

Література

1. Білей П.В. Теоретичні основи теплового оброблення і сушіння деревини: Монографія. – Коломия: Вік, 2005. – 364 с.
 2. Лабай В.Й. Тепломасообмін: Підручник. – Львів: Тріада Плюс, 1998. – 260 с.
 3. Лыков А.В. Теория сушки. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1950. – 416 с.
 4. Шубин Г.С. Сушка и тепловая обработка древесины. – М.: Лесн. пром-сть, 1990. – 336 с.
-

УДК 66.684

*Проф. В.Л. Старчевський, д-р. техн. наук;
аспір. Н.Л. Максимів – НУ "Львівська політехніка"*

ЗМІНА ВЕЛИЧИН ХІМІЧНОГО СПОЖИВАННЯ КИСНЮ В ПРОЦЕСІ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД БАКТЕРІАЛЬНОГО ЗАБРУДНЕННЯ

Досліджено процес інактивації дріжджів з допомогою ультразвуку. Вимірювання величини хімічного споживання кисню (ХСК) використовувалось як індикатор концентрації органічного матеріалу. Результати показали, що під час озвучення в атмосфері кисню ХСК бактеріальної дисперсії зменшується на 50-61 % за 60 хв. Зменшення величини ХСК бактеріальної суспензії описується рівнянням 2-го порядку. Ефективність зменшення показника хімічного споживання кисню зростає зі збільшенням концентрації дріжджів. Застосування пероксиду водню не було ефективним, оскільки швидкість руйнування органічного матеріалу була низькою без ультразвуку.

Ключові слова: ультразвук, інактивація, хімічне споживання кисню, лізис

*Prof. V.L. Starchevsky; post-graduate N.L. Maksymiv –
NU "L'vivs'ka Politekhnik"*

The influence of chemical oxygen demand in the process of water purification from bacterial impurities

The inactivation of yeast cells during ultrasonic irradiation has been investigated. Chemical oxygen demand (COD) tests were used as the indicators of organic matter concentrations. Results indicated that sonication in the atmosphere of oxygen reduce 50-61 % of COD in 60 minutes. The COD decrease of bacterial suspension describes second-order behavior. The efficiency of decreases of the chemical oxygen demand increases according to the increase of concentration of yeast. The use of hydrogen peroxide was not effective because the rate of degradation of organic matter was low without ultrasound.

Keywords: ultrasound, inactivation, chemical oxygen demand, lysis.

Актуальність і постановка задачі. З кожним роком вимоги до якості води зростають. Традиційні технології водопідготовки не завжди ефективні. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є впровадження в практику водопідготовки нових методів очищення, знезараження та кондиціювання води. [1] Очищення води з допомогою ультразвуку (УЗ) характеризується простотою системи очищення, відсутністю токсичних побічних продуктів [2]. Бактерицидна дія УЗ не залежить від каламутності (в межах до 50 мг/дм³) і колірності води. Він поширюється як на вегетативні, так і на спорові форми мікроорганізмів і залежить лише від інтенсивності коливань та від морфологічних і фізіологічних особливостей бактеріального забруднення [3]. Ступінь

забруднення води визначають за показниками біологічного споживання кисню (БСК) і хімічного споживання кисню (ХСК) [4]. Існує ряд публікацій щодо зменшення БСК забрудненої води з допомогою ультразвуку [2, 3, 5, 6]. Оскільки очищена вода повинна відповідати вимогам ДЕСТУ за показниками як хімічного, так і біологічного забруднення, доцільним є дослідження зміни величини хімічного забруднення у ході очищення від біологічного забруднення.

Метою роботи було дослідження впливу УЗ на зміну величини ХСК бактеріальних суспензій.

Об'єктами досліджень були штучно створені модельні суміші №1, №2, №3 на основі дисперсій сушених хлібопекарських дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* різних концентрацій.

Для дослідження впливу ультразвуку на хімічні перетворення дріжджових суспензій в роботі був використаний скляний реактор, в якому були вмонтовані штуцери для відбору проб, подачі і виходу газів. Реактор з досліджуванним розчином безперервно охолоджувався проточною водою. УЗ коливання частотою 22 кГц від генератора УЗДН-2Т передавали за допомогою магнітострикційного випромінювача, зануреного в об'єм досліджуваної рідини (100 см³) з відомим значенням хімічного споживання кисню. Досліди проводили при $T = 298\text{ K}$ і $p = 1 \cdot 10^5\text{ Па}$, підбираючи однакові умови експерименту для проведення процесу як в УЗ полі, так і без нього. Вимірювали рН і ХСК одержаних дисперсій. Значення рН проб вимірювали до і після озвучування з точністю $\pm 0,5$ на рН метрі рН-673. Значення ХСК вимірювали методом зворотного титрування проб.

Аналізуючи отримані результати експериментів, спостерігаємо, що в УЗ полі значне зменшення хімічного споживання кисню настає вже за 1 год. озвучення для всіх концентрацій (рис. 1, 2, 3, 4), тоді як у роботі [7] результати досліджень дії ультразвуку на бактеріальну суспензію показали, що УЗ мав дуже малий вплив на величину ХСК навіть після 3 год. озвучування.

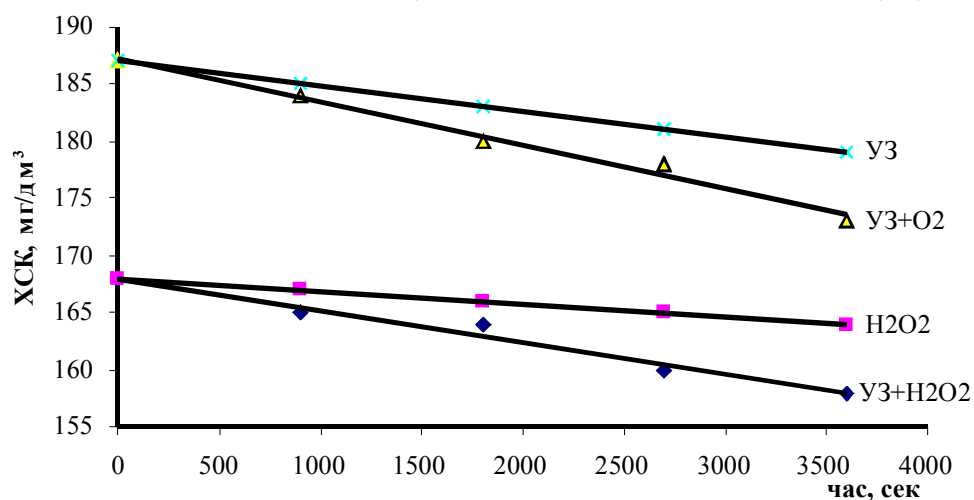


Рис. 1. Залежність ХСК сум. №1 від часу при $T = 298\text{ K}$ і $p = 1 \cdot 10^5\text{ Па}$ за різних умов проведення експерименту

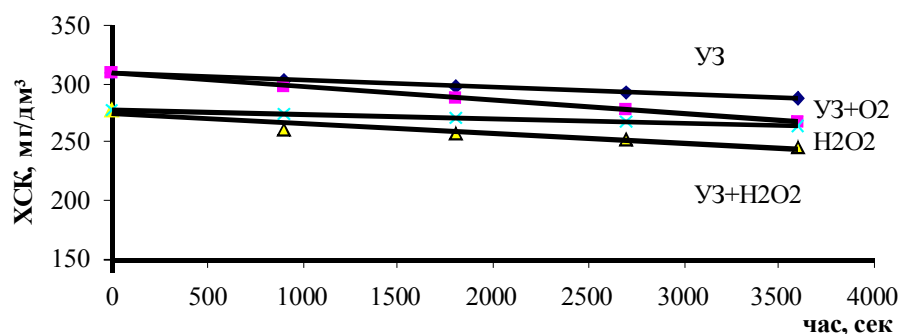


Рис. 2. Залежність ХСК сум. №2 від часу при $T = 298\text{ K}$ і $p = 1 \cdot 10^5\text{ Па}$ за різних умов проведення експерименту

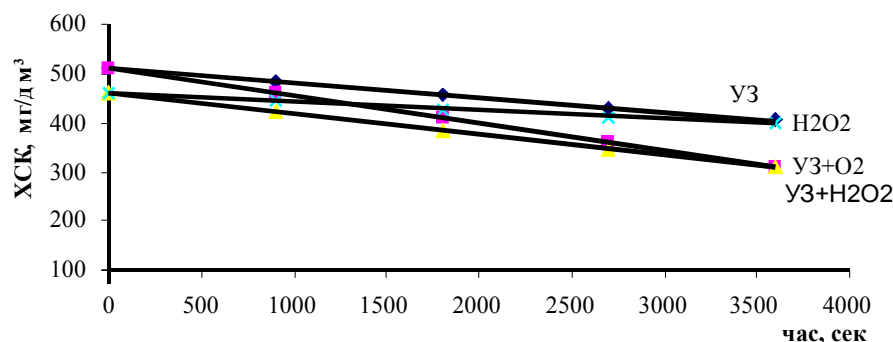


Рис. 3. Залежність ХСК сум. №3 від часу при $T = 298\text{ K}$ і $p = 1 \cdot 10^5\text{ Па}$ за різних умов проведення експерименту

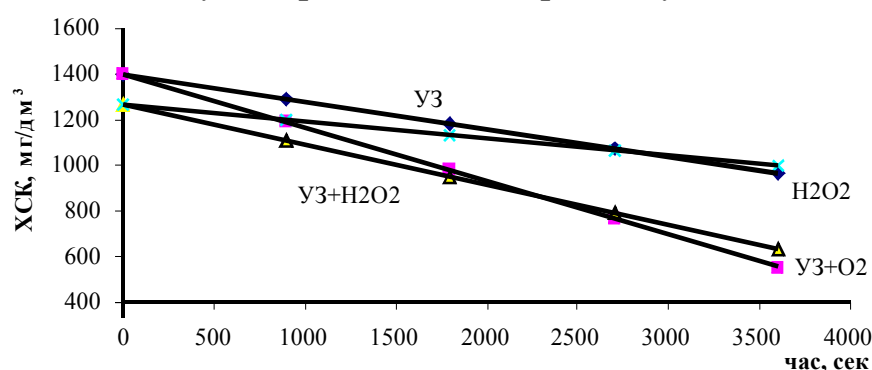


Рис. 4. Залежність ХСК сум. №4 від часу при $T = 298\text{ K}$ і $p = 1 \cdot 10^5\text{ Па}$ за різних умов проведення експерименту

Озвучення дріжджових суспензій в присутності кисню чи H_2O_2 значно підвищує ефективність зменшення ХСК для всіх сумішей (табл. 1) порівняно із впливом одного УЗ чи H_2O_2 . Інактивація бактерій та бактеріальних агломератів під час озвучення пов'язана із фізичними, механічними та хімічними ефектами, що виникають при акустичній кавітації. При колапсі кавітаційної бульбашки утворюється енергія, достатня для послаблення чи руйнування бактеріальних клітин; хімічним ефектом кавітації є формування радикалів $\text{H}\cdot$ і $\cdot\text{OH}$. Ці радикали атакують хімічну структуру стінок бактеріальних клітин і послаблюють її, викликаючи деструкцію [2].

Ефективність очищення води (E , %) обчислювалась за формулою:

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

де: XSK_0 – хімічне споживання кисню необробленого зразка, мг/л; XSK – хімічне споживання кисню обробленого зразка, мг/л.

Табл. 1. Ефективність зменшення ХСК модельних сумішей за різних умов проведення експерименту

Концентровані дріжджі, г/л	УЗ+О ₂	УЗ	УЗ+Н ₂ О ₂	Н ₂ О ₂
	Е, %	Е, %	Е, %	Е, %
0,8	7	4	6	2
8	14	7	12	5
20	39	21	33	13
40	61	31	50	21

Вища константа швидкості процесу озвучування в присутності кисню пов'язана з тим, що під час озвучування в атмосфері кисню радикали Н• практично миттєво трансформуються в радикали НО•₂ (табл. 2), тоді як при озвучуванні з Н₂О₂ зменшення ХСК відбувається повільніше, оскільки окислювальна здатність •ОН радикалів є нижчою, ніж НО•₂, а пероксид водню не окислює домішки з достатньою швидкістю.

Під час руйнування мікроорганізмів з допомогою УЗ відбувається руйнуванням із зменшенням розміру бактеріальних агломератів, зовнішні клітинні матеріали з поверхні флокулів потрапляють у розчин (клітинні полімерні сполуки, які містять полісахариди та протеїни); наступним етапом є руйнування та лізис клітин, стінки клітин фрагментуються, потрапляють в розчин полімери та ензими, які входили в склад клітинних стінок, вони прискорюють руйнування органічного матеріалу; відбувається вивільнення водорозчинних органічних сполук [8]; оскільки більшість органічного матеріалу є макромолекулярними сполуками, на останньому етапі макромолекули розкладаються до низькомолекулярних сполук, утворюються водорозчинні кислоти, зокрема нуклеїнові [8]. З цим пов'язана зміна значення рН: початкове значення рН – 5,3, після озвучення – 4,6. Ці водорозчинні кислоти можуть утворюватись 2 шляхами [9]:

- при вивільненні зовнішнього клітинного матеріалу під час руйнування мікроорганізмів, який далі розкладається до низькомолекулярних сполук, концентрація кислот лінійно пов'язана із тривалістю озвучення;
- при руйнуванні клітин та вивільненні органічних сполук, що знаходяться в середині клітин, більшість з них є макромолекулами і для їхнього руйнування необхідний деякий час, концентрація кислот залишається постійною.

Табл. 2. Зведена таблиця констант швидкостей окиснення органічних забруднень води модельних сумішей при T=298K, (Н₂О₂)=10⁻² моль/л, p=1·10⁵ Па, УЗ-22кГц та різних умовах експериментів

Об'єкти досліджень	к, 1/(моль·с)			
	УЗ+О ₂	УЗ	УЗ+Н ₂ О ₂	Н ₂ О ₂
мод. сум. №1	1,128·10 ⁻⁷	6,590·10 ⁻⁸	1,036·10 ⁻⁷	4,017·10 ⁻⁸
мод. сум. №2	1,445·10 ⁻⁷	6,761·10 ⁻⁸	1,408·10 ⁻⁷	5,355·10 ⁻⁸
мод. сум. №3	3,185·10 ⁻⁷	1,366·10 ⁻⁷	2,784·10 ⁻⁷	9,180·10 ⁻⁸
мод. сум. №4	2,552·10 ⁻⁷	8,362·10 ⁻⁸	1,919·10 ⁻⁷	5,635·10 ⁻⁸

При руйнуванні макромолекулярних сполук концентрація водорозчинних кислот знову зростає. Нами встановлено, що зі збільшенням концентрації забруднень зростає константа швидкості перетворення водорозчинних органічних сполук (табл. 2).

Процес інактивації мікроорганізмів відбувається за реакцією 1-го порядку; руйнування органічних забруднень з допомогою ультразвуку також підпорядковується реакції 1-го порядку. Проведені дослідження показують, що під час руйнування бактеріального забруднення з допомогою ультразвуку перетворення органічних сполук відбувається за реакцією другого порядку (рис. 5).

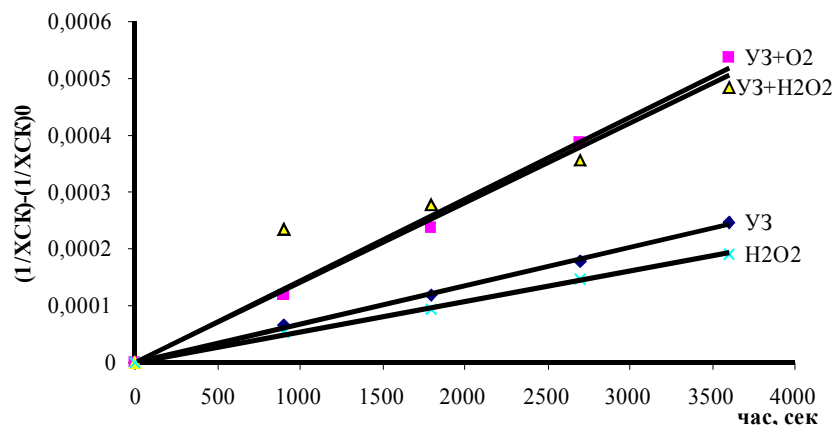


Рис. 5. Напівлогарифмічна анаморфозна залежність константи швидкості окиснення від часу для суміші №2 за різних умов проведення експерименту

Отже, під впливом УЗ зменшується значення ХСК дріжджових дисперсій. Найефективнішим виявилось озвучення в присутності кисню. При зменшенні БСК дріжджової суспензії на 1 год. на 90 % максимальне зменшення значення ХСК за цей проміжок часу становить 50-61 %. Ефективність процесу зростає із збільшенням концентрації бактеріального забруднення. Сам пероксид водню як окисник не є дуже ефективним для очищення, оскільки процес відбувається дуже повільно без ультразвуку. Хімічні перетворення під час біологічного очищення відбуваються за реакцією 2-го порядку.

Література

1. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. – К.: Высш. шк. – 1986. – 48 с.
2. Mason T.J. and al. Uses of ultrasound in the biological decontamination of water. WCU 2003, Paris, September 7-10, 2003. – pp. 423-426.
3. Кльопа Т.П. Дослідження впливу ультразвуку на стан біологічних обростань систем оборотного водопостачання підприємств азотної промисловості// Вопросы химии и химической технологии. – 2006, № 5. – С. 237-239.
4. Nasseri S. and al. Determination of the ultrasonic effectiveness in advanced wastewater treatment// Environ. Health Sci. Eng. – 2006. Vol. 3, № 2, pP. 109-116.
5. Шевчук Л.І., Старчевський В.І. Вплив ультразвуку на хімічний та мікробіологічний стан води// Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – С. 213-216, № 3.
6. Tsukamoto I. and al. Inactivation of *Saccharomyces cerevisiae* by ultrasonic irradiation// Ultrasonics Sonochemistry. 11. – 2004. – pp. 61-65.
7. Preeti C. Sangave, Aniruddha B. Pandit. Ultrasound and enzyme assisted biodegradation of distillery wastewater.// J. of Environmental Management. Vol. 80, Issue 1. – 2006. – pP. 36-46.
8. Chisti Y. Sonobioreactors: using ultrasound for enhanced microbial productivity.// Trends in Biotechnology. Vol. 21, № 2. – 2003. pp. 89-93.
9. Cao X.Q. and al. Experimental Study on Sludge Reduction by Ultrasound.// Wat. Sci. Tech. – 2006-) 54 (9), pp. 87-93.