

УДК 675.6:504

О.В. ХАРЛАМОВА

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБІВ ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ОБ'ЄКТІВ ГІДРОСФЕРИ

***Анотація.** Встановлено, що клітинні мембрани мікрободоростей є важкопроникними і використання їх без обробки для отримання енергії є ускладненим. Проведено дослідження із впливу попередньої обробки біомаси мікрободоростей методами кавітації на екстрагування ліпідів (сировина для виробництва біодизеля). При отриманні ліпідів і добуванні біогазу попередня гідродинамічна кавітація виявилась найефективнішою. Отримані результати лягли в основу розроблення технології переробки ціанобактерій, яка включає збір біомаси та синтез із неї біогазу і є елементом управління екологічною безпекою об'єктів гідросфери.*

***Ключові слова:** екологічна безпека, об'єкти гідросфери, мікрободорості, біогаз, біодизель, гідродинамічна кавітація.*

Вступ

Для пригнічення масового розвитку синьо-зелених водоростей на особливу увагу заслуговують механічні, фізико-хімічні, екологічні та біологічні методи. Перспективним є спосіб отримання біогазу шляхом очищення поверхневих вод від синьо-зелених водоростей внаслідок збирання та використання концентрованої біомаси як субстрату для отримання біогазу шляхом біотехнології метанового «бродиння» та забезпечення належного рівня якості води в каскаді водосховищ за умови економії енергоресурсів.

Аналіз літературних джерел

Результати досліджень [1] підтверджують доцільність виробництва із зібраних водоростей біодизеля та біогазу. Вміст ліпідів у зібраній культурі синьо-зелених водоростей є незначним (1,27%), і тому методом екстрагування можна вилучити лише незначну частину енергії, що міститься в біомасі. Вплив кавітаційного поля (гідродинамічної кавітації) внаслідок руйнування клітинних стінок ціанобактерій і збільшення поверхні масопередачі дає змогу значно підвищити ефективність екстрагування ліпідів та об'єм добутого біогазу. Результати інактивації мікроорганізмів під дією кавітаційних ефектів підтверджують [2], що поряд із загальноприйнятими методами інактивації шляхом застосування хімічних агентів можна використовувати кавітаційну обробку, якщо початкове забруднення знаходиться в діапазоні значень $C \leq 10^3$ ос./см³. Механізм комплексної дії кавітації був підтверджений експериментально на основі проведених досліджень структурно-морфологічних змін, що виникають у мікробній клітині *E.coli* під час кавітаційної обробки у пристрої динамічного типу [3]. Перспективність використання синьо-зелених водоростей для отримання енергоносіїв (біогазу та ліпідів) доведена дослідженнями ряду науковців [4–7].

Методи досліджень

Для проведення акустичної кавітації суспензії ціанобактерій вводиться в ультразвуковий реактор. Ультразвукові коливання (частота 22кГц, потужність – 35 Вт, інтенсивність – 1,65 Вт/см³) від генератора УЗДН-2Т передаються за допомогою магнітострикційного випромінювача, зануреного в досліджуване середовище ($V = 150 \text{ см}^3$) [8, 9]. Протягом процесу через досліджувану суспензію барботується вуглекислий газ. Реактор безперервно охолоджувався проточною водою. Умови проведення ультразвукової обробки: $T = 298 \text{ К}$; $P = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $\nu_{\text{уз}} = 22 \text{ кГц}$. У робочу ємність кавітатора заливається 1 дм³ модельної суспензії. В умовах кавітаційного перемішування визначається ефект попередньої підготовки водоростей за частоти обертів робочого колеса 4000 об/хв. Після кавітаційної обробки проба використовувалась в подальшому для дослідження ефективності розділення твердої та рідкої фаз в умовах відстоювання, а також для екстрагування ліпідів та синтезу біогазу.

Дослідження проводились у 2 етапи: на I етапі встановлювалась можливість отримання ліпідів шляхом екстрагування субстанції із ціанобактерій, на II етапі досліджувалась можливість отримання біогазу. Використовувались 4 види суспензій: активний мул без ціанобактерій (1); ціанобактерії без будь-якої обробки (2); ціанобактерії, оброблені у ротаційному кавітаторі-мішалці протягом 10 хв (3); ціанобактерії, оброблені у полі ультразвукової кавітації протягом 15 хв (4).

Методика дослідження екстрагування ліпідів полягає у наступному. Водорості висушуються за 80⁰С та перемелюються. Подрібнені водорості змішуються з 50 мл гексану і 50 мл води та інтенсивно перемішуються впродовж 10 хв. Тверда фаза водоростей та вода збирались в нижній частині лійки, а гексан з екстрагованими ліпідами – у верхній її частині. Після випаровування гексану з чашки гравіметрично визначається кількість екстрагованих ліпідів, проводиться екстракція гексаном із суспензій 2, 3 та 4. Для цього 60 мл розчину водоростей поміщаються у ділильну лійку, додається 50 мл гексану та інтенсивно перемішуються впродовж 10 хв. Після відстоювання виділяються дві фази: нижня, яка складалась із суміші водоростей з водою, та високов'язка верхня, яка складалась з гексану, екстрагованих органічних речовин, бульбашок повітря та механічних домішок. Верхня фаза промивається та кількісно переноситься у випарну чашку. Після просушування на водяній бані на поверхні чашки залишались ліпіди та сіро-зелений осад. Ліпіди повторно екстрагували гексаном та перенесли в іншу випарну чашку. Після випаровування гексану з неї на поверхні залишався шар ліпідів, кількість яких визначали гравіметрично.

Виклад основного матеріалу

Результати досліджень зі встановлення впливу попередньої обробки біомаси методами кавітації на екстрагування ліпідів з водоростей наведено на рис. 1. Встановлено, що загальний вміст ліпідів становив 1,27% від сухої маси. Із суспензії 2 вдалося екстрагувати ліпіди у кількості, що відповідає 0,32% сухої маси водоростей. Цей результат підтверджує, що клітинні мембрани необроблених водоростей є важкопроникними і використання їх без обробки

для отримання енергії є ускладненим. Із суспензії 3 вдалося екстрагувати 1,01%, а із суспензії 4 – 0,45% ліпідів.

Таким чином, обробка кавітацією розриває мембранні стінки та приводить до більш повної екстракції. Значним є ефект у випадку використання гідродинамічної кавітації, адже після обробки проби вдається екстрагувати 80% від усього наявних ліпідів.

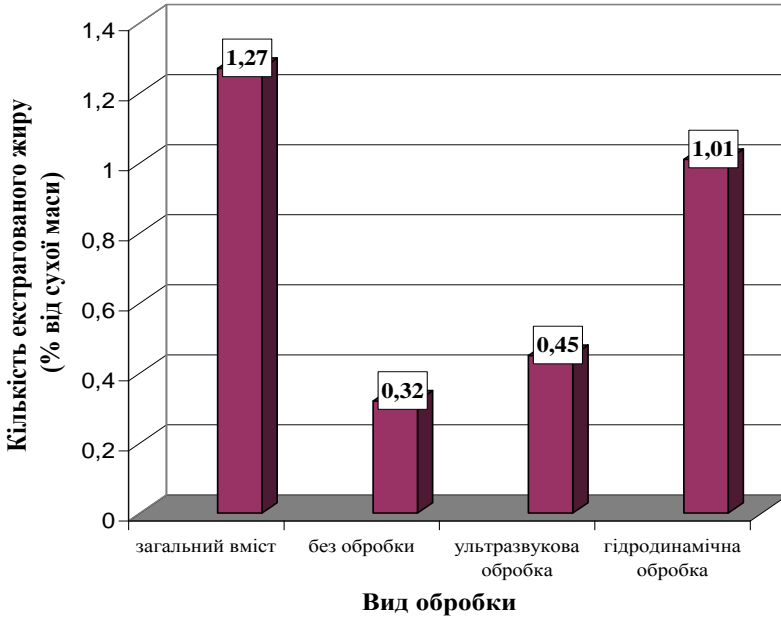


Рис. 1 – Залежність кількості екстрагованих ліпідів із ціанобактерій від виду їх попередньої обробки

Результати досліджень кінетики синтезу біогазу із біомаси ціанобактерій, які проводились за вищенаведеними методиками, наведено на рис. 2. У випадку біорозкладу активного мулу без добавок ціанобактерій з високою ймовірністю можна констатувати, що процес виділення біогазу відбувається із постійною швидкістю.

У випадку ж виділення біогазу в процесі біорозкладу біомаси ціанобактерій (чи без їх додаткової обробки, чи з обробкою в полі гідродинамічної кавітації, чи в полі ультразвукової кавітації) кінетичні криві виділення біогазу мають S-подібну форму, що свідчить про багатостадійність процесу біорозкладу (що підтверджується даними інших дослідників [10–16]). Тому для математичного опису цієї залежності доцільним є розроблення математичної моделі багатостадійного ланцюгового біологічного процесу.

Кінетика біорозкладу активного мулу без вмісту ціанобактерій може бути апроксимована лінійною залежністю, аналіз якої дозволяє встановити постійну швидкість виділення біогазу в процесі мезофільного режиму біорозкладу активованого мулу. Вид цієї залежності наведено на рис. 3, аналіз якого дозволяє стверджувати, що із ймовірністю 99,9% (коефіцієнт детермінації залежності, представленої на рис. 3, складає $R^2 = 0,9816$) процес виділення біогазу в результаті біорозкладу активного мулу описується лінійною залежністю.

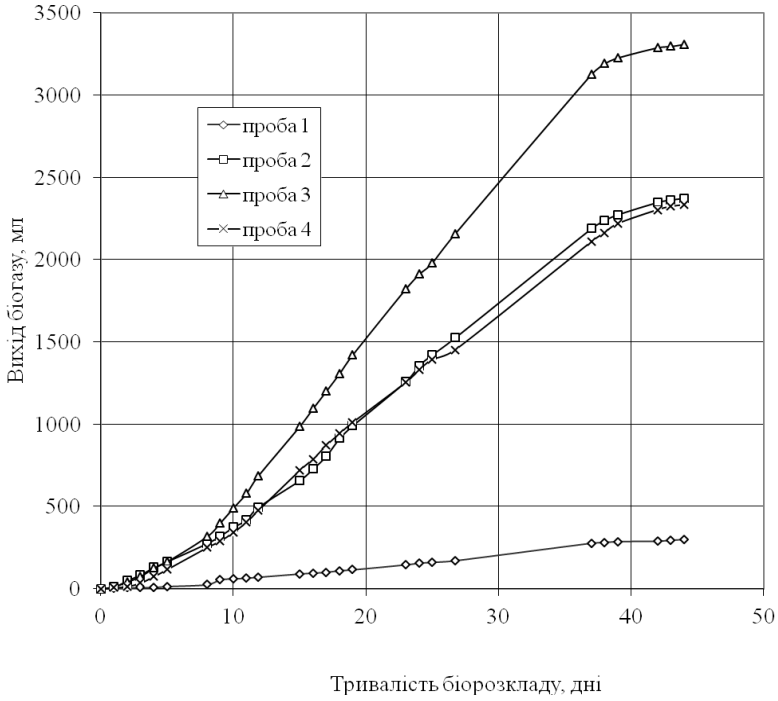


Рис. 2 – Кінетика біорозкладу активного мулу та біомаси ціанобактерій в мезофільних умовах

Є сенс порівняння загального об'єму добутого біогазу за час досліджень із досліджуваних проб. Результати такого порівняння представлені на рис. 4. Для ефективності порівняння умовно за 100% прийнято кількість біогазу, яка була добута із проби після гідродинамічної кавітації (суспензія 3).

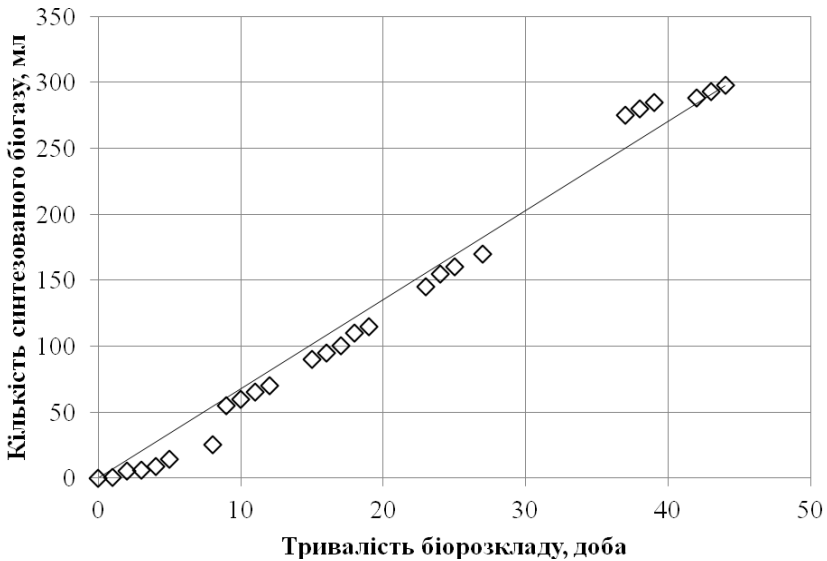


Рис. 3 – Лінеаризація кінетики біорозкладу активного мулу в мезофільних умовах

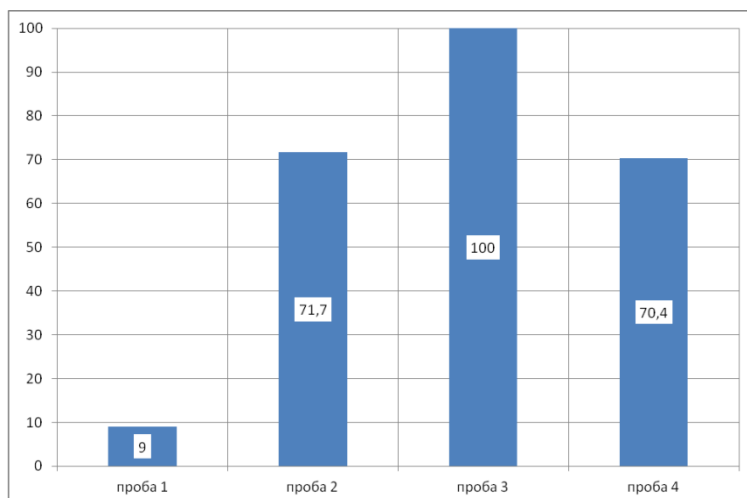


Рис. 4 – Залежність кількості біогазу, добутого із ціанобактерій, від виду їх попередньої обробки

Як видно із рис. 4, що у випадку отримання ліпідів із ціанобактерій і у випадку добування біогазу попередня гідродинамічна кавітація виявилась найефективнішою. Отримані результати лягли в основу розроблення технології переробки ціанобактерій, яка включає збір біомаси та синтез із неї біогазу, при цьому біомасу перед використанням її для синтезу біогазу додатково обробляємо під дією гідродинамічної кавітації. Технологія захищена патентом України [17].

Висновки

1. Встановлено вплив попередньої обробки біомаси мікроводоростей методами кавітації на екстрагування ліпідів.

2. Дослідження проведені у два етапи: I – встановлювалась можливість отримання ліпідів (сировини для виробництва біодизеля) шляхом екстрагування субстанції із ціанобактерій, II – досліджувалась можливість отримання біогазу шляхом анаеробного зброджування біомаси синьо-зелених водоростей. Використані 4 види суспензій: активний мул без ціанобактерій (1); ціанобактерії без будь-якої обробки (2); ціанобактерії, оброблені у ротаційному кавітаторі-мішалці протягом 10 хв (3); ціанобактерії, оброблені у полі ультразвукової кавітації протягом 15 хв (4).

3. Встановлено, що клітинні мембрани необроблених водоростей є важко-проникними і використання їх без обробки для отримання енергії є ускладненим. Із суспензії 3 вдалося екстрагувати 1,01%, а із суспензії 4 – 0,45% ліпідів.

4. Обробка кавітацією розриває мембранні стінки та приводить до більш повної екстракції. Особливо значним є ефект у випадку використання гідродинамічної кавітації, адже після обробки вдається екстрагувати 80% від усього наявних ліпідів.

5. У випадку отримання ліпідів із ціанобактерій і у випадку добування біогазу попередня гідродинамічна кавітація виявилась найефективнішою.

6. Отримані результати лягли в основу розроблення технології переробки ціанобактерій, яка включає збір біомаси та синтез із неї біогазу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Мальований М.С. Оптимальні умови отримання енергії із ціанобактерій / М.С. Мальований, О.Д. Синельников, О.В. Харламова, А.М. Мальований // Хімічна промисловість України: наук.-виробн. журнал. – 2014. – № 5. – С. 39–43.
2. Vitenko, T.M., Volikova, N.M. (2002). Hidrodynamichna kavitatsiia v protsesakh dezynfeksii vody. Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu Ukrainy "Kyivskiy politekhnichnyi instytut". Mashynobuduvannia, 42 (1), 77–80.
3. Вітенько, Т.М. Гідродинамічна кавітація у масообмінних хімічних і біологічних процесах [Текст] / Т.М. Вітенько. – Тернопіль: Видавництво Тернопільського дер. технічного університету ім. Пулюя, 2009. – 224 с.
4. Никифоров, В.В. Обеспечение экологической безопасности Днепроовского бассейна путём использования гидробионтов для получения биогаза [Текст]: межвуз. сб. науч. раб. / В.В. Никифоров, С.В. Дегтярь, Е.В. Шмандий // Машиностроение и безопасность жизнедеятельности. – М.: Машиностроение, 2008. – Вып. 5. – С. 51–56.
5. Никифоров, В.В. Использование сине-зелёных водорослей для получения биогаза [Текст] / В.В. Никифоров, В.П. Алфёров, В.М. Шмандий и др. // Гигиена и санитария. – М.: НИИ ЭЧиГОС, 2010. – № 6. – С. 35–37.
6. Приймаченко, А.Д. Фитопланктон и первичная продукция Днестра и днепровских водохранилищ [Текст] / А.Д. Приймаченко. – Киев: Наукова думка, 1981. – 278 с.
7. Мальований, М.С. Оптимальні умови отримання енергії із ціанобактерій [Текст] / М.С. Мальований, О.Д. Синельников, О.В. Харламова, А.М. Мальований // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 5. – С. 39–43.
8. Фридман В.М. Ультразвуковая химическая аппаратура / В.М. Фридман. – Москва: Машиностроение, 1967. – 212 с.
9. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция / М.А. Маргулис. – М.: Химия. – 1986. – 286 с.
10. Елизаров А.И. Природоохранный и энергосберегающий аспекты утилизации синезеленых водорослей / А.И. Елизаров, В.В. Никифоров // Матер. VII НТК „Фізичні процеси та поля технічних і біологічних об’єктів”. – Кременчук-Хургада, 2008. – С. 87–90.
11. Никифоров В.В. О методах подавления массового развития синезелёных водорослей / В.В. Никифоров // Вісник проблем біології і медицини. – 2002. – Вип. 4. – С. 27–31.
12. Никифоров В.В. Отримання біогазу із синьо-зелених водорослей / В.В. Никифоров // Матеріали II Всеукраїнської наук.-практ. інтернет-конференції, 27–29 березня 2007 р. – К., 2007. – С. 1–2.
13. Никифоров В.В. Хіміко-токсикологічні проблеми підготовки питної води при дії екстремальних природних чинників / В.В. Никифоров, Т.Ф. Козловська // Вісник КДПУ. – 2002. – Вип. 5(16). – С. 106–108.
14. Никифоров В.В. Особенности хозяйственного значения синезелёных водорослей в условиях Кременчугского и Днепродзержинского водохранилищ / В.В. Никифоров, Т.Ф. Козловская / Вісник КДПУ. – 2002. – Вип. 5(16). – С. 109–108.
15. Никифоров В.В. Химико-биологические причины ухудшения качества природной воды / В.В. Никифоров, Т.Ф. Козловская // Вісник КДПУ. – 2002. – Вип. 6(17). – С. 82–85.
16. Никифоров В.В. Результаты биотестирования питьевой воды на разных стадиях ее подготовки к потреблению / В.В. Никифоров, Т.Ф. Козловская // Екологія та ноосферологія. Наук. журнал Дніпропетровського нац. ун-ту. – 2001. – Т. 10, № 1–2. – С. 99–105.
17. Деклараційний патент на корисну модель України 12596, МПК С12Р 5/00. Спосіб отримання біогазу із синьо-зелених водорослей / Мальований М.С., Никифоров В.В., Харламова О.В., Синельников О.Д., 2016.

Стаття надійшла до редакції 01.09.2016