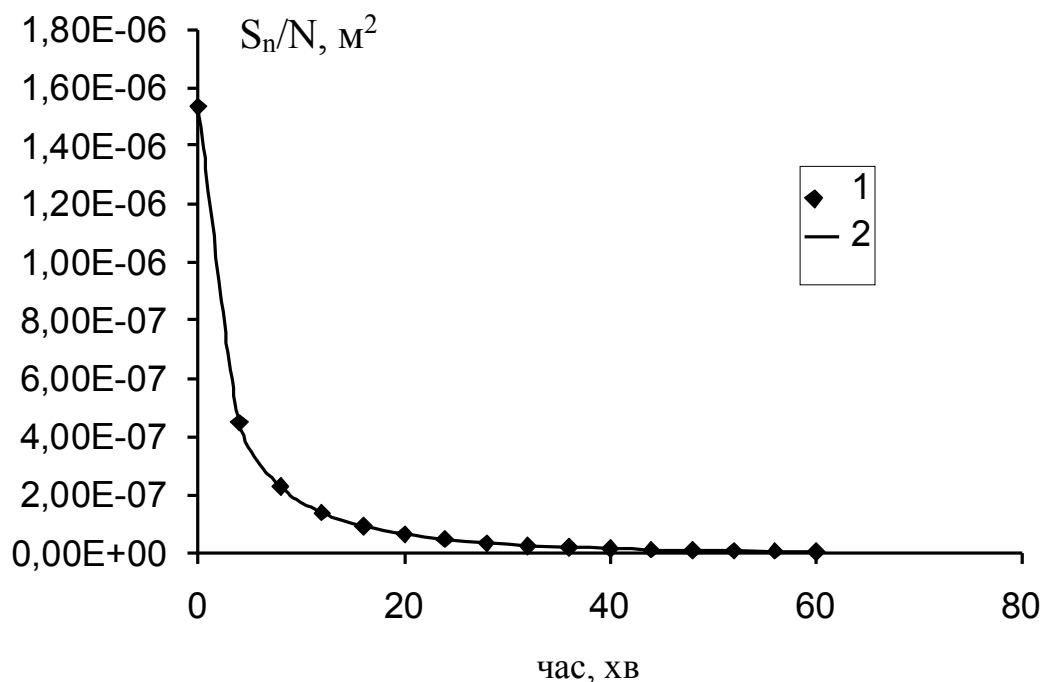


Рис. 3.28. Залежність середньої площі поверхні клітини дріжджів, яка приймає участь в формуванні агломератів клітин в одиниці об'єму системи при початковій концентрації дріжджів 8 (1) та 1,6 г/л (2).

3.6. Висновки до 3 розділу

Підсумовуючи наведені дані, можна стверджувати, що:

- ХСК системи, що містить мікроорганізми, прямо пропорційно кількості мікроорганізмів, однак в реально досліджуваних об'єктах природних водойм внеском біологічного забруднення у загальне ХСК води можна знехтувати;
- руйнування клітин призводить до виділення в водне середовище водорозчинних органічних речовин, які стабілізують дисперсію мікроорганізмів.

Зниження оптичної густини в часі може бути пов'язано як з загибеллю мікроорганізмів під час зберігання, так і стабілізацією їх у водній дисперсії за рахунок органічних речовин, що присутні у початковій дисперсії дріжджів, або виділяються під час загибелі мікроорганізмів;

— під дією ультразвуку на першому етапі відбувається руйнування агломератів мікроорганізмів з утворенням окремих клітин та агрегатів з двох, трьох клітин за великих початкових концентрацій дріжджів. Зміна концентрації агломератів в системі в часі на першому етапі ультразвукової обробки описується лінійною залежністю;

— запропоновано кінетичну модель описує, яка отримані експериментальні дані і враховує руйнування агломератів клітин з утворенням агломератів менших розмірів і окремих клітин за рахунок витрати енергії ультразвуку на зменшення площі поверхні, що зв'язує клітини в агломерат. Дана модель дає можливість розрахувати залежність кількості агломератів мікроорганізмів в одиниці об'єму системи від тривалості обробки системи ультразвуком

Результати, які наведено в розділі 3, опубліковано в роботах [10, 91-98].

РОЗДІЛ 4

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВСТАНОВЛЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ОКИСНЕННЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ТА МІКРООРГАНІЗМІВ У ВОДНИХ ДИСПЕРСІЯХ ПІД ДІЄЮ УЛЬТРАЗВУКУ

В розділі 3 показано, що на першому етапі обробки дисперсії мікроорганізмів ультразвуком в водному середовищі протікає інтенсивна деструкція колоній мікроорганізмів з утворенням окремих клітин мікроорганізмів або колоній, що містять дві чи три клітини. При цьому механічне руйнування клітин під дією акустичної кавітації та процеси радикального окиснення органічних речовин, які містяться в клітинах, відіграють другорядну роль. Механічне руйнування клітин мікроорганізмів призводить до збільшення концентрації водорозчинних органічних речовин в середовищі, яка приблизно пропорційна кількості зруйнованих клітин мікроорганізмів в одиниці об'єму системи.

На другому етапі досліджень ми вивчали швидкість окиснення водорозчинних органічних речовин та мікроорганізмів у водному середовищі та закономірності перебігу цих процесів у взаємозв'язку з швидкістю механічного руйнування клітин мікроорганізмів під дією ультразвуку.

З результатів, поданих на рис. 4.1 – 4.3 та табл. 4.1 видно, що в ультразвуковому полі окиснення органічної складової клітин мікроорганізмів відбувається швидше, ніж без ультразвуку.

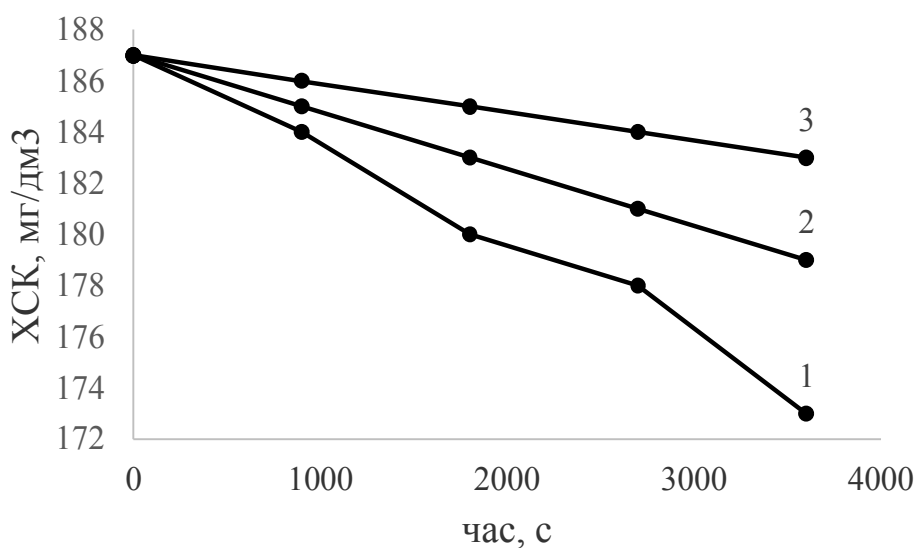


Рис. 4.1. Залежність ХСК від часу для дисперсії дріжджів з концентрацією мікроорганізмів 1,6 г/л при $T = 298$ К і $p = 1 \cdot 10^5$ Па та за різних умов експерименту: 1 – U_3+O_2 , 2 – U_3 , 3 – O_2

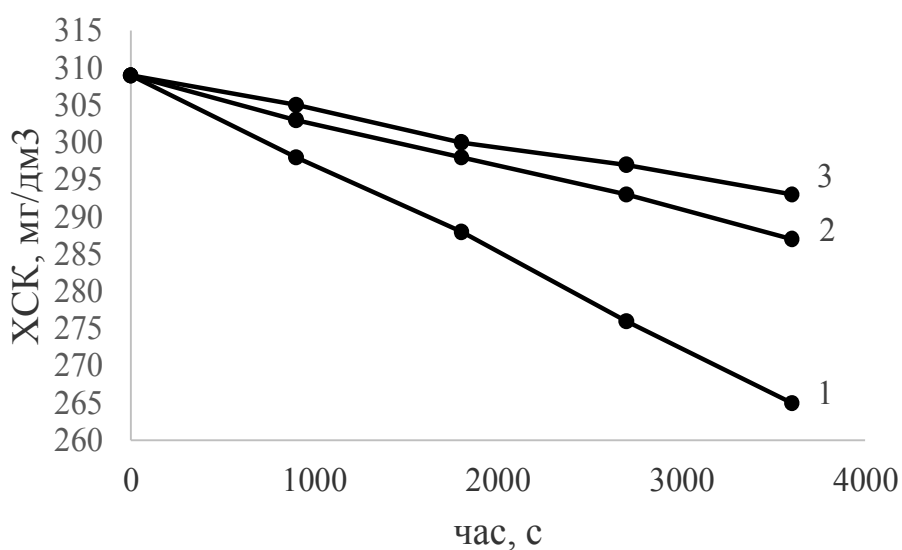


Рис. 4.2. Залежність ХСК від часу для дисперсії дріжджів з концентрацією мікроорганізмів 8 г/л при $T = 298$ К і $p = 1 \cdot 10^5$ Па та за різних умов експерименту: 1 – U_3+O_2 , 2 – U_3 , 3 – O_2

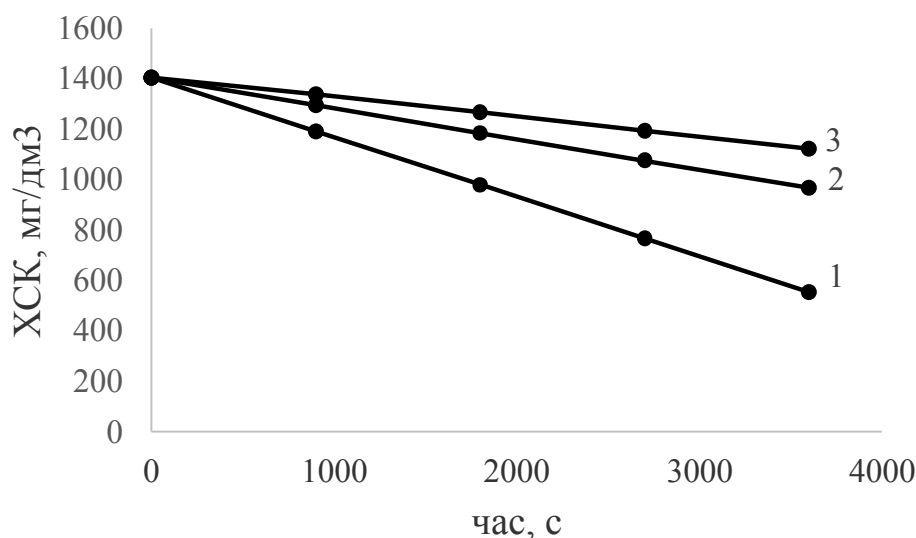


Рис. 4.3. Залежність ХСК від часу для дисперсії дріжджів з концентрацією мікроорганізмів 40 г/л при $T = 298 \text{ K}$ і $p = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$ та за різних умов експерименту: 1 – U_3+O_2 , 2 – U_3 , 3 – O_2

Ступінь перетворення органічних речовин у воді (E,%) обчислювали за формулою:

$$E\% = [(XSK_0 - XSK)/XSK_0] \cdot 100\%, \quad (4.1)$$

де XSK_0 – початкове хімічне споживання кисню досліджуваного зразка, мг/дм³,
 XSK - хімічне споживання кисню досліджуваного зразка за певний час окиснення, мг/дм³.

З одержаних нами експериментальних даних видно, що в ультразвуковому полі значне зменшення хімічного споживання кисню (ХСК) спостерігається вже через 1 год. озвучення для всіх концентрацій (рис. 4.1 – 4.3).

На зміну значення ХСК дисперсії впливають процеси, які відбуваються у суспензії під час руйнування клітин і окиснення їх складових. Під час руйнування клітинних агрегатів зовнішні клітинні матеріали з поверхні флокул потрапляють у розчин: це клітинні полімерні сполуки, які містять полісахариди, протеїни [99-102]. Далі відбувається руйнування та лізис клітин, стінки фрагментуються, в розчин потрапляють макромолекулярні водорозчинні сполуки,

які під впливом УЗ розкладаються до низькомолекулярних органічних продуктів (зокрема сахаридів, амінокислот, жирних кислот). Окиснення цих фрагментів, як правило, веде до утворення карбоксильних груп, а в кінцевому варіанті – до CO_2 . З цим пов'язано зміну значення рН: початкове значення – 5,3, після обробки ультразвуком протягом 1 год. – 4,3. Дезінтеграція і лізис клітин відбуваються протягом всього часу озвучення. Внутрішні мікромеханічні сили руйнують клітинну структуру та руйнуються функціональні компоненти із зменшенням молекулярної маси та утворенням водорозчинних органічних речовин. Під час обробки утворюються продукти руйнування цитологічних органел і плазмової мембрани. В присутності кисню ці компоненти клітин інтенсивно окиснюються з утворенням стабільних органічних сполук, як правило, кислот.

Як видно з табл. 4.1, під час озвучення протягом години в атмосфері кисню ступінь окиснення органічної складової становить 61% за концентрації дріжджів 40 г/дм^3 . З одержаних результатів дослідження впливу ультразвуку на зменшення значення ХСК нами встановлено, що із збільшенням концентрації дріжджів в системі ступінь перетворення мікроорганізмів у водорозчинні речовини та окиснення останніх зростає. Низький ступінь руйнування мікроорганізмів у воді під дією тільки кисню (5%) пов'язано з тим, що клітини дріжджів є аеробними мікроорганізмами і при подаванні кисню спостерігається їх розмноження та часткове нагромадження. При безперервному барботуванні кисню загальна біомаса зростає, поки клітини мають поживні речовини у воді, а коли всі необхідні складові для забезпечення існування мікроорганізмів розклались до CO_2 і H_2O , тоді кількість клітин зменшується і відбувається зниження показника хімічного споживання кисню.

Таблиця 4.1.

Ефективність зменшення ХСК та константи швидкостей окиснення органічних забруднень води модельних сумішей за $T=298\text{K}$, $p=1 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $U3=22\text{кГц}$ та різних умов експериментів: 1 – O_2 ; 2 – $U3$; 3- $U3+O_2$

Концент- рація дріжджів, г/л	O_2		$U3$		$U3+O_2$	
	$k, \text{ л}/(\text{мг}\cdot\text{с})$	$E, \%$	$k, \text{ л}/(\text{мг}\cdot\text{с})$	$E, \%$	$k, \text{ л}/(\text{мг}\cdot\text{с})$	$E, \%$
1,6	$(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$	2	$(6,6 \pm 0,16) \cdot 10^{-8}$	4	$(1,12 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$	7
8	$(3,94 \pm 0,08) \cdot 10^{-8}$	5	$(6,76 \pm 0,07) \cdot 10^{-8}$	7	$(1,44 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$	14
40	$(4,73 \pm 0,06) \cdot 10^{-8}$	20	$(8,36 \pm 0,06) \cdot 10^{-8}$	31	$(1,65 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$	61

Зменшення мікробного числа в процесі обробки ультразвуком показує, що клітини мікроорганізмів руйнуються за рівнянням, близьким до першого порядку (рис. 4.4).

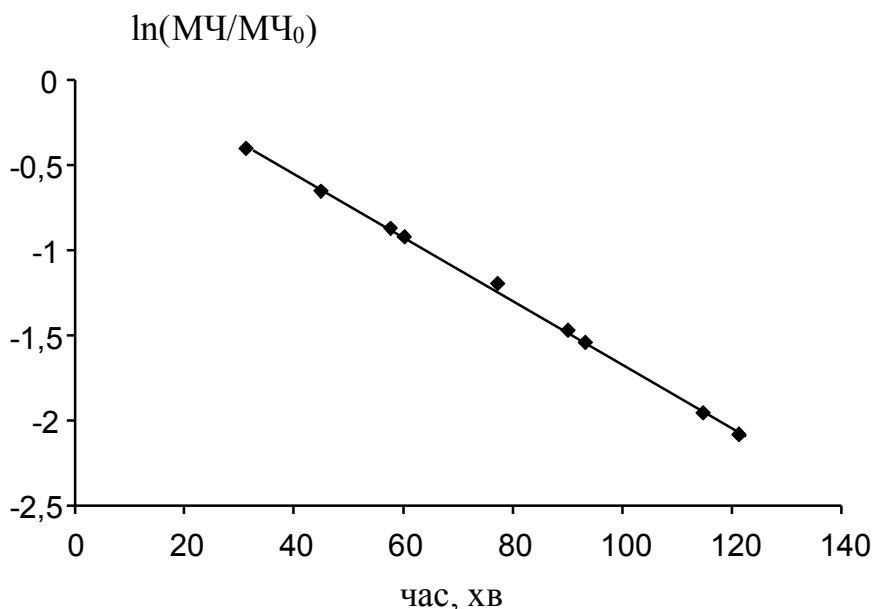


Рис. 4.4. Напівлогарифмічна залежність МЧ від часу озвучування для модельної суміші при зміні концентрації дріжджів [1,6 - 8 г/л].

Тобто гетерогенність середовища зменшується і концентрація органічних речовин у водному середовищі зростає приблизно за законом першого порядку,

якщо не враховувати зміни кількості колоній мікроорганізмів на першому етапі впродовж 5-10 хв, та утворення стабільних до деструкції складових мікроорганізмів (частинки білкових та полісахаридних високомолекулярних сполук мембран мікроорганізмів). Отже, концентрація водорозчинних органічних сполук у середовищі не є сталою, а значно зростає за рахунок руйнування мікроорганізмів і дещо зменшується за рахунок окиснення водорозчинних речовин, присутніх на початку процесу обробки системи ультразвуком.

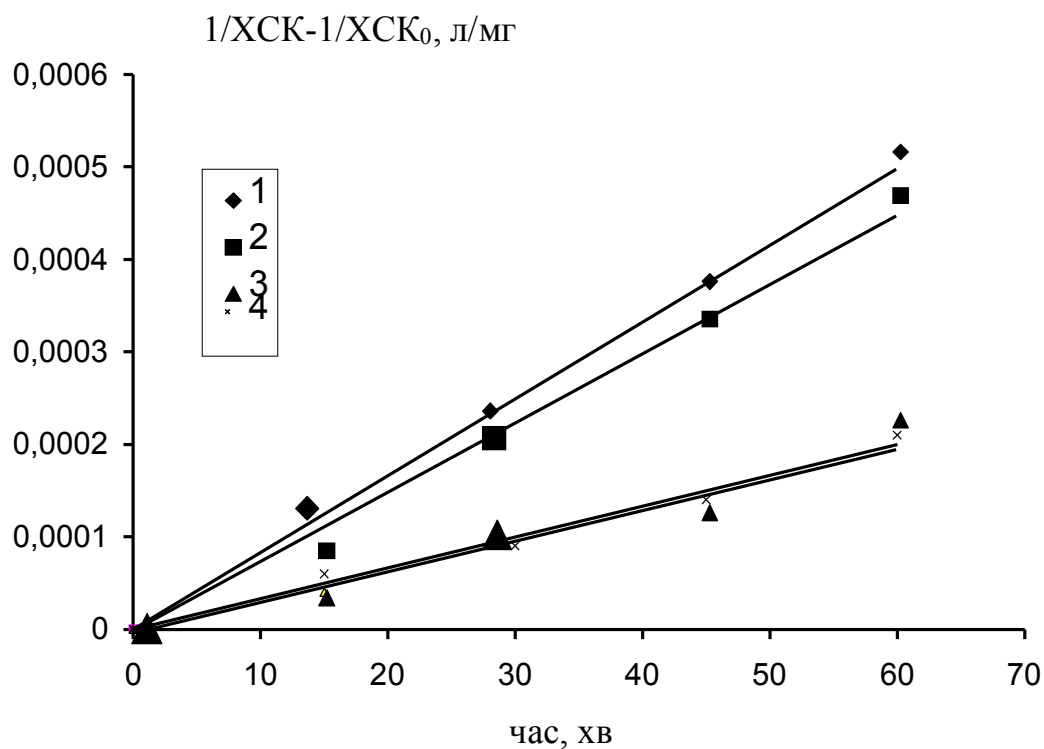


Рис. 4.5. Залежність ХСК дисперсії *Saccharomyces cerevisiae* в часі в координатах процесу другого порядку при барботуванні кисню (1, 2) та в присутності повітря (3, 4). Початкова концентрація 1.6 (1, 3) і 8 г/дм³ (2, 4)

Дезагрегація колоній мікроорганізмів призводить до збільшення гетерогенної поверхні протягом 5-10 хв., а далі мембрани мікроорганізмів руйнуються з виділенням водорозчинних органічних речовин, які окислюються в гомогенному середовищі. Механізм процесу окиснення такого середовища може пов'язуватись із зміною функціонального складу гомогенної фази, тобто із збільшенням концентрації речовин, швидкість окиснення яких значно вища. Кінетику окиснення водорозчинних залишків дріжджових клітин також можна описати рівнянням, близьким до другого порядку на першій стадії окиснення.

Кількість живих клітин після озвучування можна оцінити із співвідношення:

$$N = N_0 \cdot \exp(-k_i t); \quad (4.2)$$

де N – кількість живих клітин після озвучування;

N_0 – початкова кількість клітин;

k_i – ефективна константа швидкості інактивації;

t – тривалість обробки.

Розраховані константи швидкості окиснення дріжджів у водній дисперсії за рівнянням другого порядку є ефективними, про що свідчить лінійна залежність констант швидкості від концентрації дріжджів (рис. 4.6). Це можна пояснити тим фактом, що процес окиснення відбувається не тільки на поверхні мікроорганізмів, але і в середині клітин. Останній процес обмежений дифузією окисника через мембрану клітин і під час зростання загальної площі мембран швидкість окиснення органічних речовин в клітинах також збільшується.

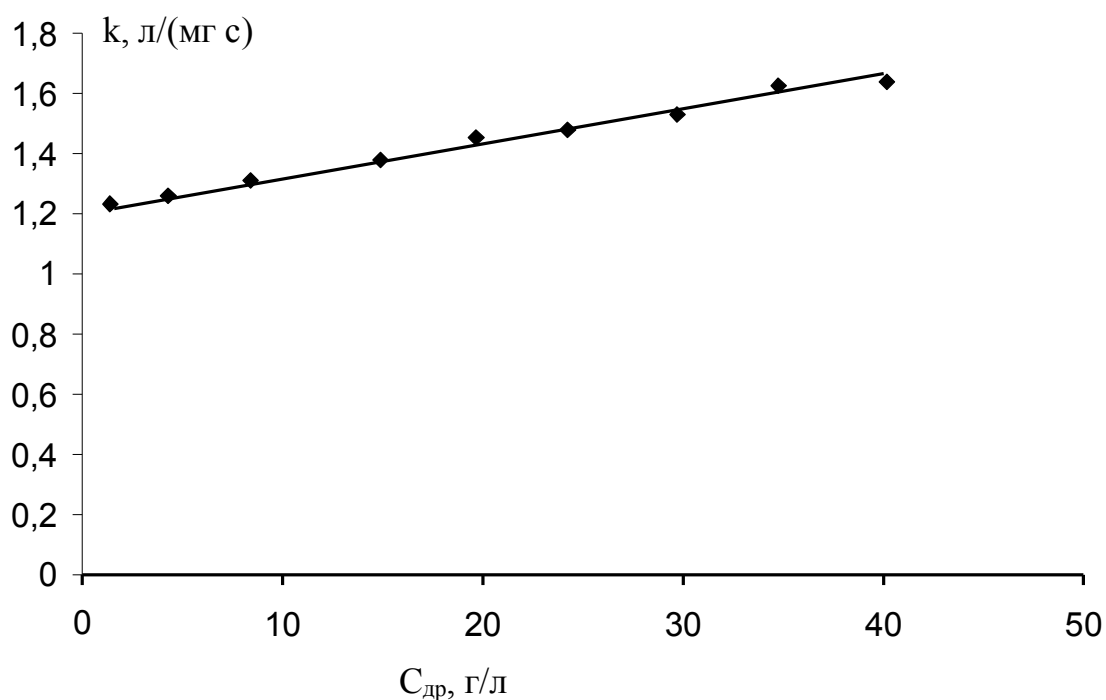


Рис. 4.6. Залежність ефективної константи швидкості процесу окиснення дріжджів від їх концентрації у воді під час озвучування в присутності кисню

Разом з тим, як видно з рис.4.7, в умовах кавітації залежність константи швидкості окиснення клітин дріжджів від їх концентрації в логарифмічних координатах описується прямою. Це свідчить про те, що вплив початкової концентрації дріжджів є незначним і їх окиснення в водній дисперсії під дією ультразвуку протікає за реакцією близькою до другого порядку, як було запропоновано раніше (рис. 4.5).

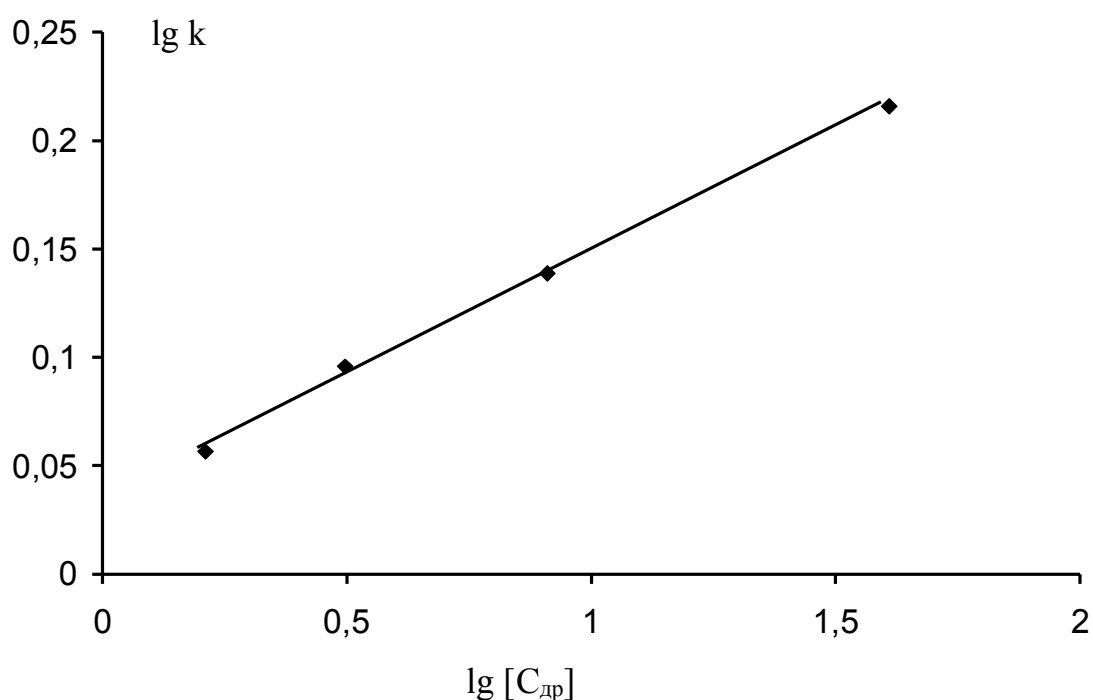


Рис. 4.7. Залежність константи швидкості окиснення дріжджів в водній дисперсії від концентрації дріжджів в логарифмічних координатах.

4.1. Вплив співвідношення концентрацій водорозчинних органічних сполук і мікроорганізмів у воді на зміну величини ХСК при окисненні під впливом кавітації.

Реакції співокиснення відіграють суттєву роль в мікробіологічному окисненні. Особливості ланцюгового співокиснення сумішей декількох речовин (в даному випадку – органічне забруднення води, біологічне забруднення води та водорозчинні продукти руйнування мікроорганізмів) визначаються наявністю різних пероксирадикалів, які утворюються з молекул кожного з компонентів і мають різну реакційну здатність. У випадку, коли ініціювання окиснення відбувається в сполуках з різною енергією С-Н зв'язків за реакцією (4.2) можна очікувати, що в процесі ініціювання ланцюгового радикального процесу будуть брати участь в основному сполуки, що мають рухливий водень, які містяться в мікроорганізмах в достатньо великих кількостях. Молекули аліфатичних

амінокислот в білках, цукри та ліпіди в даному випадку окиснюються в основному в ланцюговому процесі. Необхідно зазначити, що клітини містять ферменти, такі як каталаза та антиоксиданти, які сприяють розпаду пероксидів за нерадикальним механізмом і значно гальмують радикальні процеси. За недостатньої кількості кисню в середовищі кінцеві чи найстійкіші до окиснення продукти містять карбоксильні групи. Саме цим обумовлено зменшення рН з 5,6 до 4,6. Оскільки органічні домішки відрізняються за своїми властивостями, вони мають різну реакційну здатність під час обробки ультразвуком. Ці сполуки можуть впливати на процес окиснення одна одної, сповільнюючи чи прискорюючи його. З метою дослідження процесу знезараження води від конкретного виду мікроорганізмів та органічного забруднення модельні суміші було створено на основі глюкози та хлібопекарських дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*. Одержані нами результати показують, що для дисперсій із різними співвідношеннями концентрацій органічних сполук та дріжджів ефективність зменшення величини ХСК також зростає із збільшенням початкового значення величини $X_{СК0}$ (рис. 4.8 – 4.10).

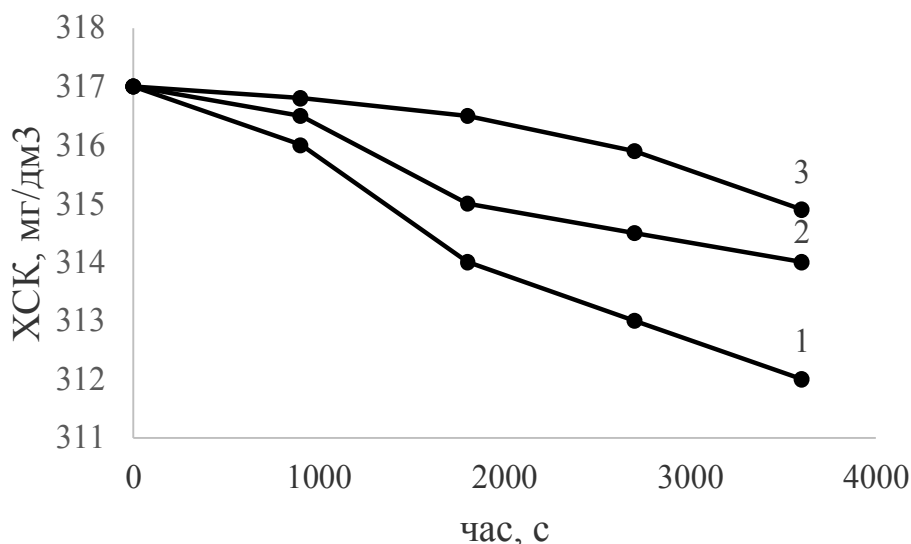


Рис. 4.8. Залежність ХСК від часу для дисперсій з різним співвідношенням концентрацій дріжджів та глюкози за $T = 298 \text{ K}$ і $p = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$ та за різних умов експерименту: 1 – УЗ+О₂, 2 – УЗ, 3 – О₂. $[C_T] = 1,6 \text{ г/дм}^3$, $[C_D] = 1,6 \text{ г/дм}^3$

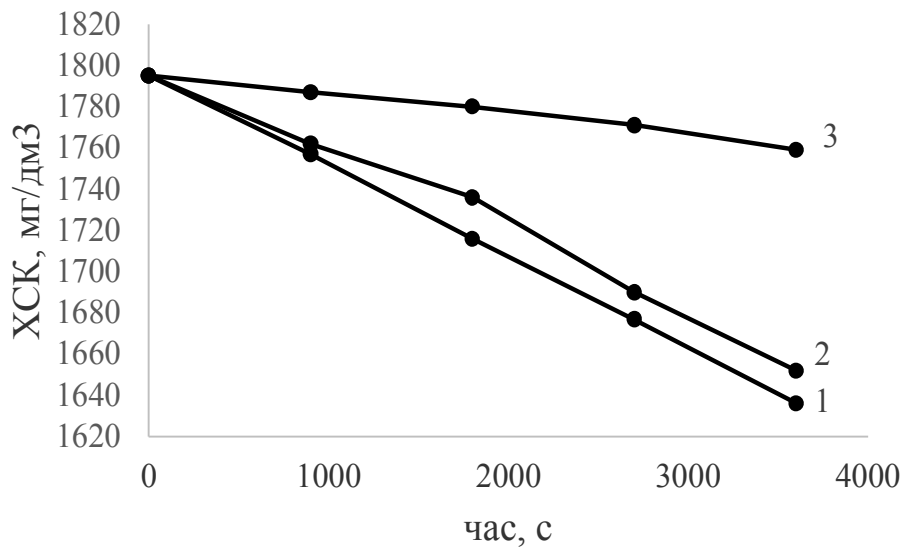


Рис. 4.9. Залежність ХСК від часу для дисперсій з різним співвідношенням концентрацій дріжджів та глюкози за $T = 298 \text{ K}$ і $p = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$ та за різних умов експерименту: 1 – Y_3+O_2 , 2 – Y_3 , 3 – O_2 . $[C_{\Gamma}] = 1,6 \text{ г/дм}^3$, $[C_{\text{Д}}] = 8 \text{ г/дм}^3$

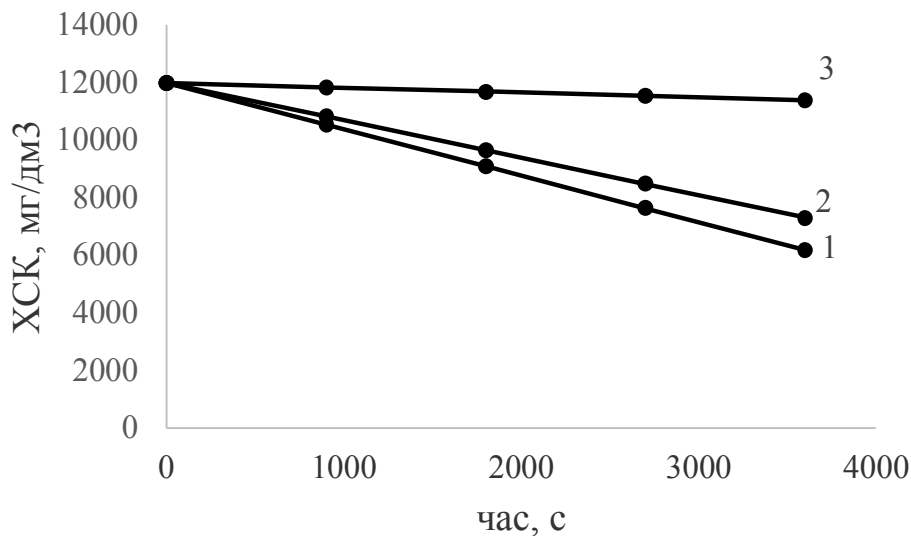


Рис. 4.10. Залежність ХСК від часу для дисперсій з різним співвідношенням концентрацій дріжджів та глюкози за $T = 298 \text{ K}$ і $p = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$ та за різних умов експерименту: 1 – Y_3+O_2 , 2 – Y_3 , 3 – O_2 . $[C_{\Gamma}] = 1,6 \text{ г/дм}^3$, $[C_{\text{Д}}] = 160 \text{ г/дм}^3$

Швидкість окиснення глюкози дещо зростає під час збільшення співвідношення концентрації глюкози до дріжджів (рис. 4.8 – 4.10). Це може

свідчити про інгібуючу роль органічних речовин, які виділяються під час руйнування дріжджів. Із збільшенням концентрації мікроорганізмів у воді утворені водорозчинні продукти під час дезінтеграції і лізису гальмують процес окиснення органічних речовин. Це може бути обумовлено вивільненням з клітин фенольних антиоксидантів і ферментів, які спричиняють розпад пероксидів в нерадикальному процесі. Застосування УЗ низької частоти викликає окиснення молекул органічних речовин з меншою молекулярною масою швидше.

Для визначення порядку процесу зміни ХСК під час руйнування мікроорганізмів за кавітаційних умов в часі, ми дослідили зміну величини хімічного споживання кисню дисперсії дріжджів у воді та водному розчині глюкози, яка може служити моделлю органічної сполуки, що впливає на кінетичні закономірності перебігу процесу.

Під впливом ультразвуку в присутності кисню зміна показника ХСК під час окиснення глюкози відбувається за реакцією 1-го порядку (рис. 4.11) в діапазоні зміни її концентрацій 1,6 – 160 г/л, причому константа швидкості практично не залежить від початкової концентрації глюкози:

$$w = - d[C]/dt = k \cdot [C] \quad (4.3)$$

де w – звукохімічна швидкість зміни величини ХСК при перетворенні глюкози;
 k – ефективна константа швидкості.

Перший порядок за водорозчинними органічними сполуками при їх окисненні під дією акустичної кавітації спостерігається в багатьох випадках [36, 103, 104, 105-107, 108, 109].

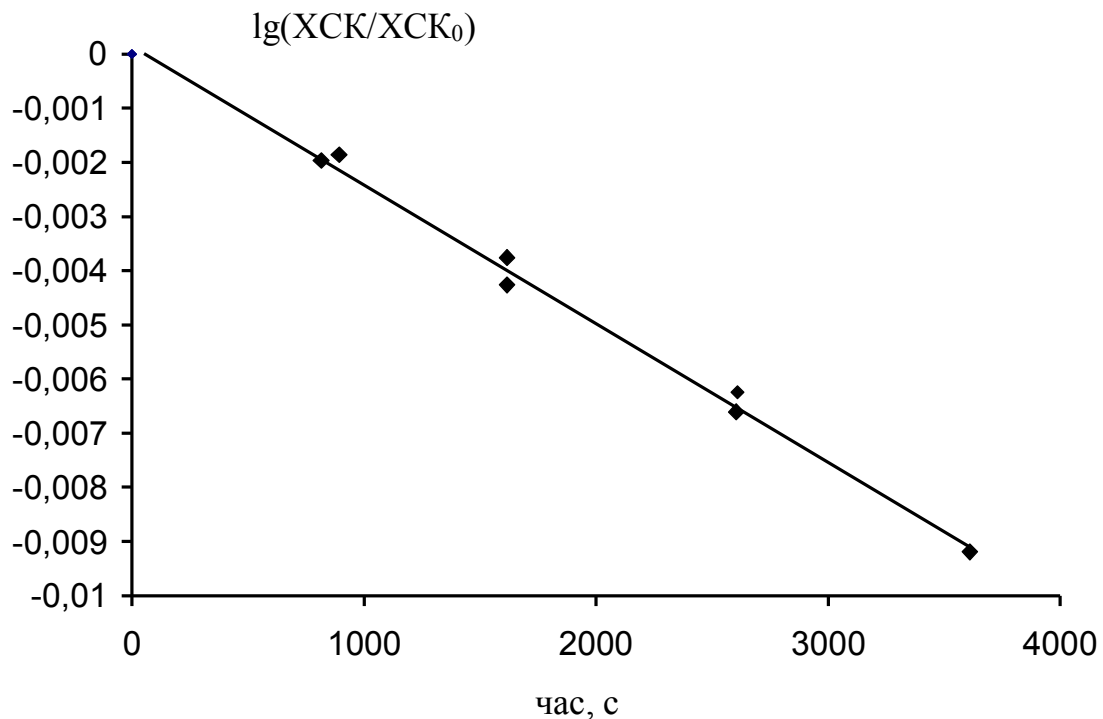
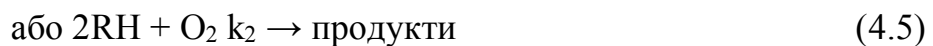


Рис. 4.11. Напівлогарифмічна залежність ХСК розчину глюкози в часі. Початкові концентрації глюкози 1.6 - 160 г/дм³.

Окиснення водорозчинних органічних сполук в системі, яка містить мікроорганізми, під час обробки ультразвуком, може відбуватися за двома напрямками: нерадикальне окиснення, яке може описуватися схемами:



і, відповідно, швидкість нерадикального окиснення буде описуватись рівняннями:

$$-d[RH]/dt = k_1[O_2][RH] \quad (4.6)$$

$$\text{або } -d[RH]/dt = k_2[O_2][RH]^2 \quad (4.7)$$

та радикальне, швидкість якого залежно від реакції ініціювання може описуватись рівняннями:

$$-d[\text{RH}]/dt = k_p[(k_i/k_p)^{1/2}[\text{RH}]] \quad (4.8)$$

$$-d[\text{RH}]/dt = k_p(k_i/k_t[\text{O}_2][\text{RH}])^{1/2}[\text{RH}] \quad (4.9)$$

$$\text{або } -d[\text{RH}]/dt = k_p(k_i/k_t[\text{O}_2][\text{RH}]^2)^{1/2}[\text{RH}] \quad (4.10)$$

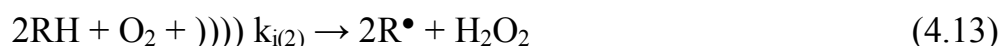
Швидкість радикального окиснення буде описуватись рівнянням (4.8) якщо зародження радикалів під дією ультразвуку відбувається за схемою



Якщо зародження радикалів здійснюється за схемами



або



то швидкість окиснення, відповідно, буде описуватись рівняннями (4.9) або (4.10)

Вираз для загальної швидкості буде залежати від напрямку окиснення і його внеску у загальну складову швидкості.

Якщо зародження радикалів здійснюється за реакцією (4.11), а молекулярний напрямок реалізується за реакцією (4.6), то вираз для загальної швидкості окиснення повинен мати вигляд:

$$-d[\text{RH}]/dt = k_1[\text{O}_2][\text{RH}] + k_p(k_{i0}/k_t)^{1/2}[\text{RH}] \quad (4.14)$$

В цьому випадку, не залежно від внеску молекулярного чи радикального напрямків, порядок реакції за органічною складовою повинен бути рівний одиниці.

Якщо ж молекулярний напрямок реалізується за реакцією (4.7), тоді загальний вираз для швидкості реакції повинен мати вигляд:

$$-d[\text{RH}]/dt = k_2[\text{O}_2][\text{RH}]^2 + k_p(k_{i0}/k_t)^{1/2}[\text{RH}] \quad (4.15)$$

і порядок реакції за органічною складовою може мати значення в межах 1,0 – 2,0, залежно від внеску молекулярного і радикального напрямків у загальну складову процесу.

Якщо молекулярний напрям реалізується за схемою (4.4), а зародження радикалів відбувається за реакцією (4.12), то загальна швидкість окиснення буде описуватись співвідношенням:

$$-d[\text{RH}]/dt = k_1[\text{O}_2][\text{RH}] + k_p((k_i/k_t)[\text{O}_2][\text{RH}])^{1/2}[\text{RH}] \quad (4.16)$$

У цьому випадку порядок реакції за органічною складовою (ХСК) повинен бути у межах 1 – 1.5. Порядок реакції буде першим, якщо переважаючим є молекулярний напрям і 1,5 якщо основним є радикальний напрям окиснення. Якщо швидкість молекулярного напрямку описується рівнянням (4.7), а зародження радикалів відбувається за рівнянням (4.12), то загальна швидкість витрати на окиснення речовин (зміни ХСК) повинна описуватись рівнянням:

$$-d[\text{RH}]/dt = k_2[\text{O}_2][\text{RH}]^2 + k_p(k_i/k_t[\text{O}_2][\text{RH}])^{1/2}[\text{RH}] \quad (4.17)$$

В такому випадку порядок реакції повинен знаходитись у межах 1,5 – 2.0. Значення порядку реакції рівне 1,5 повинно спостерігатись, якщо переважаючим буде радикальний напрям і 2,0 – якщо переважаючим буде молекулярний напрям. Якщо швидкість молекулярного напрямку окиснення описується рівнянням (4.6), а зародження радикалів рівнянням (4.13), то загальна швидкість повинна описуватись рівнянням

$$-d[\text{RH}]/dt = k_1[\text{O}_2][\text{RH}] + k_p(k_i/k_t[\text{O}_2][\text{RH}])^2 \quad (4.18)$$

згідно з яким порядок реакції може бути в межах 1,0 – 2,0 залежно від співвідношення швидкостей молекулярної і радикальної складової процесу.

Якщо ж швидкість молекулярного напрямку описується рівнянням (4.7), а зародження радикалів – (4.13), то вираз для загальної швидкості окиснення повинен мати вигляд:

$$-d[\text{RH}]/dt = k_2[\text{O}_2][\text{RH}]^2 + k_p(k_i/k_t[\text{O}_2][\text{RH}])^2 \quad (4.19)$$

і порядок реакції повинен бути рівний 2, незалежно який із напрямків (радикальний чи молекулярний) є переважаючим.

Спостережуваний експериментально порядок реакції за зміною показника ХСК є близьким до 2. Про це свідчить задовільна лінійність функції експериментальної зміни величини ХСК в координатах $1/(\text{ХСК}) = f(t)$ з коефіцієнтом кореляції 0,98-0,99 (рис. 4.11).

Другий порядок реакції може спостерігатись у чотирьох випадках:

1. якщо швидкість реакції описується рівнянням (4.14), але основним є молекулярний напрям окиснення. Тоді ефективна константа швидкості реакції визначається за тангенсом кута нахилу прямої у координатах $1/(\text{ХСК}) = f(t)$ повинна бути рівна $k_{\text{еф}} = k_2[\text{O}_2]$;

2. якщо швидкість реакції описується рівнянням (4.17), але основний внесок у швидкість окиснення вносить молекулярний напрям. Тоді ефективна константа швидкості реакції також повинна бути рівна $k_{\text{еф}} = k_2[\text{O}_2]$;

3. якщо швидкість реакції описується рівнянням (4.18) і основний внесок у загальну швидкість перетворення вносить радикальний шлях. Тоді $k_{\text{еф}} = k_p((k_i/k_t)[\text{O}_2])^{1/2}$;

4. якщо швидкість реакції описується рівнянням (4.19) незалежно від внеску молекулярного та радикального напрямів. Тоді $k_{\text{еф}} = k_2[\text{O}_2] + k_p((k_i/k_t)[\text{O}_2])^{1/2}$.

В усіх чотирьох випадках ефективна константа швидкості реакції повинна залежати від концентрації кисню у системі. Але у випадках (1 і 2) порядок реакції за киснем повинен бути рівним одиниці. У випадку (3) – 0,5 і у випадку (4) – в межах 0.5 – 1,0.

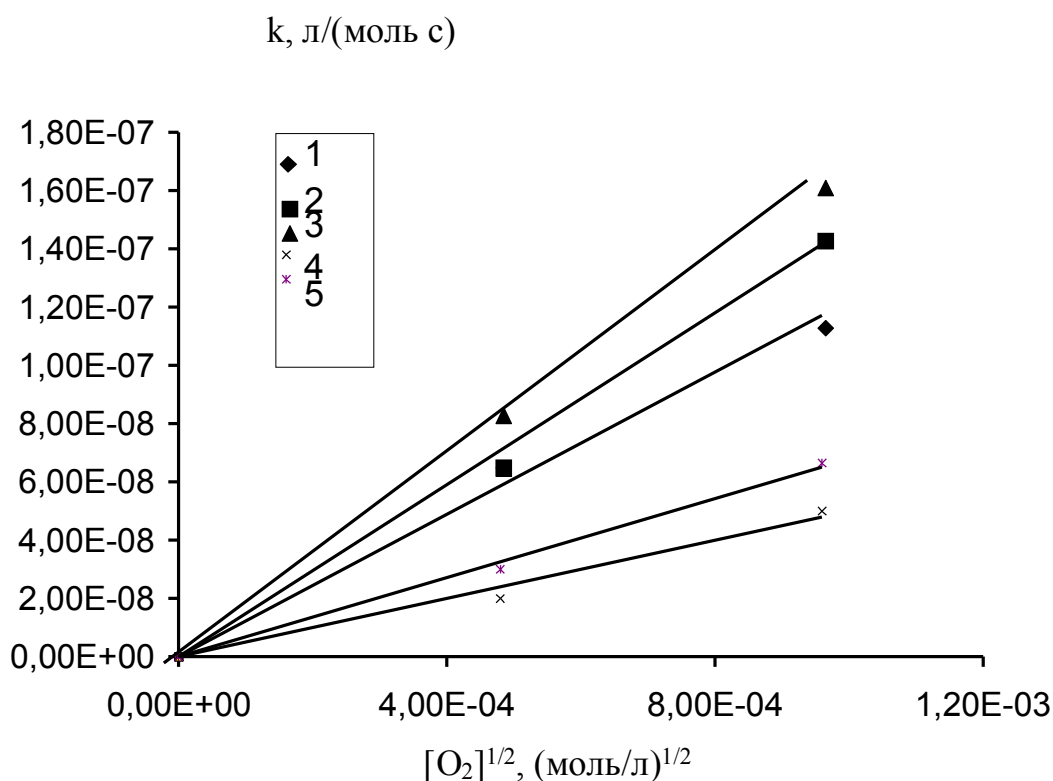


Рис. 4.12. Залежність ефективної константи швидкості окиснення органічних речовин під дією ультразвуку від концентрації кисню в системі: концентрація дріжджів 1,6 (1, 4, 5), 8 (2), 40 г/л (3), концентрація глюкози 0 (1 – 3), 1,6 (4), 160 г/дм³ (5).

Як видно з рис. 4.12 $k_{\text{еф}}$ лінійно зростає за збільшення концентрації кисню у системі в степені 0.5, що відповідає випадку (3). З цього можна зробити висновок, що переважаючим шляхом окиснення органічних речовин, утворених внаслідок розкладу дріжджів під дією УЗ є радикальний напрям і зародження радикалів очевидно переважно відбувається за реакцією (4.13)



Окиснення глюкози відбувається у гомогенній системі, а окиснення дріжджів – у гетерогенній системі. Існування гетерогенної фази, очевидно, призводить до утруднення дифузії кисню через мембрани мікроорганізмів в клітини з високою концентрацією органічних речовин, які легко окиснюються. Отже, окиснення на першому етапі відбувається тільки на поверхні мембрани мікроорганізмів.

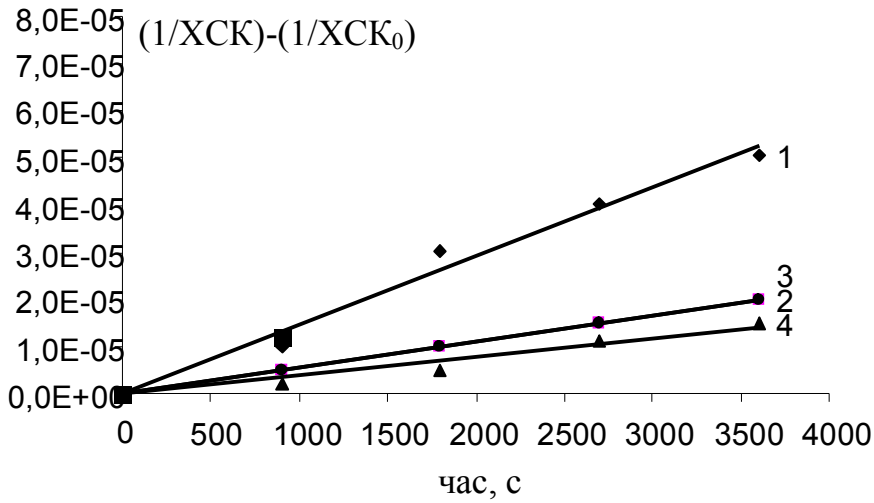


Рис. 4.13. Зміна ХСК модельної суміші з концентраціями глюкози та дріжджів (1,6 г/дм³, 1,6 г/дм³) в координатах рівняння 2-го порядку за різних умов експерименту: 1 – вплив ультразвукової обробки в присутності кисню; 2 – вплив самого ультразвуку; 3 – вплив самого Н₂О₂; 4 – вплив самого кисню.

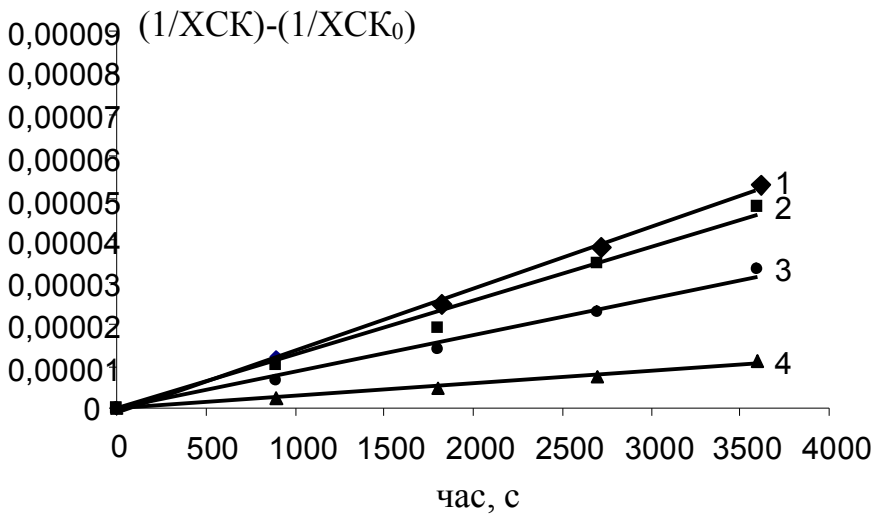


Рис. 4.14. Зміна ХСК модельної суміші з концентраціями глюкози та дріжджів (1,6 г/л 8 г/л) в координатах рівняння 2-го порядку при різних умовах експерименту: 1 – вплив озвучування в присутності кисню; 2 – вплив самого ультразвуку; 3 – вплив самого Н₂О₂; 4 – вплив самого кисню. [Н₂О₂]₀ = 1*10⁻³ моль/дм³

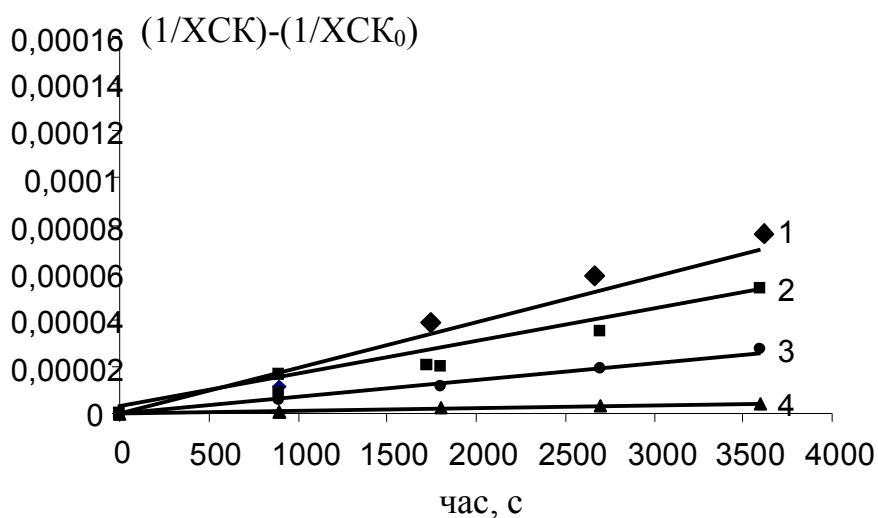


Рис. 4.15. Зміна ХСК модельної суміші з концентраціями глюкози та дріжджів (1,6 г/л 160 г/л) в координатах рівняння 2-го порядку при різних умовах експерименту: 1 – вплив озвучування в присутності кисню; 2 – вплив самого ультразвуку; 3 – вплив самого H_2O_2 ; 4 – вплив самого кисню.

Швидкість окиснення глюкози дещо зростає під час збільшення співвідношення концентрації глюкози до дріжджів (рис. 4.13 – 4.15). Це може свідчити про інгібуючу роль органічних речовин, які виділяються під час руйнування дріжджів. Із збільшенням концентрації мікроорганізмів у воді утворені водорозчинні продукти під час дезінтеграції і лізису гальмують процес окиснення органічних речовин. Це може бути обумовлено вивільненням з клітин фенольних антиоксидантів і ферментів, які спричиняють розпад пероксидів в нерадикальному процесі. Застосування УЗ низької частоти викликає окиснення молекул органічних речовин з меншою молекулярною масою швидше.

З рис. 4.13 – 4.15 видно, що окиснення глюкози відбувається з достатньо високою швидкістю під час аерації суміші дріжджів з глюкозою, що обумовлено протіканням біохімічних процесів з утворенням CO_2 і H_2O під час бродіння. Обробка суспензії ультразвуком значно прискорює окиснення суміші за рахунок протікання радикальних процесів окиснення як глюкози, так і органічних

компонентів дріжджів. Руйнування мікроорганізмів і їх складових, зокрема ферментів, під дією ультразвуку значно зменшує швидкість перебігу біохімічних процесів аж до їх повної зупинки. Аерація суспензії киснем збільшує його концентрацію у воді і прискорює процес окиснення в процесі обробки її ультразвуком.

Слід відзначити, що швидкість окиснення глюкози зростає із збільшенням концентрації глюкози у суміші, якщо на систему не діє ультразвук. Обробка суміші ультразвуком зменшує константу швидкості перш за все завдяки розпаду дріжджів під дією ультразвуку і часткового окиснення глюкози. Підчас пропускання кисню через суміш під час ультразвукової обробки швидкість окиснення значно зменшується, причому зростання концентрації глюкози призводить до зменшення константи швидкості (табл. 4.2). Це, очевидно, свідчить про протікання значного руйнування мікроорганізмів із виділенням інгібіторів, які блокують радикальні процеси в системі.

Таблиця 4.2.

Константи швидкості зміни ХСК (л/мг с) в дисперсії дріжджів у воді і розчинах глюкози підчас акустичної кавітації, $T = 36^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \cdot 10^5 \text{Па}$

[Глюкоза], моль/дм ³	[Дріжджі], г/дм ³	k, л/(мг с)		
		В присутності кисню	В присутності повітря	В присутності аргону
0	1,6	$(8,54 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$	$(4,19 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$
0,33	1,6	$(2,75 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$	$(1,63 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$	-
0,53	1,6	$(2,01 \pm 0,11) \cdot 10^{-6}$	$(1,37 \pm 0,12) \cdot 10^{-6}$	-
0,89	1,6	$(1,16 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$	$(8,14 \pm 0,16) \cdot 10^{-7}$	-
0,89	0	-	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	-

Наведені дані свідчать про те, що глюкоза інгібує окиснення органічних речовин в дріжджових клітинах, очевидно, внаслідок наявності в молекулі глюкози рухомих

атомів водню і вищої швидкості обриву ланцюга радикалами глюкози. Залежність константи швидкості зміни ХСК суспензії дріжджів в розчині глюкози від концентрації останньої можна описати рівнянням:

$$k_{др}/k - 1 = k_{in} [\text{Глюкоза}], \quad (4.21)$$

де $k_{др}$ і k – константи швидкості зміни ХСК дисперсії дріжджів у воді і водному розчині глюкози, k_{in} – ефективна константа швидкості інгібування процесу окиснення органічних речовин дріжджових клітин глюкозою у водному середовищі. Як видно з рис. 4.16, швидкість зміни ХСК дисперсії дріжджів від концентрації глюкози в розчинах з різною концентрацією глюкози добре описується в координатах рівняння (4.21). Ефективні константи швидкості інгібування глюкозою окиснення органічних сполук дріжджових клітин, розраховані за тангенсом кута нахилу прямих (рис. 4.18), дорівнюють $4,48 \pm 0,12$ л/моль для концентрації кисню в системі $0,0396$ ммоль/л і $6,82 \pm 0,10$ л/моль для концентрації кисню в системі $0,138$ ммоль/л.

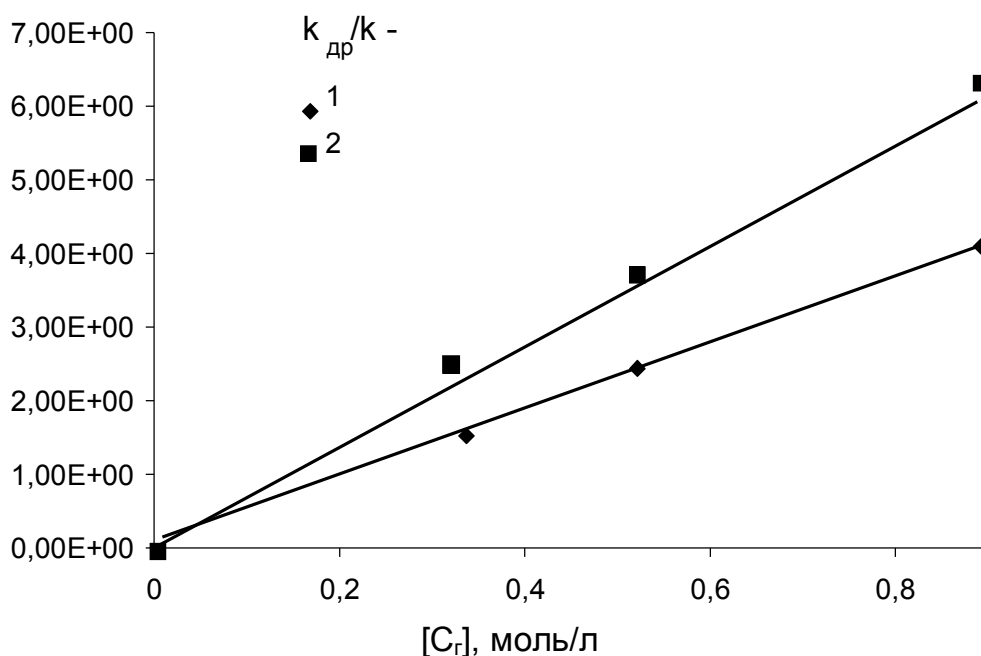


Рис.4.16. Залежність константи швидкості зміни ХСК дисперсії дріжджів в розчині глюкози від концентрації глюкози в координатах рівняння (4.21) при акустичній кавітації (1) і аерації дисперсії киснем при обробці ультразвуком (2).

4.2. Кінетична модель окиснення дріжджів в водній суспензії під дією кавітації.

На першому етапі обробки суспензії мікроорганізмів ультразвуком відбувається дезагрегація колоній мікроорганізмів з утворенням одиночних клітин і колоній, які містять дві чи три клітини. Механічне руйнування клітин під дією ультразвуку на цьому етапі відіграє другорядну роль. В той же час в системі відбувається біологічне, нерадикальне окиснення органічних речовин і розмноження клітин мікроорганізмів. Очевидно це треба враховувати при встановлюванні механізму дії ультразвуку на системи, що містять мікроорганізми і водорозчинні органічні речовини.

Швидкість збільшення кількості клітин дріжджів в розчині глюкози за рахунок їх розмноження можна описати рівнянням (4.22), яке враховує, що подвоєння кількості клітин в одиниці об'єму системи протікає через певні проміжки часу.

$$dN/dt = k_1 N \quad (4.22)$$

де k_1 – константа швидкості розмноження клітин дріжджів,

N – кількість клітин в одиниці об'єму системи,

t - час.

При цьому глюкоза окиснюється з швидкістю, яке описується рівнянням (4.23), оскільки одна клітина дріжджів окиснює декілька молекул глюкози при рості і розмноженні.

$$d[\text{Глюкози}]/dt = -k_2 N [\text{Глюкози}] \quad (4.23)$$

де k_2 – константа швидкості зменшення концентрації глюкози в системі.

Інтегруванням рівняння (4.22) можна отримати залежність концентрації дріжджів в системі, враховуючи те, що маса дріжджів пропорційна кількості їх клітин:

$$[\text{Дріжджі}] = [\text{Дріжджі}]_0 \exp(k_1 t) \quad (4.24)$$

де k_{11} – константа збільшення маси клітин дріжджів пропорційна константі k_1 .

Інтегруванням рівняння (4.23) з врахуванням рівняння (4.24) отримаємо залежність концентрації глюкози в часі в системі яка містить дріжджі і глюкозу:

$$[\text{Глюкоза}] = [\text{Глюкоза}]_0 \exp(k_2/k_1 [\text{Дріжджі}]_0(1-\exp(k_1 t))) \quad (4.25)$$

Враховуючи те, що ХСК системи пропорційно сумі концентрацій дріжджів і глюкози можна записати:

$$\text{ХСК} = k_3 [\text{Дріжджі}] + k_4 [\text{Глюкози}] \quad (4.26)$$

де k_3 та k_4 – коефіцієнти пропорційності.

Значення коефіцієнтів k_3 та k_4 були знайдені з залежностей ХСК від концентрації дріжджів та глюкози (рис. 4.17).

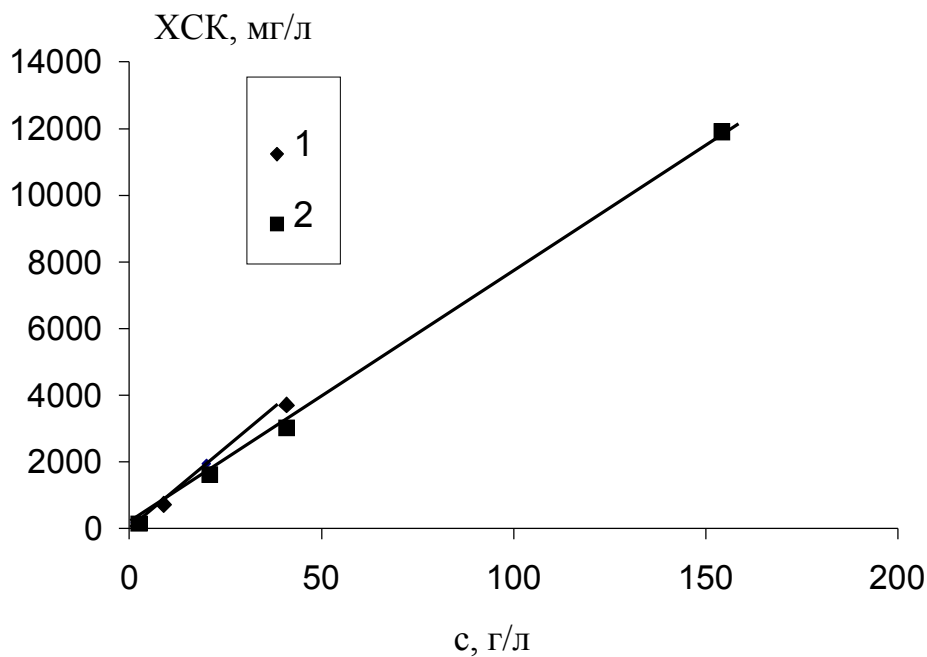


Рис. 4.17. Залежність ХСК дисперсії дріжджів (1) та глюкози (2) від їх концентрації в системі.

Враховуючи рівняння (4.24)-(4.26) швидкість зміни ХСК системи буде дорівнювати:

$$W = d\text{ХСК}/dt = k_3 k_{11} [\text{Дріжджі}] + k_4 k_2 [\text{Глюкози}] \quad (4.27)$$

Перетворенням рівняння (4.27) одержимо:

$$W/[Глюкози] = k_3k_{11} [Дріжджі]/ [Глюкози] + k_4k_2 \quad (4.28)$$

Зміну ХСК в часі в системі, яка містить дріжджі та глюкозу, вимірювали за різних концентрацій глюкози. Одержані кінетичні дані представлено на рис. 4.18. Як видно з рисунку, експериментальні дані можна описати прямими.

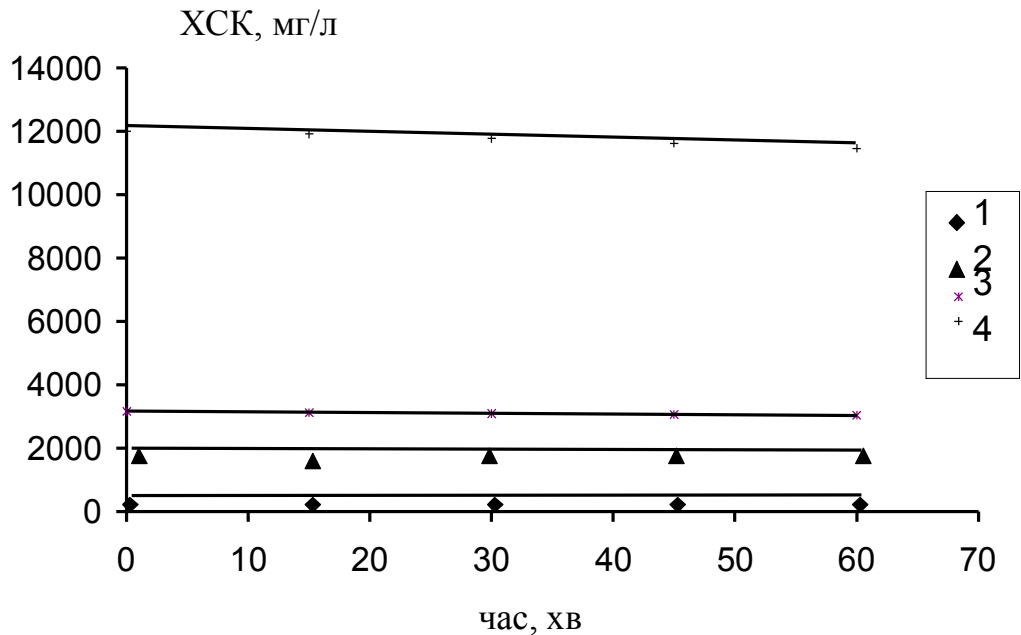


Рис.4.18. Зміна ХСК в часі в системі, яка містить 1,6 г/л дріжджів і 1,6 (1), 20 (2), 40 (3) і 160 г/л глюкози при аерації системи киснем. Експериментальні дані представлені точками. Теоретичні криві розраховані за рівняннями (4.21)-(4.23).

Таблиця 4.8.

Залежність швидкості біологічного процесу окиснення глюкози за її різних концентрацій

Концентрація дріжджів, г/л	Концентрація глюкози, г/л	Швидкість, г/(л с.)
1,6	1,6	0,019±0,003
1,6	20	0,853±0,008
1,6	40	1,95±0,02
1,6	60	9,90±0,03

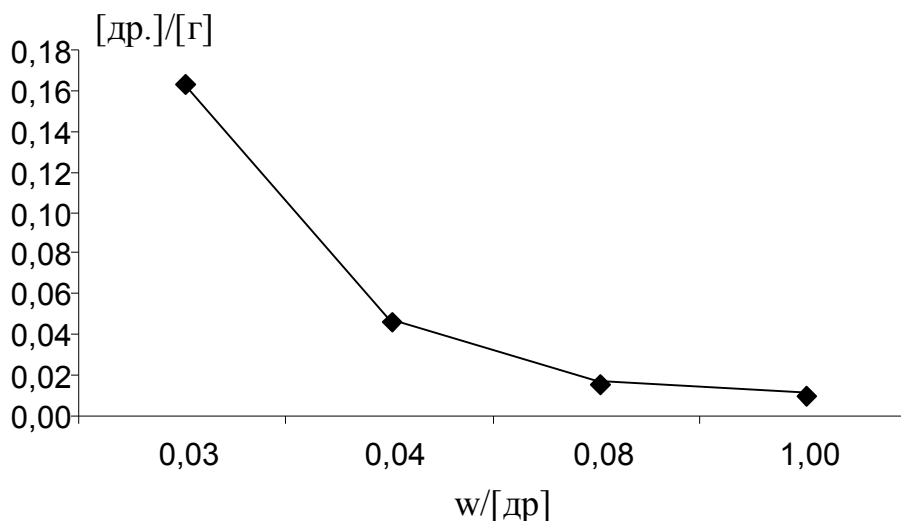


Рис. 4.19. Залежність швидкості зміни ХСК в системі, яка містить дріжджі і глюкозу, від їх концентрації в координатах рівняння (4.28).

Знайдені з графіків (рис.4.18-4.19) швидкості процесу біологічного окиснення глюкози дріжджами та константи швидкості цього процесу дозволили розрахувати теоретичну швидкість зміни ХСК в системі. Як видно з рис. 4.20. експериментальні дані добре співпадають з теоретичними кривими, що свідчить про адекватність наведеної моделі експериментальним даним.

Як видно з рівнянь (4.24) – (4.28), наведена кінетична модель також дає змогу розрахувати збільшення кількості клітин дріжджів в одиниці об'єму системи та зменшення концентрації глюкози під час її нерадикального біологічного окиснення (рис. 4.20).

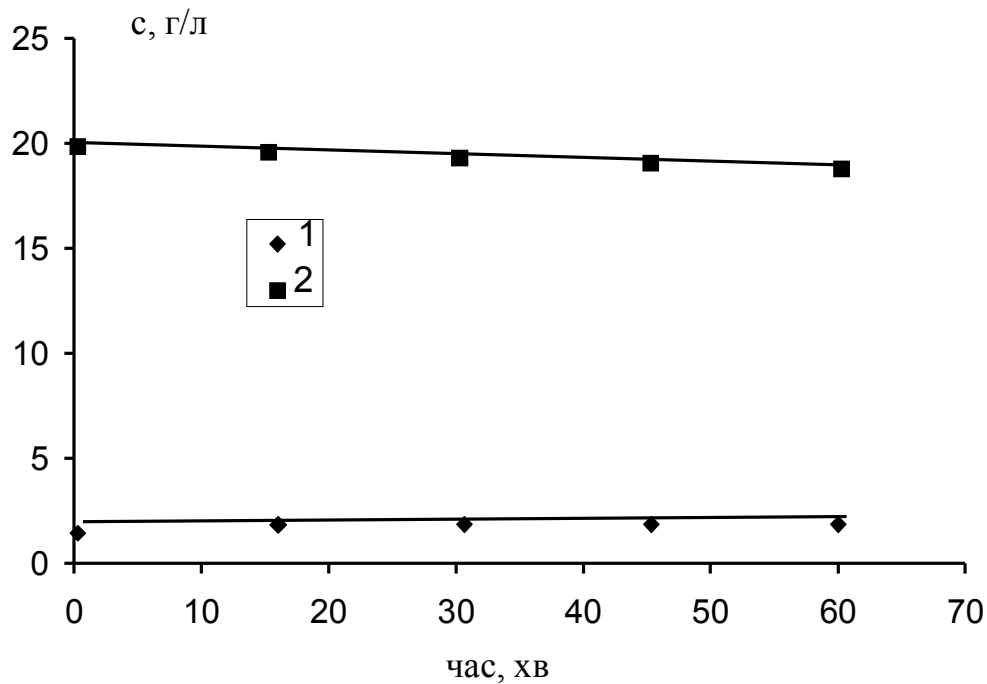


Рис. 4.20. Зміна концентрації дріжджів (1) і глюкози (2) в системі при початковій концентрації дріжджів 1,6 г/л і глюкози 20 г/л.

Одержані експериментальні і теоретичні дані дозволяють розрахувати кінетику зміни величини хімічного споживання кисню під час нерадикального біохімічного окиснення глюкози клітинами дріжджів на першій стадії обробки системи ультразвуком. Зміну кількості колоній клітин дріжджів в одиниці об'єму системи розраховували за формулою:

$$N = N_0 - (N_1 - N_0) \cdot e^{k_1 t} \quad (4.29)$$

де N_0 – початкова кількість агрегатів

N_1 – кількість одиничних клітин в системі, розрахована за даними мікроскопії

k_1 – константа швидкості дезагрегації, розрахована раніше.

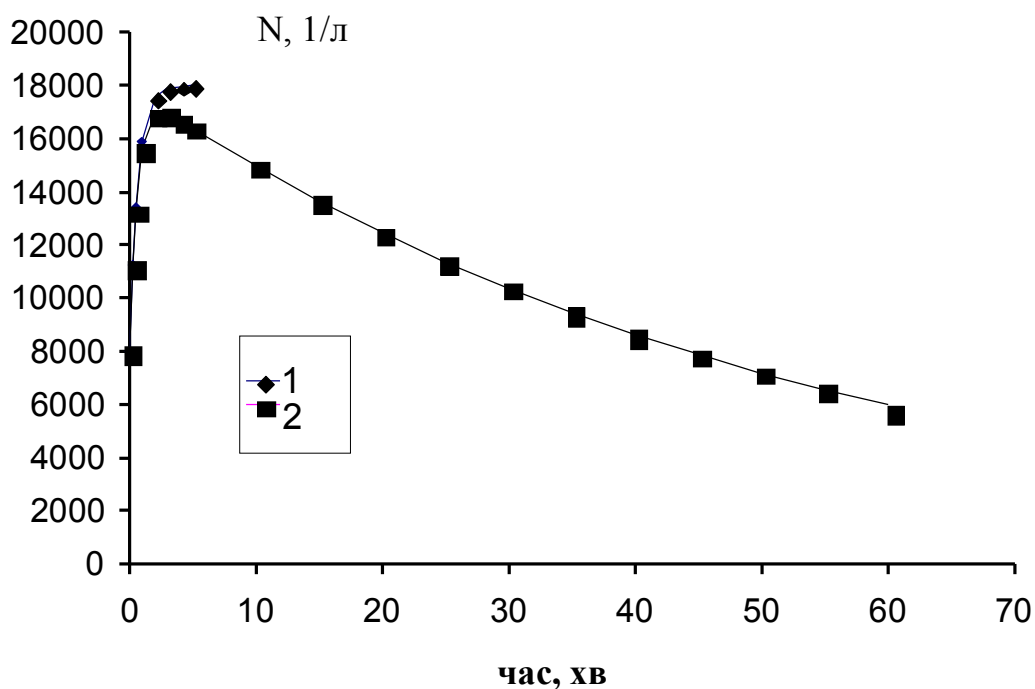


Рис. 4.21. Збільшення кількості колоній мікроорганізмів при обробці суспензії дріжджів ультразвуком

Як видно з рис. 4.21 (крива 1) кількість колоній мікроорганізмів чи одиночних клітин дріжджів в системі зростає в часі, досягаючи максимуму протягом 3-4 хвилин, під час акустичної обробки системи ультразвуком на першому етапі. Механічне руйнування клітин мікроорганізмів під дією ультразвуку описується рівнянням першого порядку:

$$N = N_{01} \exp(k_2 t) \quad (4.30)$$

де N_{01} – кількість клітин мікроорганізмів в одиниці об'єму системи розрахована за рівнянням (4.27),

k_2 – константа швидкості механічного руйнування клітин під дією ультразвуку, знайдена раніше.

Отже, спільне розв'язання рівнянь (4.29) та (4.30) дає змогу розрахувати кількість клітин дріжджів в одиниці об'єму системи.

4.3. Вплив кавітації на зміну значення показника хімічного споживання кисню та мікробного числа стічної води підприємств харчової промисловості

Аналізуючи отримані результати експериментів, спостерігаємо, що і для реальних стічних вод спостерігаються такі ж закономірності впливу акустичної кавітації, як і для попередньо приготованих модельних сумішей на основі дріжджів (розділ 3).

Як видно з рис. 4.22, під час обробки ультразвуком забрудненої води швидкість зменшення величини ХСК води значно більша, ніж при її аерації киснем. У той же час одночасна обробка забрудненої води ультразвуком при її аерації киснем збільшує швидкість процесу окиснення органічних сполук у воді. Проведення процесу за даних умов дає змогу зменшити показник хімічного споживання кисню до прийнятих норм для води. Зменшення значення ХСК добре описується кінетичним рівнянням другого порядку, причому в цьому випадку також спостерігається синегрічний ефекти дії кисню та ультразвукової кавітації:

$$W_{yз+o2} > W_{o2} + W_{yз}$$

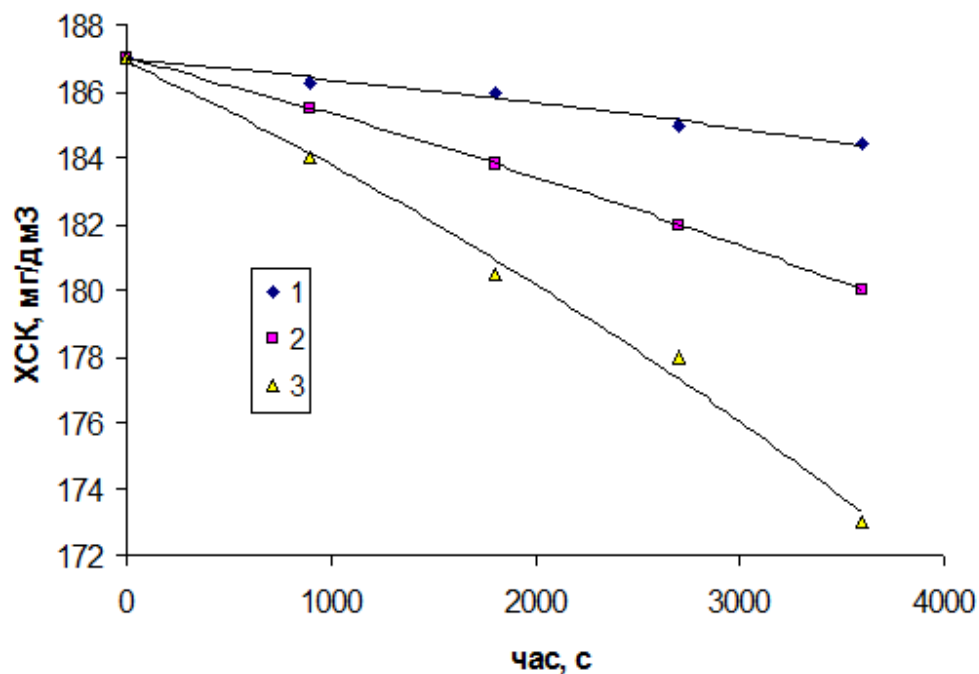


Рис. 4.22. Залежність ХСК від часу підчас обробки ультразвуком води дріжджзаводу при $T = 298 \text{ K}$ і $p = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $\text{ХСК}_0 = 187 \text{ мг/дм}^3$ та різних умов експерименту: 1 – O_2 ; 2 – УЗ; 3 – УЗ+ O_2

Під час обробки забрудненої води ультразвуком в присутності кисню відбувається значне зменшення мікробного числа (рис. 4.23) вже на перших хвилинах обробки. Протягом довготривалої обробки води ультразвуком з одночасною аерацією її киснем ступінь очищення води від біологічного забруднення може досягати 91% (рис. 4.23). Це є значно вище, ніж вимагають нормативи для деяких видів мікроорганізмів.

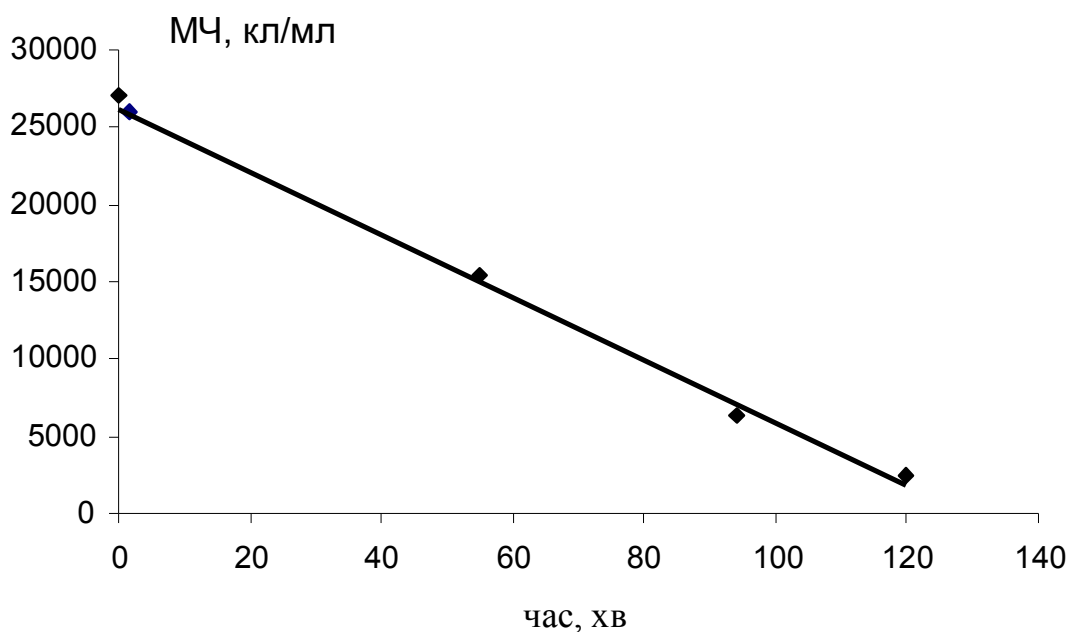
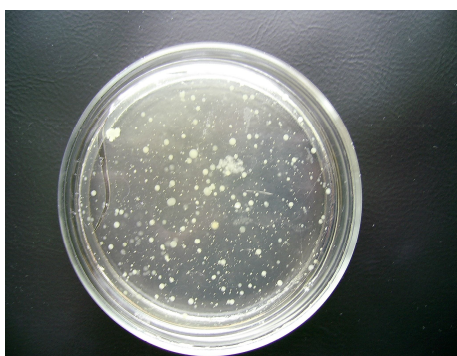
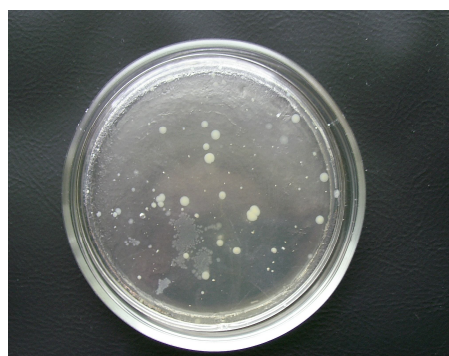


Рис. 4.23. Зміна в часі мікробного числа забрудненої води дріжджзаводу за $T=298\text{K}$, $p=1 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $[MЧ_0]=27000 \text{ кл/мл}$ під час обробки УЗ та аерації киснем

Значне зменшення мікробного числа підтверджується результатами мікрофотографічних експериментів (рис. 4.24). З мікрофотографій видно, що під час обробки забрудненої води значно зменшується кількість висіяних колоній мікроорганізмів.



a)



.б)

Рис. 4.24. Мікрофотографії забрудненої води дріжджзаводу а) до обробки ультразвуком і б) після обробки ультразвуком протягом 60 хв.

Як видно з рис. 4.25, зміна ХСК води в цьому випадку описується рівнянням реакції 2-го порядку, як і у випадку кавітаційної обробки раніше досліджених нами модельних дисперсій дріжджів у водному розчині глюкози.

$(1/XСК) - (1/XСК_0)$

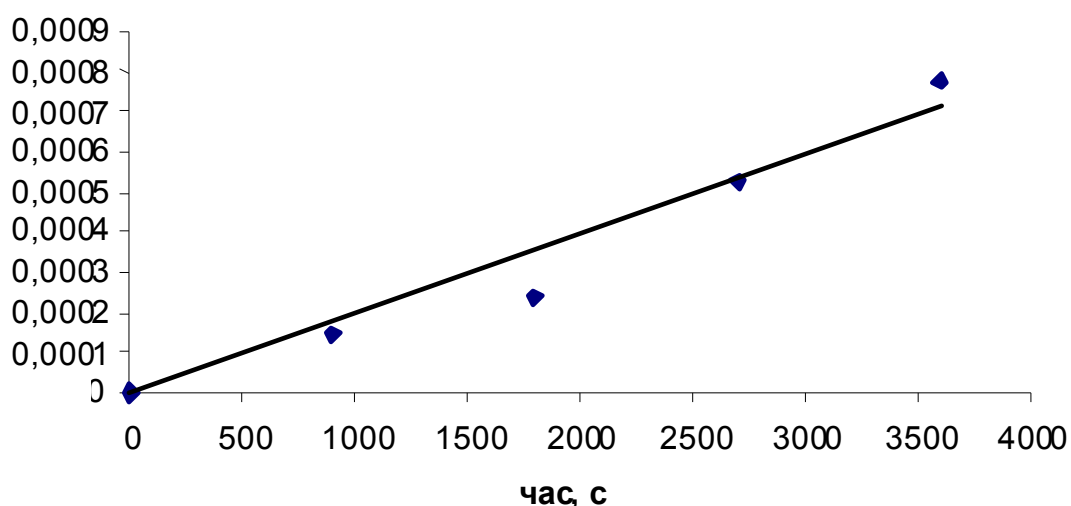
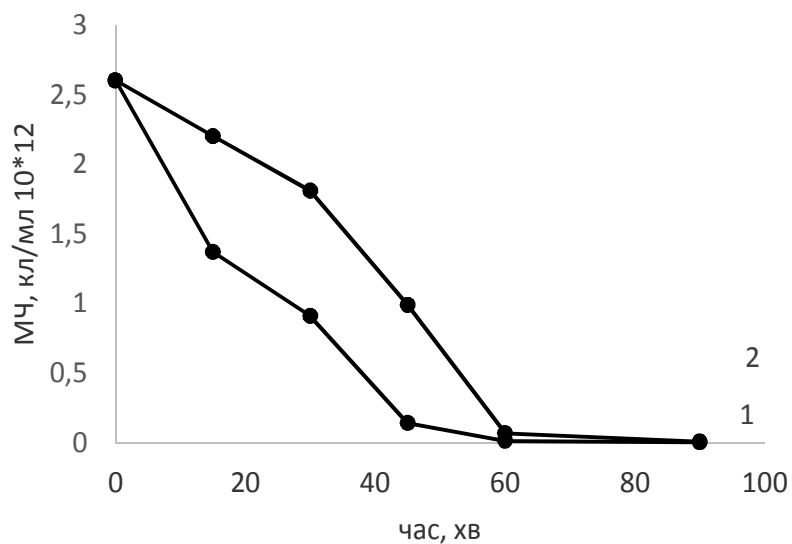


Рис. 4.25. Залежність показника ХСК стічної води дріжджзаводу від тривалості обробки ультразвуком в координатах рівняння 2-го порядку

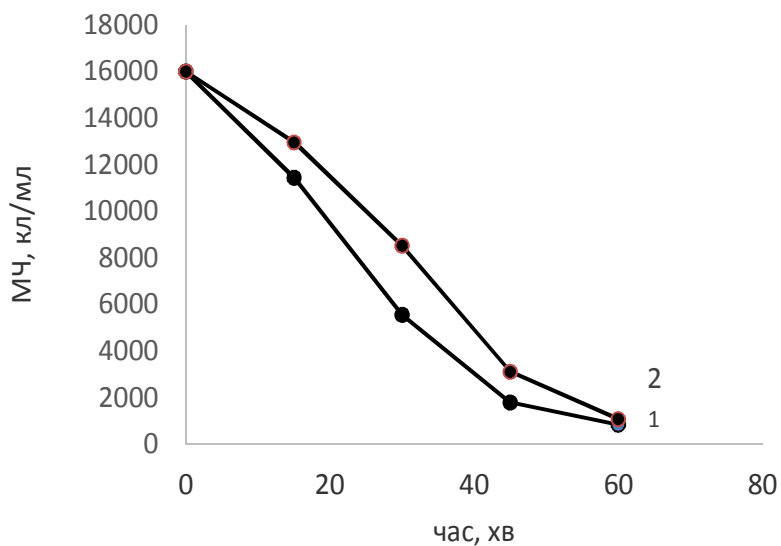
4.4. Встановлення оптимальних умов віброкавітаційної обробки розчинів дріжджових клітин.

Ефективність віброкавітаційної обробки рідин в значній мірі залежить не тільки від фізичних характеристик середовища (температури, тиску, в'язкості, густини, природи барботованого газу), але й від частоти коливання дек віброкавітатора, яка є визначальною. Оскільки всі вищеперечислені характеристики стічних вод пивоварні, дріжджового виробництва (ЗАТ «Ензим»), дріжджових лізатів знаходяться в одних межах і відрізняються тільки вмістом живих клітин і органічних речовин, то для встановлення оптимальних умов обробки вивчали тільки вплив частоти.

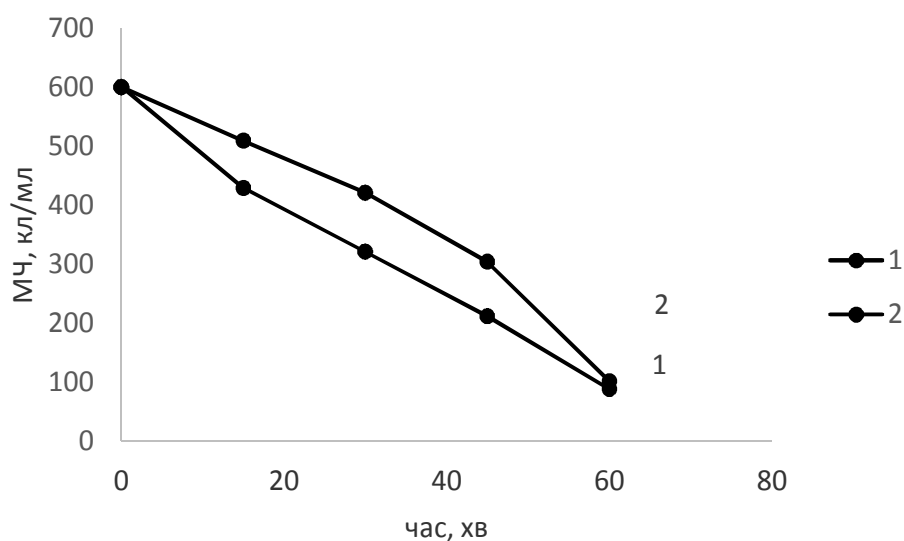
Зменшення МЧ стічних вод пивоварні, дріжджового виробництва, дріжджових лізатів задовільно описується рівнянням реакції першого порядку як і у випадку модельних сумішей і відрізняються тільки константами розкладу (рис. 4.26 а,б,в, табл. 4.9).



а)



б)



в)

Рис. 4.26. (а, б, в) Кінетичні криві зміни МЧ дріжджових розчинів, отриманих з чистої культури а), стоків дріжджзаводу б) і пивоварні в) підчас застосування віброкавітації (1) та за обробки ультразвуком (2), віднесені на 100 Вт електричної потужності. Температура 20⁰С, частота 37 Гц

Таблиця 4.9

Константи розкладу клітин дріжджів у розчинах отриманих чистої культури, стоків дріжджзаводу і пивоварні підчас застосування віброкавітації та обробки ультразвуком, віднесені на 100 Вт електричної потужності. Температура 20⁰С, частота 37 Гц

МЧ, кл/мл	Віброкавітація	УЗ кавітація
600	0,0342	0,0343
16000	0,0594	0,0563
2,6*10 ¹²	0,0878	0,0819

Вже за 1 годину обробки за частоти 50 Гц ступінь руйнування живих клітин дріжджів сягає 99,8%, зменшення показника ХСК складає 45%, що є задовільним для технологічного впровадження (рис. 4.27).

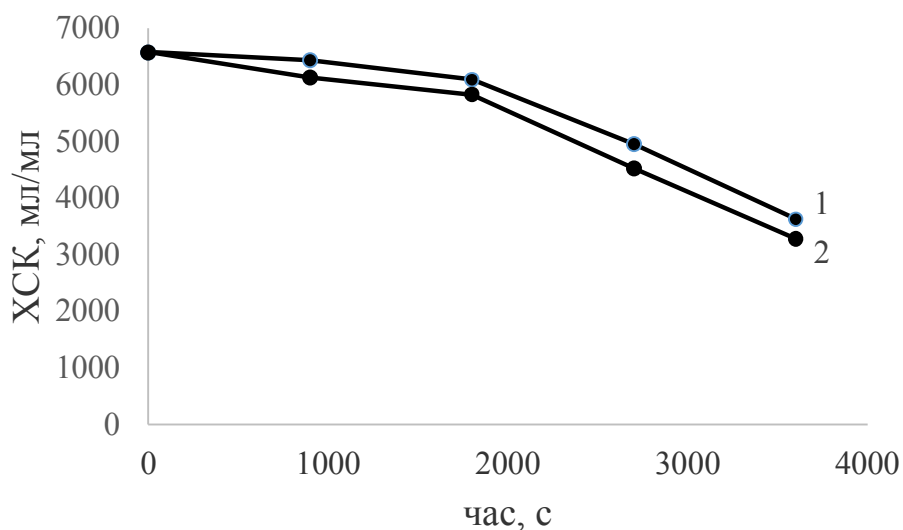


Рис. 4.27 Зміна в часі величини ХСК дріжджового розчину, отриманого з чистої культури дріжджів при обробці ультразвуком (1) та при застосуванні віброкавітації, віднесені на 100 Вт електричної потужності. Температура 20⁰С, частота 37 Гц

Однак час обробки суттєво залежить від частоти. На рис. 4.30 наведено залежність ступеня відмирання клітин дріжджів від частоти коливань декзбурювачів кавітації і видно, що найбільшого ефекту досягнуто на частоті 37 Гц. Ця частота є резонансною, за якої досягається максимальний результат за мінімальної витрати енергії, що потрібна для збурення кавітації, тобто частота коливань дек кратна або рівна частоті коливань зародків кавітації. Тому оптимальною частотою є 37 Гц. На рис. 4.26 (а, б, в) та 4.27 показано, що застосування віброкавітаційного пристрою дає аналогічний ефект як і за УЗ кавітації. Але якщо проаналізувати затрати електричної енергії на створення процесу кавітації, то УЗ генератор споживає 1,4 кВт, а випромінює тільки 100 Вт, що пов'язано із втратами енергії підчас перетворення електричної енергії в

магнітне поле, а його – у механічні коливання магнітостріктора. Віброкавітатор споживає 800 Вт і випромінює також близько 800 Вт (к.к.д. приблизно 98%). Тому економічно доцільно для збурення кавітації використовувати віброрезонансні низькочастотні кавітатори.

Рис. 4.28 ілюструє залежність ступеня відмирання клітин дріжджів від частоти коливань дек-збурювачів кавітації та початкової концентрації клітин мікроорганізмів.

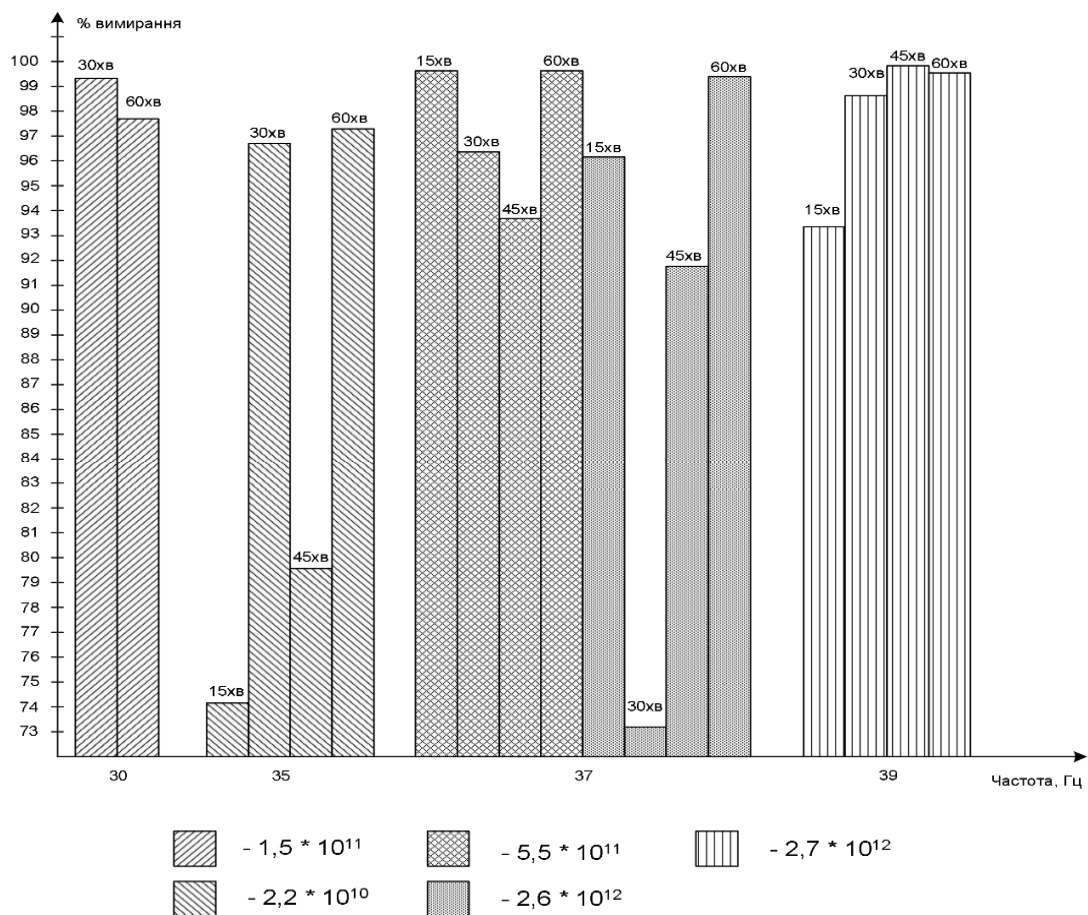


Рис. 4.28. Залежність ступеня відмирання клітин дріжджів від частоти коливань дек-збурювачів кавітації та початкової концентрації клітин мікроорганізмів

4.5 Порівняльний аналіз зміни ХСК за аеробних та анаеробних умов.

Висока ефективність зменшення показника ХСК під час обробки ультразвуком в атмосфері кисню пов'язана з тим, що в умовах кавітації утворюються пероксирадикали, пероксиди і оксорадикали, які приймають участь у радикально-ланцюговому окисненні органічних сполук і забезпечують високу швидкість процесу [110, 111]. З метою узагальнення цієї моделі під час застосування для широкого кола водних систем, які містять органічні та біологічні домішки, було проведено дослід з обробки природної води різних водойм за аеробних і анаеробних умов.

Отримані результати дослідження показують (рис. 4.29), що ХСК практично не змінюється за відсутності кисню (анаеробні умови). Барботування повітря та кисню через воду впродовж обробки в умовах кавітації підвищує швидкість зміни ХСК у порівнянні з швидкістю в аеробних умовах (рис. 4.29, криві 2, 3). Окиснення в анаеробних умовах не відбувається через відсутність ефективних окисників в системі і відповідно радикальних процесів окиснення. Хоча можна очікувати, що в даній системі можуть відбуватись процеси деструкції продуктів розкладу мікроорганізмів з утворенням газоподібних речовин, які дещо зменшують ХСК системи. Утворення гідрокси- та пероксирадикалів під час акустичної обробки води за анаеробних умов, яке описане в низці робіт [112-114], очевидно, практично не впливає на зміну ХСК дисперсій мікроорганізмів.

Порівняння швидкостей окиснення органічних речовин в аеробних та анаеробних умовах дозволяє зробити висновок, що радикали $\text{HO}\cdot_2$ мають вищу окислювальну здатність, ніж гідроксирадикали, що підтверджує отримані результати впливу кавітації на дріжджовмісні стічні води.

Схема ультразвукового розщеплення води:



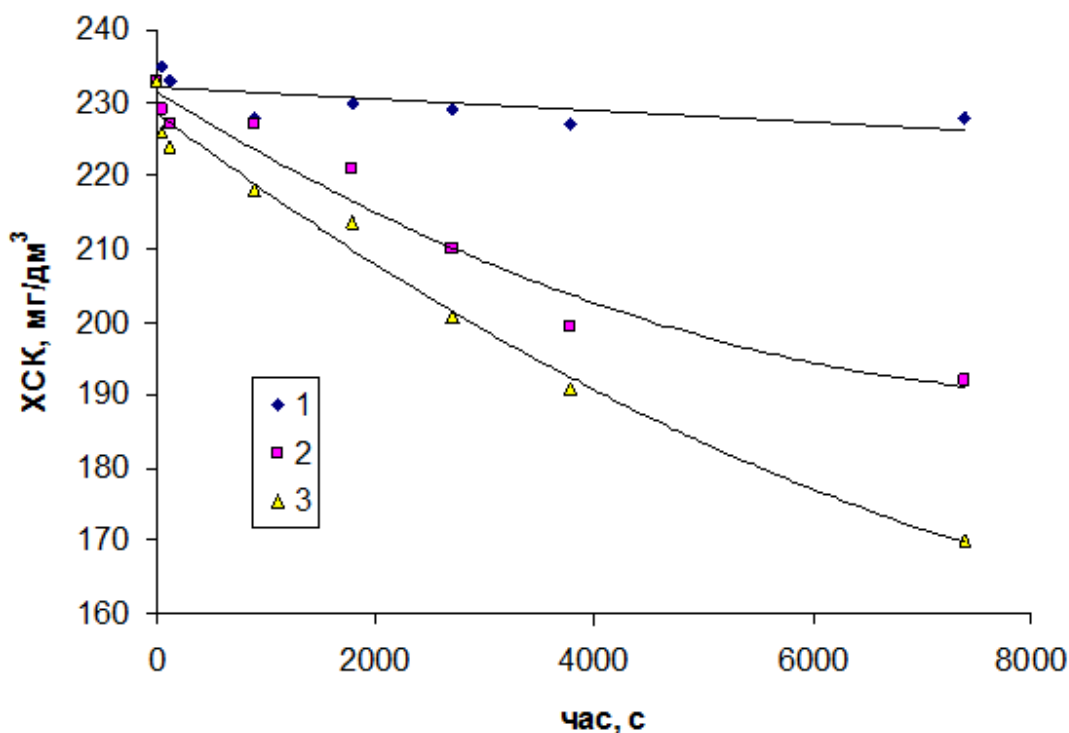


Рис. 4.29. Зміна ХСК води з дренажних систем сільськогосподарського підприємства Пустомитівського району в часі впродовж ультразвукової обробки за анаеробних умов (1), в присутності повітря (аеробні умови) (2) і під час барботування кисню через дисперсію (3).

Дослідження вмісту пероксидів йодометричним методом під час обробки води ультразвуком не дозволило виявити їх концентрацію в тих межах, які дозволяють визначити цей метод. Очевидно, в даному випадку похибка експерименту значно перевищує точність методу, хоча можливість існування пероксидів в достатніх концентраціях в умовах експерименту також може бути обмежена рН середовища та присутністю у воді домішок органічних речовин, здатних до окиснення.

Підтвердженням перебігу ланцюгового процесу можуть бути дані табл. 4.10, які показують збільшення константи швидкості процесу майже вдвічі під час

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

Таблиця 4.10.

Константи швидкості зміни ХСК забрудненої води в часі впродовж ультразвукової обробки в анаеробних умовах, в присутності повітря і барботування кисню через дисперсію (аеробні умови) $\tau = 1$ год, $T = 308$ К.

Зразок	умови	R ²	k, л/мг с
Вода після очисних споруд ЗАТ «Ензим»	анаеробні	–	–
Вода після очисних споруд ЗАТ «Ензим»	Аеробні (барботування повітря)	0.981	$(4.05 \pm 0,12) \cdot 10^{-6}$
Стічна вода пивоварні «Кумпель»	Аеробні (барботування повітря)	0.994	$(3.95 \pm 0,18) \cdot 10^{-6}$
Вода після очисних споруд ЗАТ «Ензим»	Аеробні (барботування кисню)	0.999	$(8.67 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$
Стічна вода пивоварні «Кумпель»	Аеробні (барботування кисню)	0.998	$(6.76 \pm 0,14) \cdot 10^{-6}$

4.6. Вплив природи, концентрації забруднення у воді і тривалості озвучення на зміну величини ХСК.

Очевидно, що природа органічних сполук та їх концентрація може кардинально впливати на кінетику процесу їх окиснення підчас обробки води

ультразвуком в присутності кисню [100-102]. Саме тому в даному розділі ми наводимо можливі відхилення від раніше описаних даних. Підчас великого забруднення води, що надходить із дренажних систем полів до природних водойм уже через 2 год обробки ультразвуком в атмосфері кисню ефективність зменшення ХСК становить 75% (рис. 4.30), а далі практично не змінюється. Це, очевидно, пов'язано з тим, що органічні домішки, які присутні в природній воді, мають різну реакційну здатність до радикально-пероксидного окиснення і є певний тип речовин, які в даних умовах не окислюються, що і спостерігається під час зміни ХСК від часу.

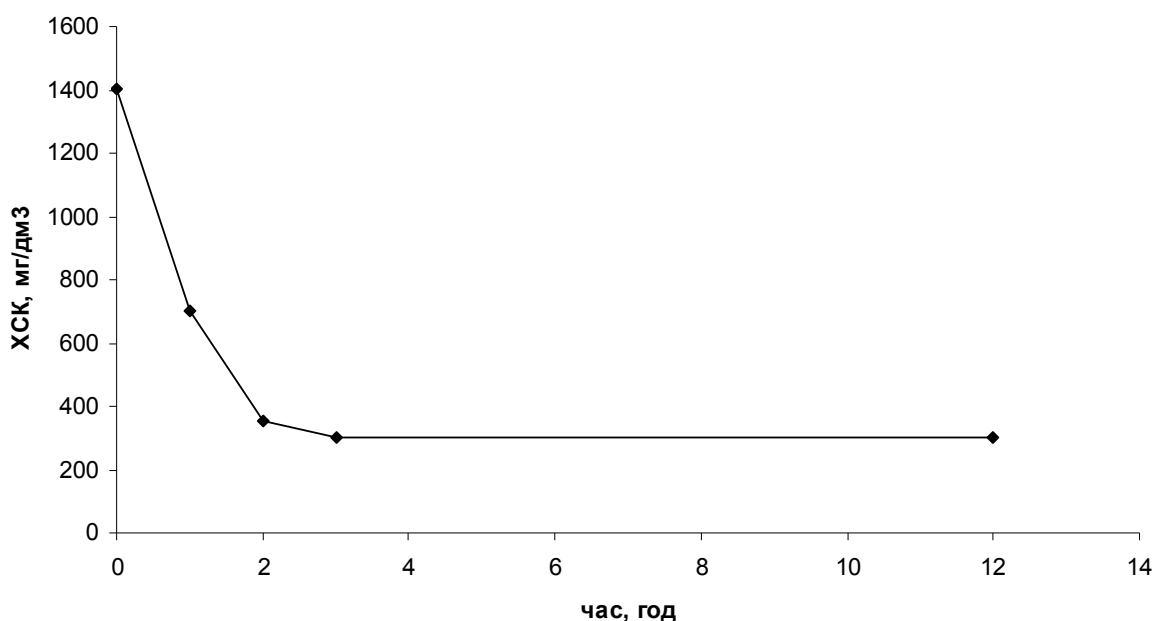


Рис. 4.30. Залежність величини ХСК від часу обробки ультразвуком для забрудненої води поблизу дренажних систем сільськогосподарських підприємств Жидачівського району

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

умовах зберігання дисперсій, необроблених ультразвуком, значення ХСК повільно зростає, досягаючи максимуму протягом 6-10 днів і далі залишається постійною. Під час зберігання в аеробних умовах розчинів із надлишком органічних речовин значення ХСК за 2 тижні зменшилось із 7181 мг/дм³ до 6504 мг/дм³. Під час зберігання води, обробленої ультразвуком, значення ХСК залишались постійним впродовж 2 тижнів (рис. 4.31).

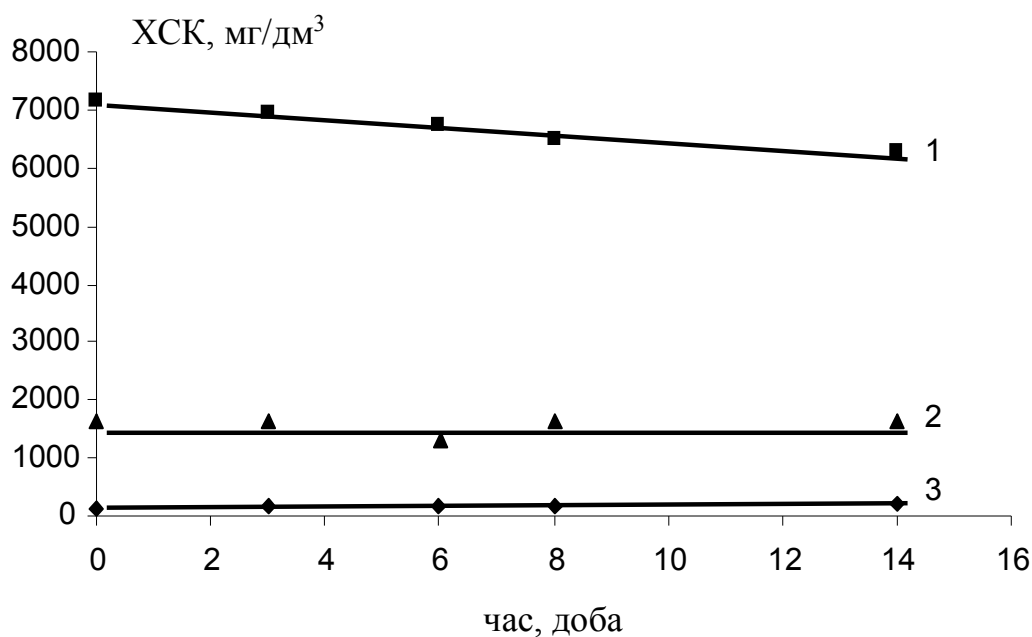


Рис. 4.31. Зміна в часі ХСК води з різними концентраціями біологічного та органічного забруднення, оброблених ультразвуком

Слід зазначити, що процеси окиснення органічних домішок у воді продовжуються ще протягом певного часу після припинення обробки води ультразвуком, про що свідчать дані табл. 4.11.

Таблиця 4.11.

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

Період року	T, год.	ХСК, мг/дм ³
Навесні	0	1404
	1	702
	2*	351
	3	300
	24	300
Взимку	0	310
	1	273
	2*	253
	2,5	224
	24	233

2* - дія ультразвуку припинена

Як видно з таблиці 4.11, зменшення величини ХСК спостерігається ще протягом 2 – 3-х годин після обробки води ультразвуком. Це, очевидно, обумовлено великою концентрацією кисню в воді та значною концентрацією активних радикалів, які утворилися під час обробки води ультразвуком. Кількість залишкових органічних сполук у воді залежить як від виду мікроорганізмів в досліджуваній системі, так і від їх кількості і терміну протікання мікробіологічних процесів до обробки системи ультразвуком. Кавітаційна обробка води, що містить органічні та біологічні забруднення, показала, що після двох годин озвучування ступінь перетворення органічної складової становила 32%, а біологічної – майже 90%. Після припинення дії ультразвуку воду залишали у відкритій системі і

спостерігали за значеннями ХСК і МЧ впродовж двох тижнів. Як видно з рис. 4.32, протягом двохтижневого зберігання ХСК води практично не змінюється (в межах похибки експерименту), а мікробне число починає зростати, починаючи з другої доби зберігання і досягає початкового значення на кінець сьомого дня.

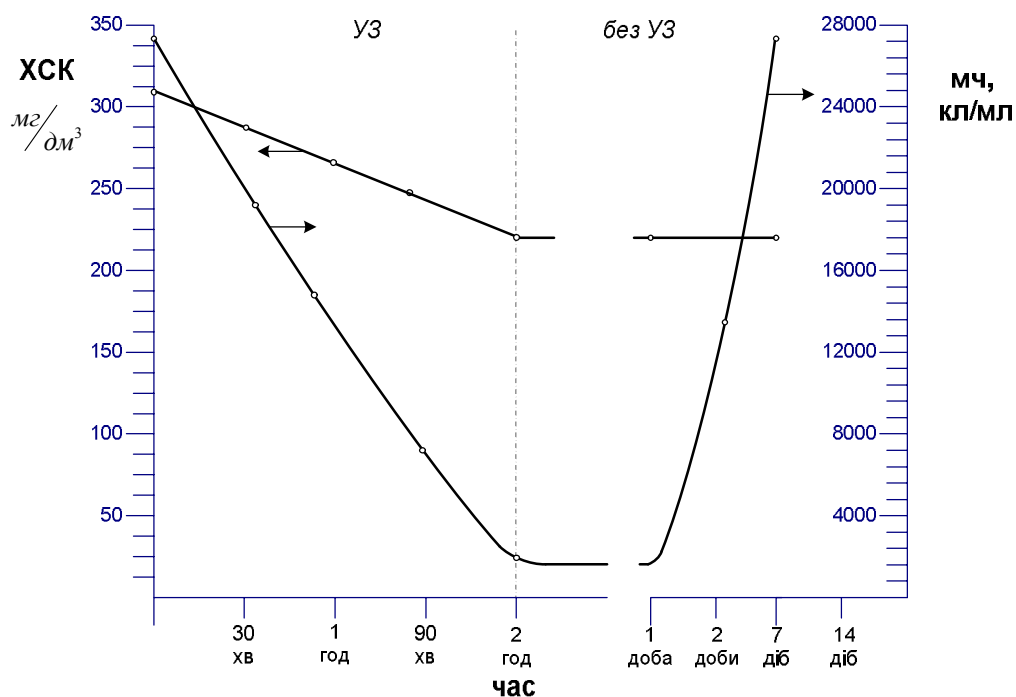


Рис. 4.32. Залежність зміни ХСК та МЧ стічної води ЗАТ «Ензим» при обробці ультразвуком та її зберіганні

Зростання МЧ води, яка початково містить біологічні забруднення і органічну складову, але яка не піддавалась ультразвуковій обробці, наступає відразу. Зазначимо, що пост-ефект дії ультразвуку є аналогічним для фотохімічної обробки води, однак для фотохімічного ініціювання він є значно нижчим (до 2 год). Отже, для ультразвукової обробки води з метою усунення біологічних

забруднень, можна застосувати метод перерваного ініціювання, який застосовується в реакціях окиснення органічних сполук.

4.7. Висновки до 4 розділу:

1. Зміна концентрації мікроорганізмів в часі впродовж обробки ультразвуком відбувається за рівнянням першого порядку, а константа швидкості процесу зростає під час аерації суспензії киснем та в присутності гідроген пероксиду.
2. Процес окиснення глюкози в акустичному полі відбувається за реакцією першого порядку, а органічних сполук, які виділяються під час руйнування мікроорганізмів описується рівнянням другого порядку, що пов'язано з гетерогенністю системи.
3. Глюкоза інгібує радикально-ланцюгове окиснення органічних речовин, що виділяються під час механічного руйнування дріжджів під дією ультразвуку.
4. Максимальна ефективність окиснення досягається впродовж 1-1,5 год., під час обробки ультразвуком системи, яка містить водорозчинні органічні сполуки і мікроорганізми. При цьому клітини мікроорганізмів практично повністю руйнуються, а в середовищі залишаються органічні сполуки, стійкі до окиснення.
5. Кінетичні закономірності та особливості дії УЗ на модельні суміші (порядки реакції, синергічний ефект) спостерігаються і на промислових стічних водах, що містять дріжджі.
6. Отримані кінетичні закономірності впливу кавітації на дріжджовмісні стічні води справджуються і в процесах очищення води з іншими типами біологічного забруднення.
7. Досліджено ефективність віброкавітаційної обробки при очищенні стічних вод з різною концентрацією біологічного забруднення на різній частоті коливань дек-збурювачів кавітації. Найбільшого ефекту досягнуто на частоті 37 Гц, що підвищує екологічну безпеку підприємства.

8. Показано, що ефективність віброкавітаційних пристроїв є вищою, ніж УЗ генераторів за нижчого енергоспоживання. Хімічні та біологічні ефекти при застосуванні віброкавітації аналогічні УЗ.
9. Показано, після ультразвукової обробки забрудненої води спостерігається пост-ефект дії акустичної кавітації, який полягає в зменшенні кількості мікроорганізмів в одиниці об'єму та ХСК. В обробленій УЗ воді ріст мікроорганізмів починається тільки через 24 години.

Результати, наведені в розділі 4, опубліковано в роботах [115-120].

РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ КАВІТАЦІЇ В ПРОЦЕСАХ ДЕЗАКТИВАЦІЇ ДРІЖДЖІВ

5.1 Підвищення екологічної безпеки підприємств харчової промисловості.

Підчас проектування та розміщення промислового підприємства на території або поблизу міста або підчас вирішення питання про спільне очищення та знешкодження стічних вод від кількох підприємств промислової зони і наближеного до неї житлового масиву забруднені промислові стічні води можуть бути відведені безпосередньо в міську каналізаційну мережу. При цьому вони повинні відповідати нормам відведення в каналізаційну мережу. У даному випадку буде здійснюватися спільне очищення суміші промислових і побутових стічних вод на єдиних міських очисних спорудах каналізації [121].

На підприємствах України, як правило, часто використовують морально-застаріле та фізично-зношене обладнання, а також, мало наявних енергозберігаючих технологій, що в свою чергу зумовлює інтенсивне використання ресурсів, мало контрольовані викиди токсичних речовин атмосфери, котрі негативно впливають на екологічну ситуацію загалом. Отже, на сьогоднішній день рівень техногенно-екологічної безпеки на промислових підприємствах є одним з важливих чинників, що сприятимуть усуненню екологічних ризиків [122].

Розвиток підприємств харчової промисловості в Україні в сучасних умовах супроводжується ростом їх екологічної небезпеки. Підприємства харчової промисловості створюють складну екологічну ситуацію адже, як правило, не впроваджують безвідходні та маловідходні технології, мають низькі ступені очищення стічних вод, викидів забруднювальних речовин в атмосферу та значну кількість відходів виробництва. Водночас від підприємств харчової галузі

очікують якісних, екологічно безпечних продуктів харчування, що потребує вирощування екологічно-чистої сільськогосподарської сировини. Тому на підприємствах харчової галузі в першу чергу необхідно створювати сучасні надійні системи екологічного управління, які дозволять захистити довкілля від шкідливого впливу виробництва [121].

Для харчової промисловості велике значення має екологізація технологій. Це передбачає систему заходів щодо запобігання негативному впливу виробничих процесів на природне середовище. Екологізації технологій досягають завдяки впровадженню маловідходних технологій чи технологічних зв'язків, що забезпечують мінімум шкідливих викидів [121]. Проблема екологізації виробництва стосується всього комплексу економічних, соціальних проблем функціонування господарського механізму і характеру використання виробничого потенціалу галузі, територіальної раціональності та екологічної безпеки розміщення продуктивних сил, створення умов для забезпечення соціально-екологічної стабільності території. Екологізації виробництва досягають завдяки раціональному переробленню сировини і впровадженню безвідходних і маловідходних технологій, які характеризуються мінімумом розсіюваних та неутилізовуваних відходів, що не забруднюють навколишнє природне середовище. З цією метою впроваджують технології комплексного перероблення сировини, оптимізують технологічні параметри технологій та здійснюють їх автоматизацію, розробляють ефективні системи очищення газо-димових викидів в атмосферне повітря, стічних вод з використанням останніх у циклах замкненого водообороту, утилізують відходи виробництва, розробляють систему заходів щодо збереження паливно-енергетичних та інших природних ресурсів. Усе це в кінцевому підсумку сприяє виготовленню високоякісної екологічно безпечної харчової продукції за мінімальних витрат природних ресурсів та збереженню стійкої динамічної рівноваги в природному середовищі біосфери Землі [123].

Збереження стабільного позитивного приросту продукції у харчовій промисловості потребує постійного техніко-технологічного оновлення підприємств, тому що недостатній рівень розвитку технологічної бази, притаманний багатьом структурним підрозділам цього виду діяльності, становить проблему, яка вимагає активізації інноваційної діяльності, задіяння важелів, які сприяють підвищенню ефективності виробництва.

У результаті аналізу роботи очисних споруд підприємств харчової промисловості підтверджено низьку ефективність класичної біотехнології, що пояснюється непристосованістю конструкцій та біоценозів біологічних очисних споруд до складу стічних вод [124]. 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 [124]. Для біофільтрів характерним недоліком є замулення фільтрувального завантаження. Також підтверджено недоцільність первинного відстоювання стічних вод (ефект затримки завислих речовин у кращому випадку становить 30%; часто спостерігається загнивання осаду у відстійниках) [125]. 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 поєднаннях фізико-хімічні методи видалення з води органічних речовин, коригування сольового складу [126].

Із поміж різноманітних методів фізичних впливів на процеси водопідготовки та водоочищення, у тому числі і від біологічного забруднення, широкого застосування набули методи кавітаційної обробки води, в основу яких покладено ультразвукове [123] та гідродинамічне [123] збурення кавітації в рідинах.

Поєднуючи доволі високі ступені хімічного очищення та біологічного знезараження завдяки ініціюванню та активації окисних реакцій у збуреному в рідинах кавітаційному полі ці методи, поряд з тим, не піддають оброблювані рідини подеколи шкідливим потужним високоенергетичним впливам, не передбачають потреби у спеціальних підготівельних та заключних операціях, крім очищення рідин від механічних домішок, можуть органічно поєднуватись із подачею в зону кавітації додаткових газових активаторів та каталізаторів тощо. Однак і цим методам притаманні певні недоліки, зокрема дискретність обробки, незначна продуктивність та висока енергоємність для ультразвукового методу, недостатні ступінь очищення та рівномірності обробки тощо для гідродинамічного. Тому актуальними залишаються дослідження, спрямовані на створення сучасних новітніх технологій водопідготовки та водоочищення, спроможних поєднувати високу ступінь очищення води із значною продуктивністю, та обладнання для їх реалізації.

Вібраційний електромагнітний кавітатор резонансної дії для збурення кавітації належить до галузі обладнання кавітаційних хіміко-технологічних процесів. Він може бути застосований, наприклад, для водоочищення, знезараження питної води, стоків хімічних, харчових та переробних підприємств від різноманітних забруднень, в тому числі і біологічних. Даний кавітатор належить до групи обладнання фізико-хімічних методів кавітаційного ініціювання та активації окиснювально-відновлювальних реакцій у рідинах енергією сплескування великої кількості самозароджуваних кавітаційних бульбашок [123].

Механізми впливу та анаеробна дія кавітаційного поля на мікроорганізми, які забруднюють воду, підчас застосування електромагнітного віброкавітатора аналогічні пристроям гідродинамічної дії. Тут вивільнена при сплескуванні кавітаційних бульбашок енергія призводить до різкого розширення клітин мікроорганізмів і розриву їх мембран, тобто до руйнування оболонок мікроорганізмів, внаслідок чого забруднена вода очищується від біологічного

забруднення. Поряд з тим, як відомо, сплескування кавітаційних бульбашок активізує окисні реакції в рідині, що додатково сприяє очищенню забрудненої води, підвищуючи її фізико-хімічні показники [123]. Отже, завдяки тому, що ефекти, які супроводжують кавітацію, також впливають і на оброблюване середовище, змінюючи його фізико-хімічні властивості, крім біологічного знезараження води появляється і можливість її додаткового очищення, що є важливим для процесів водопідготовки. Практично виникає можливість технологічно цілеспрямовано і ефективно використовувати кавітаційну дію у виробничих процесах [124, 131].

5.2. Опис технологічної схеми та конструкції апарата для віброкавітаційного процесу очищення води.

Поряд із традиційними методами, можна використовувати інноваційні процеси очищення або доочищення стічних вод промислових підприємств з використанням прогресивних технологій. З метою спрощення технологічної схеми, при збереженні якісних показників очищеної води, в її основу було поставлено задачу розробити спосіб очищення та знезараження стічних вод з використанням фізичних методів, а саме кавітаційних. До числа таких методів належить віброкавітаційна обробка рідких середовищ, яка базується на результатах попередніх експериментальних досліджень, дозволяє прискорити очищення природних і стічних вод як від біологічних, так і хімічних забруднень.

У роботі запропоновано метод очищення стічних вод харчових підприємств, в основі якого лежить віброкавітаційна обробка води [127]. Для підвищення повноти видалення органічних сполук додатково вводяться гази – кисень або повітря, які у даному випадку відіграють роль додаткових центрів кавітації, що сприяють утворенню нових бульбашок, знижуючи міцність міжмолекулярних (водневих) зв'язків води, що стає причиною появи мікронадривів, а також ведуть

до окиснення органіки та порушення її суцільності, при цьому зменшуються затрати енергії на формування в рідині парогазової фази, яка передує самозародженню кавітації [128].

Витрата газу підбирається так, щоб компенсувати дегазацію оброблюваної рідини, забезпечити стабільну інтенсивність сформованого кавітаційного поля. Для реалізації розробленого методу очищення стічних вод харчових підприємств з метою дезактивації дріжджових клітин запропоновано технологічну схему, показану на рис. 5.1.

Першим етапом процесу є механічне очищення від крупних агломератів дріжджових клітин (якщо це необхідно), яке передбачає очищення на сорбентах [129], що відбувається в адсорбері 2, в який вода подається з ємності 1.

Другим етапом є фізико-хімічне очищення. На лінії подачі стічної води після адсорбційного очищення розміщено штуцер подачі газів (кисню або повітря), які подаються з балона 3 або компресором 4 відповідно, після якого вода надходить у вібраційний електромагнітний кавітатор резонансної дії 5, де очищення води відбувається в неперервному режимі за інтенсивної подачі в нього газу для інтенсифікації кавітаційної обробки. Продуктивність кавітаційної обробки становить 5 м³/год за питомих енергозатрат 0,8 кВт/м³. В залежності від виду стоків, для регулювання тиску системи в апараті 5 вмонтовано регулювальні вентилі 6 і манометри 7. Для запобігання перегріву електромоторів 8 в кожух реактора передбачено можливість подачі води. Воду після віброкавітаційного очищення подають в сепаратор 9 через дроссель 11, де відбувається розділення очищеної води від розчинених газів. Рециркуляцію газу проводять компресором 4, або скидають в атмосферу. Очищену воду подають у ємність 10 для подальшого її цільового використання або скиду в каналізацію.

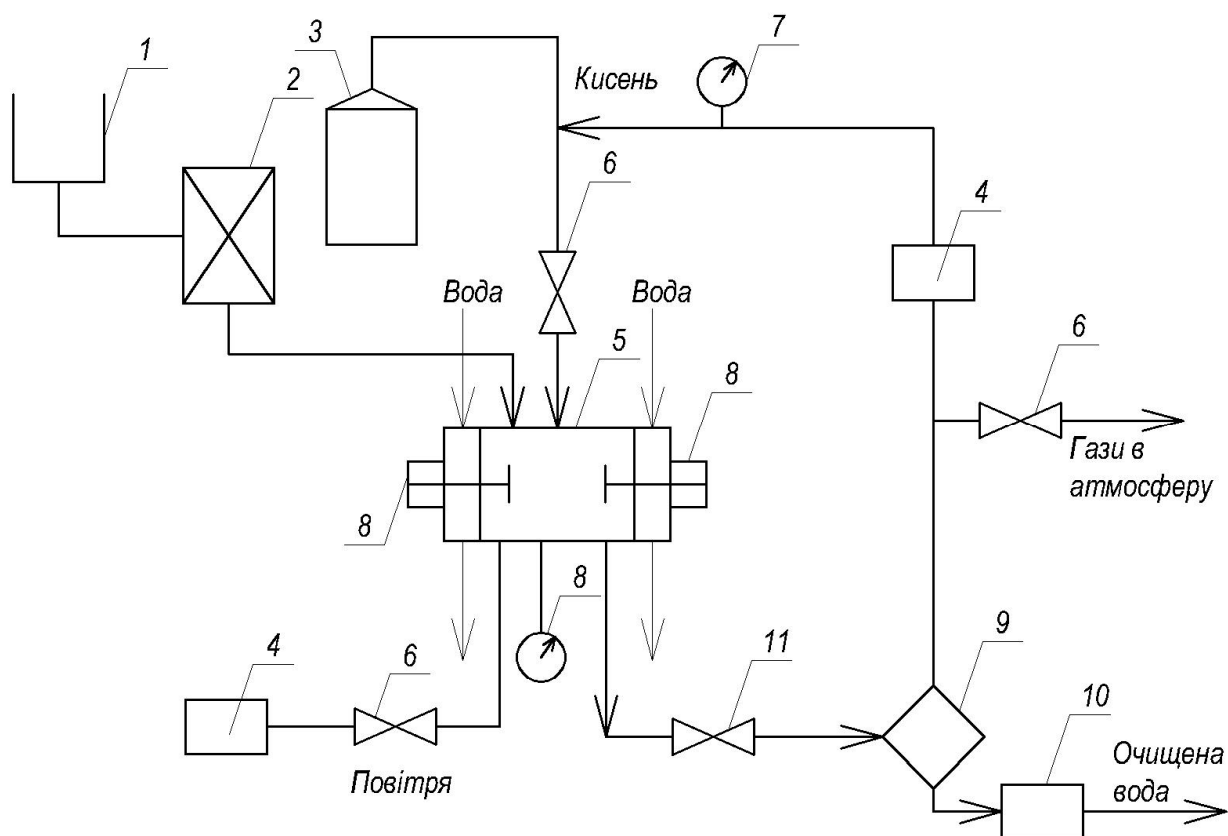


Рис. 5.1. Принципова технологічна схема дезактивації дріжджових стоків:
 1 – ємність для води, 2 – адсорбер, 3 – кисневий балон, 4 – компресор, 5 – вібраційний електромагнітний кавітатор, 6 – регулювальний вентиль, 7 – манометр, 8 – електродвигун, 9 – сепаратор, 10 – ємність для очищеної води, 11 – дросель

5.3. Оцінювання еколого-економічних збитків від антропогенного впливу на довкілля

5.3.1. Оцінювання платежів (зборів) за розміщення відходів.

Система екологічних платежів (зборів) в Україні виконує дві основні функції: по - перше, забезпечує збір і накопичення необхідних фінансових коштів

для реалізації за ходів екологічної спрямованості; по - друге, сприяє формуванню економічних мотивів екологізації процесів виробництва і споживання виробів і послуг. При цьому ставки платежів (зборів) повинні відповідати декільком вимогам:

а) враховувати основні закономірності (пропорції) впливу різних екодеструктивних факторів на економічні інтереси господарських суб'єктів;

б) підтримувати рівновагу між інтересами виробників і споживачів продукції;

в) враховувати загальну економічну ситуацію в країні і не викликати тотального підриву економічної системи (зокрема, масового банкрутства підприємств).

Величина зборів за розміщення відходів ($P_{рв}$):

$$P_{рв} = E (N_{бі} \times M_{лі} \times K_{т} \times K_{о}) + (K_{п} \times N_{бі} \times M_{пі} \times K_{т} \times K_{о}) \quad (5.1)$$

де $M_{лі}$ - обсяг відходів і - го виду в межах ліміту (відповідно до дозволів на розміщення) (т);

$M_{пі}$ - обсяг понадлімітного розміщення відходів (різниця між обсягами фактичного розміщення і лімітом) і - ї забруднюючої речовини (т);

$N_{бі}$ - норматив збору за тону відходів і - го виду в рамках ліміту , у гривнях за тону (грн/т);

$K_{т}$ - коригувальний коефіцієнт, що враховує розташування місця розміщення відходів;

$K_{о}$ - коригувальний коефіцієнт, що враховує облаштування місця розміщення відходів;

$K_{н}$ - коефіцієнт кратності збору за понадлімітне розміщення відходів - 5.

При розрахунках приймемо наступні значення коефіцієнтів:

$K_{т} = 1$ - як для місця, що розташоване за межами населених пунктів (на відстані більше 3 км від їх меж);

$K_0 = 1$ - як для спеціально створеного місця складування, що забезпечує захист атмосферного повітря та водних об'єктів від забруднення.

Виробничі стічні води підприємств харчової промисловості, наприклад молокозаводи належать до групи стоків з органічними забрудненнями, хімічними речовинами, які застосовують для миття ємностей, апаратури і підлоги, тому можна вважати, що стічні води підприємств харчової промисловості відносяться до третього класу токсичності, тобто до помірно небезпечних; тому норматив збору відходу складе $N_6 = 7,52$ грн/т. Збір за забруднення навколишнього природного середовища проводять починаючи з 1 січня 2008 р.

$$N_i = N_n * I / 100 * H, \quad (5.2)$$

де N_i - проіндексований норматив збору у поточному році, гривень з копійками (з округленням до двох десяткових знаків) за 1 т (одну одиницю);

N_n - проіндексований норматив збору у попередньому році, гривень з копійками (з округленням до двох десяткових знаків) за 1 т (одну одиницю);

I - індекс споживчих цін (індекс інфляції) за попередній рік, відсотків.

У разі коли індекс споживчих цін (індекс інфляції) за попередній рік не перевищує 10 відсотків, індексація нормативів збору не проводиться.

Як відомо, у 2016 році індекс інфляції склав 101,8.

Проведемо розрахунок із врахуванням I :

$$P_{pv} = 14779 * 7,52 * 101,8 / 100 = 112249,461 \text{ грн.}$$

5.3.2. Рекомендації для еколого-економічної ефективності природоохоронних заходів.

У вузькому розумінні природоохоронні заходи - це ті види господарської діяльності, які безпосередньо спрямовані на вирішення певних природоохоронних завдань. Як правило, подібні заходи мають одноцільову спрямованість, тобто призначені для досягнення однієї конкретної природоохоронної мети. У широкому розумінні до середовищезахисних заходів можна віднести всі види господарської діяльності, що як прямо, так і побічно сприяють зниженню або ліквідації негативного впливу людини на довкілля.

Зокрема, серед згаданих вище природоохоронних заходів до логічно спрямованих дій у широкому розумінні належать ті, які так чи інакше підвищують загальну ефективність функціонування економічних систем. У кінцевому підсумку це обумовлює зменшення ресурсомісткості виробництва одиниці продукції (виконання певної роботи, надання послуг). Інакше кажучи, зменшується питома потреба в зазначених ресурсах.

Безпосередніми наслідками цього є відносне зменшення екологічного тиску на стадіях виробництва: зникає (або зменшується) потреба в ресурсі - зникають (або зменшуються) і негативні наслідки його виробництва. Як правило, екологічно спрямовані заходи непрямої дії мають багатоцільовий характер. Крім екологічних ефектів, вони дають можливість отримати цілу низку економічних і соціальних результатів (зокрема, зменшення виробничих та невиробничих витрат, поліпшення за рахунок цього достатку людей тощо). Подібні заходи можуть мати на меті:

- раціоналізацію розміщення підприємств;
- економію ресурсів;
- упровадження маловідходних технологічних процесів;
- зміну обсягів інфраструктури виробництва;

- збільшення випуску екологічно чистої продукції;
- регулювання транспортних потоків та ін.

Економічний ефект - виражений у вартісній формі будь - яких дій (зокрема, зазначених вище господарських заходів).

У тому випадку, якщо згадані результати впливають не тільки на суто виробничу сферу, але й обумовлюють зміни, пов'язані з впливом на здоров'я або умови життєдіяльності людини прийнято говорити про соціально-економічний ефект. Якщо ці зміни стосуються природоохоронної сфери, використовують вираз еколого-економічний ефект.

Принциповий взаємозв'язок між зазначеними двома поняттями може бути виражений формулою:

$$E = P - Z \quad (5.3)$$

де E - величина умовного економічного ефекту;

P - величина економічного результату;

Z - повні витрати на реалізацію заходу, завдяки якому з'явився ефект.

Для рівня підприємства показники набувають наступного змісту:

P - загальна виручка підприємства внаслідок здійснення природоохоронних заходів;

Z - витрати на реалізацію природоохоронних заходів;

E - прибуток.

Відповідно для багатоцільових заходів:

$$P = \Delta Y + \Delta BP \quad (5.4)$$

де ΔY - ліквідований (для короткострокових) або усунений (для довгострокових) економічний збиток, грн./рік; розраховується за формулою:

$$\Delta Y = Y_1 - Y_2, \quad (5.5)$$

де Y_1 , Y_2 - сумарний економічний збиток до і після проведення природоохоронних заходів;

ΔBP - приріст виробничих результатів внаслідок здійснених заходів.

Величина Z розраховується за формулою:

$$Z = C + E_n K \quad (5.6)$$

де C – експлуатаційні витрати;

E_n – коефіцієнт приведення одноразових вкладень до одного року – коефіцієнт дисконтування (приймається в діапазоні 0,12...0,15); у подальших розрахунках прийматимемо значення E_n таким, що дорівнює 0,15;

K – капітальні витрати, необхідні для впровадження заходу.

Якщо результати економічної діяльності перевищують витрати, говорять про позитивний ефект (підприємство отримує прибуток), в іншому разі - про негативний ефект (збитки, шкода, втрати та ін.).

Ефективність визначається відношенням результату (ефекту) до витрат, що забезпечили його отримання. Вона показує не сам результат, а те, якою ціною він був досягнутий. Тому ефективність найчастіше характеризується відносними показниками, що розраховуються на основі двох груп характеристик (параметрів) - результату і витрат.

Економічна ефективність - це вид ефективності, що характеризує результативність діяльності економічних систем (підприємств, територій, національної економіки). Головною особливістю таких систем є вартісний характер засобів (видатків, витрат) досягнення цілей (результатів), а в деяких випадках і самих цілей (зокрема, одержання прибутку).

У загальному вигляді принципова схема визначення показника ефективності може бути виражена формулою:

$$e = E/Z \quad (5.7)$$

де e - показник економічної ефективності;

E - величина економічного ефекту;

Z - витрати ресурсів на забезпечення зазначеного економічного ефекту.

Однією з форм показника абсолютної економічної ефективності є термін (строк) окупності витрат (капітальних вкладень). Він характеризує період,

протягом якого витрати на реалізацію природоохоронного заходу повністю повертаються за рахунок отриманого ефекту. Термін окупності визначається зворотним співвідношенням витрат і річного ефекту:

$$T_{ок} = Z/E_{річ} \quad (5.8)$$

де Z - витрати на реалізацію заходу протягом усього періоду його дії; як варіанти можуть використовуватися: величин а повних витрат або тільки капітальних вкладень (грн);

$E_{річ}$ - величина чистого річного економічного ефекту (грн/рік)

Модернізація основних фондів (збільшення капітальних вкладень) часто дає можливість знизити величину поточних (експлуатаційних) витрат.

У цьому випадку прийнято говорити про термін (строк) окупності додаткових капітальних вкладень:

$$K_{кв} = (K_2 - K_1)/(Z_2 - Z_1) \quad (5.9)$$

де K_1 і K_2 - відповідно капітальні вкладення до і після проведеного заходу;

Z_1 і Z_2 - відповідно поточні витрати до і після проведеного заходу.

Показники економічної ефективності є найважливішими інструментами реалізації економічної політики на рівні підприємств, регіонів, національної економіки. На рівні підприємств вони є ключовим засобом обґрунтування управлінських рішень з організації інвестиційної діяльності, оптимізації витрати ресурсів, удосконалення цінової політики.

$$T_{ок} = 43600 / 155031,71 = 0,28$$

5.4. Висновки до 5 розділу:

1. Запропоновано технологічну схему із застосуванням вібраційного електоромагнітного кавітатора для очищення виробничих стоків підприємств харчової промисловості.

2. Результати роботи передано для випробовування в лабораторії ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (м. Івано-Франківськ) та в Інститут біології тварин НАН України (м. Львів)

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи розв'язано актуальне науково-практичне завдання зниження рівня забруднення дріжджовмісних стічних вод підприємств харчової промисловості з допомогою кавітаційних технологій, що підвищує рівень екологічної безпеки підприємства.

1. Виконано аналіз сучасного стану і проблем техногенного забруднення довкілля стічними водами, що містять дріжджі та запропоновано основи технології кавітаційного знезараження біологічних та окиснення органічних забруднень стічних вод з метою зменшення викидів у навколишнє середовище.
2. Експериментально доведено, що на першому етапі обробки дисперсії мікроорганізмів ультразвуком відбувається дезагрегація колоній дріжджів і зростання кількості клітин в одиниці об'єму суміші, яку можна описати рівнянням першого порядку. На другому етапі обробки дисперсії мікроорганізмів ультразвуком відбувається руйнування клітин, що описується рівнянням першого порядку, з виділенням органічних речовин, концентрація яких зростає пропорційно ступеню декструкції клітин в системі. Визначено константи швидкості дезагрегації дріжджових клітин та розраховано константи руйнування клітин мікроорганізмів у даній системі.
3. Визначено константи швидкості інактивації мікроорганізмів та константи швидкості окиснення органічних речовин в умовах кавітації і показано, що застосування ультразвуку збільшує швидкості інактивації та окиснення на 15-40% в залежності від умов проведення процесу, причому спостерігається синергічний ефект дії ультразвуку та газу.
4. Експериментально встановлено, що глюкоза, як один з продуктів руйнування дріжджів, інгібує радикально-ланцюгове окиснення органічних сполук, які

виділяються підчас руйнування мікроорганізмів, та визначено ефективні константи інгібування цього процесу.

5. Кінетичні закономірності та особливості дії ультразвуку на модельні суміші (порядки реакції, синергічний ефект) спостерігаються і на промислових стічних водах, що містять дріжджі.
6. Вперше показано, що після ультразвукової обробки забрудненої води спостерігається пост-ефект дії акустичної кавітації, який полягає в зменшенні кількості мікроорганізмів в одиниці об'єму та ХСК. В обробленій ультразвуком воді ріст мікроорганізмів починається тільки через 24 години, тоді як підчас фотохімічного знезараження ріст мікроорганізмів спостерігався уже через 2 год.
7. Досліджено застосування вібраційного електромагнітного кавітатора для очищення дріжджовмісних стічних вод з різною концентрацією біологічного забруднення. Встановлено оптимальну частоту (37 Гц) проведення процесу. Виконано техніко-економічне обґрунтування та розраховано еколого-економічну ефективність від впровадження технології віброкавітаційного очищення виробничих стоків підприємств харчової промисловості.
8. Запропоновано технологічну схему для очищення виробничих стоків підприємств харчової промисловості, що містить вібраційний електромагнітний кавітатор. Результати роботи апробовано в лабораторії ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (м. Івано-Франківськ) та впроваджено в Інституті біології тварин НАН України (м. Львів), що підтверджується актами випробувань та впровадження.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Левандовський Л.В. Вплив відходів харчової промисловості на довкілля / Л.В. Левандовський, Є.А. Лукашевич, Г.О. Никитін, А.О. Дибя // І-й Всеукраїнський з'їзд екологів: міжнар. наук.-техн. конф.: тези допов. – С. 264.
2. Tsukamoto I. Inactivation of *Saccharomyces cerevisiae* by ultrasonic irradiation / I. Tsukamoto // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2004. – 11. – P. 61-65.
3. Mohammad H. Effectiveness of ultrasound on the destruction of *E. coli*. / H. Mohammad // *American Journal of Environmental Sciences*. – 2005. – №1. – P. 187-189.
4. Gong C. Ultrasound Induced Cavitation and Sonochemical Yields / C. Gong, D. Hart. // *Journal of the Acoustical Society of America*. – 1998. – Vol. 104. – P. 1-16.
5. Шевчук Л. Вплив ультразвуку на хімічний та мікробіологічний стан води. / Л. Шевчук, В. Старчевський // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2005. – №3. – С. 213-216.
6. Dolatowski Z. Applications of Ultrasound in Food Technology / Z. Dolatowski, J. Stadnik, D. Stasiak // *Acta Science Pollution Technology Alimentation* – 2007. – Volume 6. – Issue 3. – P. 89-99.
7. Wang S. Modeling the Oxidation Kinetics of Sonoactivated Persulfates Process on the Degradation of Humic Acid / S. Wang, N. Zhou, S. Wu, Q. Zhang, Z. Yang // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2015. – Volume 23. – P. 128-134.
8. Mahamuni N. Advanced Oxidation Processes (AOPs) Involving Ultrasound for Waste Water Treatment: a Review with Emphasis on Cost estimation / N. Mahamuni, Y. Adewuy // *Ultrasonic Sonochemistry*. – 2010. – Volume 17. – P. 990 – 1003.
9. Naddeo V. Water and Wastewater Disinfection by Ultrasound Irradiation – a Critical Review / V. Naddeo, A. Cesaro, D. Mantzavinos, P. Fatta-Kassinos, V. Belgiorno // *Global Nest Journal*. – 2014. - Volume 16. - №3. – P. 561-577.

10. Максимів Н.Л. Особливості окислювальних процесів при кавітаційному очищенні води від хімічних та біологічних забруднень / Н.Л. Максимів, В.Л. Старчевський, І.З. Коваль, Т.С. Фалик // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2007. – С. 270-274.
11. Tsenter I. Effect of Hydrodynamic Cavitation on Microbial Inactivation: Potential for Disinfection Technique / I. Tsenter, M. Khandarkhayeva //13th Meeting of the European Society of Sonochemistry. –2012 – July 01–05. – Lviv – Ukraine. – P. 94.
12. Mason T. Uses of ultrasound in the biological decontamination of water./ T. Mason, H. Duckhouse, E. Joyce, J. Lorimer // WCU 2003, Paris, September 7–10. – P. 423-426.
13. Chisti Y. Sonobioreactors: using ultrasound for enhanced microbial productivity. / Y. Chisti // Trends in Biotechnology. – 2003. Vol. 2. – №2. – P. 1–6.
14. Jomdecha C. The research of low-ultrasonic energy affects to yeast growthn fermentation process. / C. Jomdecha, A. Prateepasen //12th A-PCNDT. – 2006 – Asia-Pacific Conference on NDT. – P. 4-8.
15. Мокрый Е.Н., Старчевский В. Л. Ультразвук в процессах окисления органических соединений. – Л.: 1987. – 119с.
16. Cao X.Q. Experimental study of sludge reduction by ultrasound/ X.Q Cao (2006). //Water Science Technology – 2006. – №54. – P. 87-93.
17. Старчевский В. Л. Наукові основи ультразвукової активації процесів окиснення органічних сполук. Дис. док. тех.. наук: 05.17.04.- Л., 1996. – 245с.
18. Upadhyay K. Ultrasound Assisted Oxidation Process for the Removal of Aromatic Contamination from Effluents: A Review / K. Upadhyay, A. Khandate // Universal Journal of Environmental Research Technology. – 2012. – Volume 2. – Issue 6. – P. 458-464.
19. Jess C. Emerging Disinfection Technologies / C. Jess, A. Salveson // Florida Water Resources Journal. – 2006. – P. 4-6.

20. Nasser S. Determination of the ultrasonic effectiveness in advanced wastewater treatment/ S. Nasser, F. Vaezi, A. Mahvi, R. Nabizadeh, S. Haddadi // *Environmental Health Science Engineering*. – 2006. – №2. – P. 109-116.
21. Kalumuck K. Remediation and disinfection of water using jet generated cavitation/ K. Kalumuck, G. Chahine, C. Hsiao, J. Choi // *Fifth International Symposium on Cavitation*. – 2003. – November 1-4. – P. 1-8.
22. Мокрый Е.Н., Старчевский В. Л. Ультразвук в процессах окисления органических соединений. – Л.: 1987. – 119с.
23. Sangave P. Ultrasound and enzyme assisted biodegradation of distillery wastewater/ P. Sangave, A. Pandit // *Journal of Environmental Management*. – 2006. – №80. – P. 36-46.
24. Carlson J. Ultrasonic measurement of the reaction kinetics of the setting of calcium sulfate cements using implicit calibration / J. Carlson, V. Taavitsainen // *Journal of Chemometrics*. – 2008. – P. 1-6.
25. Кльопа Т. Дослідження впливу ультразвуку на стан біологічних обростань систем оборотного водопостачання підприємств азотної промисловості./ Т. Кльопа // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2006. – №5. – С. 237-239.
26. Hong L. Low intensity ultrasound stimulates biological activity of aerobic activated sludge / L. Hong, Y. Yixin, W. Wenyan, Y. Yongyong. // *Front. Environmental Science Engineering China*. – 2007. – №1. – P. 67–72.
27. Dehghani M. Investigation and evaluation of ultrasound reactor for reduction of fungi from sewage / M. Dehghani, A. Mahvi, G. Jahed, R. Sheikhi // *Zhejiang University Science Bulletin*. – 2007. – №8. – P. 493–497.
28. Шевчук Л.І. Вплив ультразвуку на хімічний та мікробіологічний стан води / Л.І. Шевчук, В.Л. Старчевський // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2005. – №3. – С. 123 – 216.

29. Rai C. Influence of Ultrasonic Disintegration on Sludge Growth Reduction and Its Estimation by Respirometry / C. Rai, G. Struenkmann, J Mueller, P. Rao. // Environmental Science Technology. – 2004. – No.38. – P. 5779–5785.
30. Mason T. Application of UV radiation or electrochemistry in conjunction with power ultrasound for disinfection of water / T. Mason, J. Lorimer // International Journal of Environment and Pollution. – 2006. – No. 1. –P. 222-230.
31. Kesari K. Ultrasonic impact on bacterial population in sewage sample / K. Kesari, J. Behari // International Journal of Environment and Waste Management. – 2008. – No.3. – P. 233 – 244.
32. Shua L. Effect of Ultrasound on the Treatment of Emulsification Wastewater by Ceramic Membranes / L. Shua, W. Xing, N. Xua // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2007. – No.6. – P. 855-860.
33. Sorys P. Ultrasonic cavitation in sewage sludge / P. Sorys, E. Zielewicz-Madej // Molecular and Quantum Acoustics. – 2007. – No.28. – P. 247 – 252.
34. Wu T. pH-Affecting Sonochemical Formation of Hydroxyl Radicals under 20 KHz Ultrasonic Irradiation / T. Wu, M. Shi. // Journal of Environmental Engineering Manage. – 2010. – №20. – P. 245-250.
35. Шевчук Л.І. Звукохімічне очищення стічних вод від домішок органічних сполук. Дис. к. т. н: 05.17.04. – Л., 2002 – 143 с.
36. Промтов М.А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов. / М.А . Промтов // Вестник ТГТУ. – 2008. – № 4. – С 861-869.
37. Мокрий Є.М., Старчевський В.Л. Каталітичні реакції в умовах кавітації. – Л.: Світ, 1993. – 69с.
38. Rocha I. Effects of ultrasound on the performance improvement of wastewater microfiltration through a porous ceramic filter / I. Rocha, J. Marques; A. Silva // Journal of Chemistry Engineering. – 2009. – №.4. – P 89-94.

39. Баранов Г. Активация клеток в кавитационном потоке./ Г. Баранов, А. Беляев, А. Земляной, С. Оникиенко, С. Смирнов, В. Хухарев. // Журнал технической физики. – 2007, No.7. – С. 108-114.
40. Khanal S. Ultrasound Applications in Wastewater Sludge Pretreatment: A Review / S. Khanal; D. Grewell; S. Sung; J. Leeuwen // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. – 2007. – No.4. – P. 277 – 313.
41. Dehghani M. The Effect of Acoustic Cavitation on Chlorophyceae from Effluent of Wastewater Treatment Plant / M. Dehghani ;F. Changani // Environmental Technology. – 2006. – No.9. – P. 963 – 968.
42. Jambrak A. Ultrasonic Effect on pH, Electric Conductivity, and Tissue Surface of Button Mushrooms, Brussels Sprouts and Cauliflower / A. Jambrak¹, T. Mason, L. Paniwnyk, V. Lelas // Czech Journal of Food Science. – 2010. – No. 2. – P. 90–100.
43. Bsoula A . Effectiveness of ultrasound for the destruction of Mycobacterium sp. strain (6PY1) / A. Bsoula, J. Magnina, N. Commenges-Bernolea, N. Gondrexona, J. Willisonb, C. Petriera // Ultrasonics Sonochemistry. – 2010. – No.1. – P. 106-110.
44. Вітенько Т.М. Дифузійні константи процесу екстрагування валеріани при попередній кавітаційній обробці екстрагенту / Т.М. Вітенько // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – №3. – С. 147-150.
45. Herbert E. Cavitation pressure in water / E. Herbert, S. Balibar, F. Caupin // Physical Review. – 2006. – № 74. – P. 1 – 22.
46. Xua J. Ultrasonic Decomposition of Ammonia-Nitrogen and Organic Compounds in Coke Plant Wastewater / J. Xua, J Jiaa, J. Wang // Journal of the Chinese Chemical Society. – 2005. – №52. – P. 59-65.
47. Broekman S. Ultrasonic Treatment for Microbiological Control of Water Systems. / S. Broekman, O. Pohlmann, E.S. Beardwood, E. Cordemans de Meulenaer // Ultrasonics Sonochemistry. – 2010. – P 1-11.
48. Suchkova E. Effect of Ultrasonic Treatment on metabolic Activity of Propionibacterium shermanii, Cultivated in Nutrient Medium Based on Milk Whey / E.

- Suchkova, B. Shershenkov, D. Baranenko // *Agronomy Research*. – 2014. – Volume 12. – Issue 3. – P. 813-820.
49. Piiskop S. Kinetic Sonication Effect in Aqueous acetonitrile Solution. Reaction rate Levelling by Ultrasound / S. Piiskop, S. Salmar, A. Tuulmets, A. Kuznetsov, J. Jarv. – 2013. – Volume 20. – Issue 6. – P. 4-8.
50. Криволицкий А.С.. Применение кавитационной технологии в бытовом водоснабжении. / А.С. Криволицкий // *Труды КГТУ*. – 2006. – №2-3. – С. 148-154.
51. Gibson J. A Literature Review of Ultrasound Technology and Its Application in Wastewater Disinfection / J. Gibson, Y. Nien, H. Darrell, R. Farnood, P. Seto // *Water Quality Research Journal of Canada*. – 2008. – No 43. – P. 23-43.
52. Madge B. Disinfection of wastewater using a 20-kHz ultrasound unit. / B. Madge, J. Jensen. // *Water Environmental Resources*. – 2002. – No 74. – P. 159-169.
53. Гудзь С. Вміст неетерифікованих жирних кислот у клітинах дріжджів / С. Гудзь, Я. Колісник // *Вісник львів. Ун-ТУ. Серія біологічна*. – 2002. – No. 28. – С. 253-260.
54. Витенько Т.Н. Механизм активирующего действия гидродинамической кавитации на воду / Т.Н. Витенько, Я.М. Гумницький. // *Химия и технология воды*. – 2007. – №5. – С. 422-431.
55. Vasilyak L. Ultrasound application in systems for the disinfection of water / L. Vasilyak // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2008. – No 46. – P. 489-493.
56. Статюха Г. Использование математических моделей процессов очистки сточных вод для проектирования распределенных очисных систем./ Г. Статюха, А. Квитка, Т. Бойко, И. Джигирей. // *Химия и технология воды*. – 2006. – №6. – С. 517-530.
57. Shin P.T. Decolorization and destruction of metallophthalocyanines in aqueous medium by ultrasound. A feasibility study. /P.T. Shin, K. Daeik, F. Y. The // *Journal of Environmental Engineering Science*. – 2002. – P. 237-246.

58. Bremner D. The Chemistry of Ultrasonic Degradation of Organic Compounds / D. Bremner, A. Burgess, R. Chand // *Current Organic Chemistry*. – 2015. – Volume 19. – Issue 19. – P. 168-177.
59. Al-Hashimi A. Combined Effect of Ultrasound and Ozone on Bacterianin Water / A. Al-Hashimi, T. Mason, E. Joyce // *Environmental Science Technology*. – 2015. – Volume 49. – Issue 19. – P. 11697-11702.
60. Gogate P. Cavitation: a technology on the horizon. / P. Gogate, R. Tayal, A. Pandit. // *Current science*. – 2002. – No.1. – P. 35-43.
61. Blume T. Improved waste water disinfection by ultrasonic pre-treatment/ T. Blume, U. Neis. // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2004. – No. 11. – P. 333-336.
62. Neis U. Ultrasonic disinfection of waste water effluents for high-quality reuse./ U. Neis, T. Blume. // *Water Supply*. – 2003. – №4. – P. 261-267.
63. Yilmaz E. Ultrasonic Treatment of Biologically Treated Bakers Yeast Effluent / E. Yilmaz E, S. Findik / *Hittite Journal of Science and Engineering*. – 2015. – Volume 2. – Issue 1. – P. 59-63.
64. Schumacher G. Bacteria reduction and nutrient removal in small waste-water treatment plants by an algal biofilm/ G. Schumacher, T. Blume, I. Sekoulov. // *Water Science&Technology*. – 2003. – №11. – P. 195-202.
65. Goncharuk V. Use of ultrasound in water treatment / V. Goncharuk, V. Malyarenko, V. Yaremenko // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2008. – No 30. – P. 137-150.
66. Eadaoin M. Application of UV radiation or electrochemistry in conjunction with power ultrasound for the disinfection of water / M. Jouce, T. Mason, J. Lorimer// *International Journal of Environment and Pollution*. – 2006. – №112. – P. 222-230.
67. Caupin F. Cavitation in water: a revive / F. Caupin, E. Herbert. // *C.R. Physique* 7 2006. – P. 1000 – 1017.
68. Stamper D. Exposure times and energy densities for ultrasonic disinfection of *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus avium*, and sewage / D.

- Stamper, E. Holm, R. Brizzolara // *Journal of Environmental Engineering and Science*. – 2008. – No 7. – P. 139–146.
69. Косів Р. Цитологічні зміни сахароміцетів під час їхнього лізису. /Р. Косів, Л. Паляниця, О. Кулачковський. // *Вісник Львів. Ун-Ту. Серія біологічна*. – 2002. – No 31. – С. 168-174.
70. Гончарук В. О механизме воздействия ультразвука на водные системы / В. Гончарук, В. Маляренко // *Химия и технология воды*. – 2004. – №3. – С. 275-285.
71. Bougriera C. Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment / C. Bougriera, H. Carrère, J. Delgenès // *Chemical Engineering Journal*. – 2005. – №106. – P. 163-169.
72. Capocelli M. Comparison between Hydrodynamic and Acoustic Cavitation in Microbial Cell Disruption / M. Capocelli, M. Prisciandaro, A. Lancia, D. Musmarra // *Chemical Engineering Transaction*. – 2014. – Volume 38. – P. 13-18.
73. Шевчук Л. Вплив інертного газу на очищення води від біологічних забруднень умовах кавітації / Л. Шевчук, В. Старчевський, О. Кузьо // *Вісник НУ «Львівська політехніка»*. – 2005. – № 536. – С. 178- 181.
74. Черонис Н.Д. Ма Е.С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. -М.: Химия, 1973.
75. Mason T. Introduction to this special edition of ultrasonics sonochemistry / Mason T. // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2015. – Volume 25. – P. 1-3.
76. Sorys P. Ultrasonic cavitation in sewage sludge. / P. Sorys, E. Zielewicz-Madej// *Molecular and Quantum Acoustics*. – 2007. – № 28. – P. 247-252.
77. Predzymirska L. Disinfection of Water with Ultrasound in the atmosphere of different gases / L. Predzymirska, L. Shevchyk // *Chemistry & Chemical Technology*. – 21-23 November 2013. – Lviv. – Ukraine. – P. 36-37.
78. Shevchuk L. Equipment for Magnetic-cavity Water Disinfection / L. Shevchuk, O. Strogan, I. Koval // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2012. – Vol. 6. – №2. – P. 219 – 223.

79. Capocelli M. Comparison between hydrodynamic and acoustic cavitation in microbial cell disruption/ M. Capocelli, M. Priscandaro, A. Lancia, D. Musmarra // *Chemical Engineering Transactions*. – 2014. – Vol. 38. – P. 13-18.
80. Liu Z. Pollutant and microorganism removal from water by hydrodynamic cavitation/ Z. Liu, M. Zhu, Ch. Deng, H. Su, P. Chen, Z. Wang//*The Open Biotechnology Journal*. – 2016. – Vol. 10. – P. 258-264.
81. Milly P. Inactivation of food spoilage microorganisms by hydrodynamic cavitation to achieve pasteurization and sterilization of fluid foods/ R. Toledo, M. Harrison, D. Armstead// *Journal of Food Science*. – 2008. – Vol 73 (2). – P. 414-422.
82. Lopez-Malo A. Multifactorial fungal inactivation combining thermosonication and antimicrobials./ A. Lopez-Malo, E. Palou // *Journal of food engineering*. – 2005. – № 67. – P. 87-93.
83. Hogan F. Ultrasonic sludge treatment for enhanced anaerobic digestion / F. Hogan, S. Mormede, P. Clark, M. Crane // *Water Science Technology*. – 2004. – №50. – P. 25-32.
84. Madhu G. Cavitation Techniques for Wastewater Treatment: A Review / G. Madhu G, K. Rajanandam, Ashly Thomas // *The IUP Journal of Chemical Engineering*. – 2010. – No. 3. – P. 58-79.
85. Мних Р. Кавітаційне активування водної суспензії кальцію гідроксиду в процесах реагентного очищення стічних вод / Р. Мних, З. Знак, А. Гусяк // *Науковий вісник НЛТУ України*. – 2013. – Вип. 23.4. – С. 98 – 105.
86. Chemat F. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction / F. Chemat, Z. Huma, M. Khan // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2011. – № 4. – P. 813–835.
87. Farooq R. The effect of ultrasound irradiation on the anaerobic digestion of activated sludge./ R. Farooq, F. Rehman // *World Applied Sciences Journal*. – 2009. – № 6. – P. 234-237.

88. Liu L. The Influence of Air Content in Water on Ultrasonic Cavitation Field / L. Liu, Y. Yang, P. Liu, W. Tan // *Ultrasonic Sonochemistry*. – 2014. – Volume 21. – Issue 2. – P. 566-571.
89. Kumar R. Effect of Two Waves of Ultrasonic on Waste Water Treatment / R. Kumar, N. Yadav, L. Rawat, M. Goyal // *Chemical Engineering&Process Technology*. – 2014. – Volume 5. – Issue 3. – P. 1 – 6.
90. Gholami M. Frequency Ultrasound Technology: A Response Surface Methodology. M Gholami, R. Mirzaei, R. Mohammadi, Z. Zarghampour, A. Afshari *Health Scope*. – 2014. – №2. – P. 1-9.
91. Кисленко В.М., Максимів Н.Л. Математична модель залежності біомаси та величини хімічного споживання кисню від кількості мікроорганізмів // *Вісник Національного лісотехнічного університету*. – 2007. – вип. 17.7. – С. 284-289.
92. Старчевський В.Л. Вплив співвідношення концентрацій органічного і бактеріального забруднення води на зміну величини хімічного споживання кисню / В.Л. Старчевський, Н.Л. Максимів // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2008. – №6. – С. 177-179.
93. Максимів Н.Л. Ефективність застосування ультразвуку для очищення води від органічних і бактеріальних забруднень / Н.Л. Максимів, В.Л. Старчевський // *Вісник Національного технічного університету «ХП»*. – 2008. – Вип. 32. – Харків. – С.102-108.
94. Старчевський В.Л. Зміна величини хімічного споживання кисню в процесі очищення води від бактеріального забруднення / В.Л. Старчевський, Н.Л. Максимів // *Вісник Національного лісотехнічного університету*. – 2008. – вип. 18.2. – С. 91-95.
95. Максимів Н.Л. Руйнування бактеріальних клітин у водній дисперсії під час ультразвукової обробки / Н.Л. Максимів, В.Л. Старчевський // *Вісник Національного технічного університету «ХП»*. – 2009. – Вип. 21. – Харків. – С.64-68.

96. Максимів Н.Л. Вплив концентрації бактеріального забруднення води на величину хімічного споживання кисню / Н.Л. Максимів, В.Л. Старчевський // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2008. – №609. – С. 267-271.
97. Старчевський В.Л. Руйнування бактеріальних агломератів і водорозчинних продуктів їх розпаду за допомогою ультразвуку / В.Л. Старчевський, В.М. Кисленко, Н.Л. Максимів // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – №5. – С.125-129.
98. Максимів Н.Л. Руйнування та окиснення дріжджів у водному розчині глюкози з допомогою ультразвуку в присутності пероксиду водню / Н.Л. Максимів, Н.Л. Іванишин // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2011. – №700. – С. 231-235.
99. Gronroos A. Ultrasound assisted method to increase soluble chemical oxygen demand (SCOD) of sewage sludge for digestion. / A. Gronroos, H. Kyllonen // Ultrasonics Sonochemistry. – 2005. – №12. – P. 115-120.
100. Dyussenov K. The Using of Controlled Cavitation Processes in Some Engineering and Agricultural Application / K. Dyussenov // Universal Journal of Engineering Science. – 2013. – № 1. – P. 89-94.
101. Bougrier C. Solubilization of waste-activated sludge by ultrasonics treatment / C. Bougrier, H. Carrere, J. Delgeres // Chemical Engineering Journal. – 2005. – №106. – P. 163-169.
102. Некоз О. Кавітаційна технологія очищення стічних вод від токсичних речовин / О. Некоз, О. Литвиненко, Р. Логвінський // Вібрації в техніці та технологіях. – 2012. – Вип. 66. – №12. – С. 112-120.
103. Wang X. Sonochemical degradation kinetics of methyl violet in aqueous solution/ X. Wang, G. Chen, W. Guo // Molecules. – 2003. – №8. – P. 40-44.

104. Barati A. Free hydroxyl radical dosimetry by using 1 MHz low level ultrasound waves / A. Barati ,M. Mokhtari -Dizaji,H. Mozdarani, S. Bathaei, Z. Hassan // Iranian Journal of. Radiation. Resources. – 2006. – №3. – P. 163-169.
105. Wang X.K. Sonochemical degradation kinetics of methyl violet in aqueous solution / X.K. Wang, G.H. Chen, W.L. Guo // *Molecules*. – 2003. – 8. – P. 40-44.
106. Dehghani M. Sonochemical kinetic model of diazinon and malathion pesticides degradation in aqueous solution / M. Dehghani, A. Fadaei // *Indian Journal of Science and Technology*. – 2013. – №6. – Issue: 1. – P. 38-43.
107. Zhang Y. A Thermodynamic Cavitation Model for Cavitating Flow Simulation in a Wide Range of Water Temperatures / Y. Zhang, X. Luo, J. Bin, S. Liu , Y. Wu , H. Xu // *China. Physikal. Letters*. – 2010. – №27. – P. 3-8.
108. Zhaohong W. Study of Fenton Oxidation Promoted by Ultrasound Irradiation for Pulping and Papermaking Wastewater / W. Zhaohong , Z. Qiang, J. Xiaqjuan, S. Dezhi, J. Tongtong, Y. Tingting, Y. Kun // *Cellulose Chemistry and Technology*. – 2014. – Volume 48. – Issue 8. – P. 745-752.
109. Adulkar T. Ultrasound Assisted Enzymatic Pretreatment of High Fat Content Dairy Wastewater / T. Adulkar, V. Rathod // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2014. – Volume 21. –P. 1083 – 1089.
110. Yang Sh. The ultrasonic effect on the mechanism of cholesterol oxidase production by *Brevibacterium* sp. / Sh Yang // *African Journal of Biotechnology*. – 2010. – № 9. – P. 2574-2578.
111. Doosti M. Water treatment using ultrasonic assistance: A review / M. Doosti, R. Kargar, M. Sayadi // *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*. – 2012. – №2. – P.96-110.
112. Wesółowski A. The Use of Biological Materials as Coupling Agents in Acoustic Analyses of Materials / A. Wesółowski// *Acta Agrophysica*. – 2012. – № 19. – P. 877-886.

113. Nam S. Kinetics and mechanisms of the sonolytic destruction of non-volatile organic compounds: investigation of the sonochemical reaction zone using several OH* monitoring techniques / S. Nam, S. Han, J. Kang, H. Choi // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2003. – №10. – P. 139-147.
114. Gao S. Inactivation of microorganisms by low-frequency high-power ultrasound: A simple model for the inactivation mechanism. / S. Gao, G. Lewis, M. Ashokkumar, Y. Nemat // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2014. – № 21. – P. 454-460.
115. Старчевский В. Л., Кисленко В. М., Максимив Н. Л., Коваль И. З. Кинетика изменения химических и бактериальных загрязнений воды, содержащей клетки дрожжей. / В. Л. Старчевский, В. М. Кисленко, Н. Л. Максимив, И. З. Коваль // *Химия и технология воды*. – 2009. – Т.31. – №4. – С. 469-477.
116. Максимів Н.Л., Кондратович О.З., Олійник Л.П. Кінетичні закономірності впливу акустичної кавітації на процес розпаду клітинних агрегатів мікроорганізмів / Н.Л. Максимів, О.З. Кондратович, Л.П. Олійник // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2012. – №726. – С. 220-224.
117. Kondratovych O. Whey disinfection and its properties changed under ultrasonic treatment / O. Kondratovych, I. Koval, V. Kislenko, L. Shevchyk, L. Predzumirska, N. Maksymiv // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2013. – Vol. 7. – №2. – С. 185-190.
118. Старчевский В.Л. Изучение кинетики распада клеточных агрегатов микроорганизмов в условиях акустической кавитации / В.Л. Старчевский, В.Н. Кисленко, Н.Л. Максимив, Л.П. Олейник // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2014. – 1/10. – 67. – С. 8-11.
119. Бернацкая Н.Л., Старчевский В.Л. Кинетика окисления органических продуктов разрушения дрожжей в условиях кавитации / Н.Л. Бернацкая, В.Л. Старчевский // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2014. – 4. –(10). – 70. – С. 63-66.

120. Бернацька Н.Л. Встановлення оптимальних умов проведення процесу очищення води за допомогою ультразвуку / Н.Л. Бернацька // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – 4. – (10). – 76. – С. 8-13.
121. Лозовська Н.М. Вплив українських підприємств харчової галузі на довкілля. / Н.М. Лозовська // Інтелект ХХІ. – 2014. – №2. – С. 136-145.
122. Тихомирова Г. Екологічна безпека галузі / Г. Тихомирова // Харчова і переробна промисловість. – 2006. – №2. – С. 4-5.
123. Шевчук Л.І. Застосування вібрацій для технологічних процесів водоочищення. /Л.І. Шевчук, І.С. Афтаназів, О.І. Строган // Збірник наукових статей «ІІІ Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю». – Вінниця. – 2011. – Том 1. – С. 34-36.
124. Shevchuk L. Cavitation occurrence by the vibro-rezonance method / L. Shevchuk, I. Aftanaziv, O. Strogan // 13th Meeting of the European Society of Sonochemistry. – Lviv. – 2012. – P. 12 – 139.
125. Jyoti K. Hybrid cavitation methods for water disinfection: simultaneous use of chemicals with cavitation / K. Jyoti, A. Pandit // Ultrasonic Sonochemistry. – 2003. – Vol. 10. – P. 255-264.
126. Gryshko I. Methods of microorganisms inactivation in the technological liquids / I. Gryshko, A. Lugovskoy // Вісник НТУУ «КПІ». Серія машинобудування. – 2015. – №3 (75). – С. 165-171.
127. Nakashima K. Hydrodynamic cavitation reactor for efficient pretreatment of lignocellulosic biomass. / K. Nakashima, Y. Ebi, N. Shibasaki-Kitakawa, H. Soyama, T. Yonemoto // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2016. – Vol. 55 (70). – P. 1866-1871.
128. Grigoriev F. Cavitation free energy for organic molecules having various sizes and shapes / F. Grigoriev, M. Basilevsky, S. Gabin, A. Romanov, V. Sulimov // Journal of physical chemistry. – 2007. – Vol. (49). –P. 13748-13755.

129. Badve M. Hydrodynamic cavitation as a novel approach for wastewater treatment in woodfinishing industry / M. Badve, P. Gogate, A. Pandit, L. Csoka // Separation and purification technology. – 2013. – Vol. 106. – P. 15-21.
130. Косів Р.Б. Розробка технології дріжджових лізатів у полі ультразвукових хвиль для інтенсифікації біотехнологічних процесів. Дис. к. т. н: 05.18.07 – Л., 2002 - 143 с.
131. Ярмаркин Д. А., Прохасько Л. С., Мазаев А. Н., Асенова Б. К., Зинина О. В., Залилов Р. В. Кавитационные технологии в пищевой промышленности / Д.А. Ярмаркин, Л.С. Прохасько, А.Н. Мазаев, Б.К. Асенова, О.В.Зинина, Р.В. Залилов // Молодой ученый. — 2014. — №8. — С. 312-315.

«Затверджую»

Технічний директор

ПАТ «Завод тонкого

органічного синтезу

«Барва»

Межиброцький В.П.

«20» грудня 2012



Акт

проведення випробувань кавітаційного методу очищення стічних вод

Ми, що нижче підписались, начальник лабораторії ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» Королик Н.І., начальник технічного відділу лабораторії 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.І., старший лаборант Національного університету «Львівська політехніка» Максимів Н.Л., аспірант кафедри технології органічних продуктів Предзимірська 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'єктами досліджень були стічна вода заводу після локальних очисних споруд, яка готується для скидування у відкриту водойму з наступними показниками вмісту 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 – вібротурбулізуючий насос із прорізами в статорі, час обробки – 2 год, газ – аргон, технічний азот.

Результати випробувань показали, що у воді після кавітаційної обробки вміст бактеріального забруднення складав 40 – 50 кл/мл (ступінь очищення 50 – 80%), вміст органічних забруднень складав 80 – 90 мг-екв/л, що є задовільним показником для прямого скидання води у відкриту водойму. Однак рН води після обробки складає 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.І.

Максимів Н.Л.

Предзимірська Л.М.

Від ПАТ «Завод тонкого органічного

синтезу «Барва»

Королик Н.І.

Гудзь О.М.

С. Ямниця, 20 грудня 2012 р.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор

Інституту біології тварин НААН
академік НААН, професор, д.вет.н.

Влізло В.В.

м. Львів

2014р.

А К Т

використання матеріалів наукових досліджень вчених НУ «Львівська політехніка» в Інституті біології тварин НААН

Комісією в складі:

від Інституту біології тварин НААН - завідувача лабораторії біотехнології мікроорганізмів, к.б.н., с.н.с. Стефанишин О.М., провідного фахівця лабораторії біотехнології мікроорганізмів Гураль С.В., 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., м.н.с. кафедри загальної хімії Максимів Н.Л. складено даний акт в тому, що за період з 20 січня 2014р. по 20 квітня 2014р. проведено експерименти по використанню ультразвукової кавітації в процесі руйнування клітинних стінок дріжджів *Phaffia rhodozyma*.

Результати досліджень представлені у таблиці 1.

Таблиця 1

Показник руйнування клітин дріжджів *Phaffia rhodozyma* ультразвуком

Варіант	Титр вихідної суспензії, клітин	Титр обробленої суспензії, клітин	% зруйнованих клітин
1	$2,2 \times 10^9$	$7,5 \times 10^7$	96,59
2	$2,2 \times 10^9$	$5,7 \times 10^7$	97,41
3	$2,2 \times 10^9$	$2,5 \times 10^7$	98,86

Комісія констатує, що проведені дослідження вказують на можливість використання ультразвукової кавітації для отримання клітинних стінок дріжджів *Phaffia rhodozyma*. Для повного руйнування клітин необхідно продовжити підбір оптимальних умов обробки.

Від Інституту біології тварин НААН

Від НУ «Львівська політехніка»

зав. лаб. Стефанишин О.М.
пр. фах. Гураль С.В.

проф. Старчевський В.Л.
доц. Шевчук Л.І.
м.н.с. Максимів Н.Л.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор
Інституту біології тварин НААН
академік НААН, професор, д.вет.н.

Влізло В.В.



2015 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»
проф. Чухрай Н.І.



2015 р.

А К Т

використання матеріалів наукових досліджень вчених НУ «Львівська
політехніка» в Інституті біології тварин НААН

Комісією в складі:

від Інституту біології тварин НААН - завідувача лабораторії біотехнології мікроорганізмів, к.б.н., с.н.с. Стефанишин О.М., провідного фахівця лабораторії біотехнології мікроорганізмів Гураль С.В., 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., м.н.с. кафедри загальної хімії Максимів Н.Л. складено даний акт в тому, що за період з 20 жовтня 2014р. по 20 грудня 2014р. проведено експерименти по використанню ультразвукової кавітації в процесі руйнування клітинних стінок дріжджів *Phaffia rhodozyma*.

Мета роботи: підбір оптимальних умов ультразвукової обробки клітин дріжджів *Phaffia rhodozyma* для отримання клітинних стінок.

Для досліджень була відібрана 4-, 5- і 6-добова культура дріжджів *Phaffia rhodozyma* штаму КНГ 1, концентрація клітин становила 5,8 г/л, рН 4,5. Об'єм проб –1,5 л.

Умови експерименту:

Руйнування біомаси клітин культури дріжджів *P. rhodozyma* штаму КНГ1 здійснювали у ВНК з водяним охолодженням, потужністю 800 Вт та

резонансними частотами коливань 30 Гц, 35 Гц, 37 Гц, 37,8 Гц, 39 Гц, 50 Гц, а також у присутності азоту в реакційному середовищі (НУ «Львівська політехніка», кафедра загальної хімії, проф. Старчевський В. Л.). Азот барботували впродовж всього процесу кавітаційного оброблення культури клітин зі швидкістю 0,2 см³/с. Витрата газу становила 0,7 дм³/год. Аналіз виживання (%) та руйнування (%) клітин здійснювали висіванням на 5 % сусло-агарове середовище титру інтактних та оброблених клітин за різної тривалості дії ультразвукової кавітації.

Результати досліджень представлені у таблиці 1.

Комісія констатує, що проведені дослідження вказують на можливість використання ультразвукової кавітації для отримання клітинних стінок дріжджів *Phaffia rhodozyma*. Для повного руйнування клітин необхідно продовжити підбір оптимальних умов обробки.

Від Інституту біології тварин НААН

зав. лаб. Стефанишин О.М.
пр. фах. Гураль С.В.



Від НУ «Львівська політехніка»

проф. Старчевський В.Л.
доц. Шевчук Л.І.
м.н.с. Максимів Н.Л.

