

У. Ю. Вашкурак, Т. С. Фалик, Л. І. Шевчук, І. З. Коваль
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів,
e-mail: ulianavashkurak@gmail. com

ВИКОРИСТАННЯ КАВІТАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ПИВОВАРНІ

© Вашкурак У. Ю., Фалик Т. С., Шевчук Л. І., Коваль І. З., 2017

Досліджено вплив ультразвукової кавітації в атмосфері кисню, азоту, суміші азоту та кисню у співвідношенні 1:1 на процес руйнування органічних забруднень стічних вод пивоварні. Встановлено, що найвищу ефективність проявляє барботування азоту в ультразвуковому полі на стоки пивоварної промисловості. Кавітаційний процес руйнування органічних сполук у стічних водах можна описати, застосувавши кінетичне рівняння першого порядку. Розраховано ефективні константи руйнування органічних забруднень у стічних водах пивоварні, що підтвердило ефективність подачі азоту в кавітаційну зону.

Ключові слова: ультразвукова кавітація, органічні забруднення, барботування, кінетичне рівняння, очищення стічних вод пивоварні.

U. Vashkurak, T. Falyk, L. Shevchyk, I. Koval

THE USE OF CAVITATION TECHNOLOGIES FOR WASTEWATER TREATMENT BREWERY

© Vashkurak U., Falyk T., Shevchyk L., Koval I., 2017

The influence of ultrasound cavitation in an atmosphere of oxygen, nitrogen, a nitrogen and oxygen a ration 1:1 on the destruction of organic contaminants of wastewater brewery was investigated. It has been determined that the highest efficiency of bubbling nitrogen in the mixture of ultrasound field on the brewing industry. Cavitation destruction of organic compounds in wastewater can described by applying a first – order kinetic equation. The effective constant destruction of organic contaminants in wastewater brewery was calcblated, which confirmed the efficiency of supply nitrigen into cavitation zone.

Key words: ultrasound cavitation, organic contaminants, bubbling, kinetic equation, wastewater brewery.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. У зв'язку із зменшенням кількості прісної води у природних водоймах, а також із значним розвитком промисловості питання очищення промислових стічних вод є одним із важливих аспектів наукових досліджень. Актуальним є глибоке очищення промислових стічних вод, а також їх повторне використання у технологічних процесах. Стічні води різних виробництв відрізняються за хімічним складом і фізичними властивостями. Стічні води пивоварної, молочної, хлібопекарської промисловості мають підвищений вміст бактеріальних забруднень, тому найпоширенішим методом

їх очищення є біологічний спосіб. Окрім біологічних забруднень, води харчової промисловості містять підвищений вміст органічних забруднювачів. Найпоширенішими є спирти, кислоти, ізоспирти, аміносполуки. Використання сучасних методів очищення води (механічні, хімічні, фізико-хімічні, біологічні тощо) для усунення органічних забруднень має свої переваги та недоліки і не завжди забезпечує необхідний ступінь очищення. Тому пошук альтернативних методів очищення стічних вод є актуальною проблемою сьогодення. Одним з таких методів є оброблення води під дією кавітації, що дає змогу знезаразити воду та досягти бажаного ступеня руйнування органічних забруднень.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Явище кавітації [1] використовують у різних галузях промисловості для інтенсифікації масообмінних і гідромеханічних процесів під час оброблення гетерогенних систем і створення сучасних енергоощадних технологій. Сьогодні кавітаційні технології є актуальними для енергетики, машинобудування, хімічної і харчової промисловостей [2]. Проте найефективнішою є дія кавітації на органічні речовини, які містяться у стічних водах біотехнологічних виробництв [3]. Переважно кавітація використовується як один з етапів очищення стічних вод.

Кавітаційно-флотаційний процес використовується для очищення стічних вод м'ясопереробних виробництв. Застосування гідродинамічної кавітації, де типовим забруднювачем є натрію стеарат, за допомогою суспензії кальцію гідроксиду було виявлено, що продукти реакції спливали на поверхню рідини, утворюючи стійку щільну піну. Супутнім процесом кавітації у цьому випадку була флотація. Важливо, що флотація відбувалась без додаткового підведення енергії для диспергування газу, як, наприклад, у традиційних процесах флотації, а газ, що спричиняють флотацію, виділяються під час здійснення попередньої стадії кавітаційного оброблення водного середовища. Ступінь очищення стічних вод під час використання цього методу становить 85 % [4].

Використовуючи акустичну кавітацію для очищення стічних вод АТ “Світоч”, де основними компонентами були н-бутанол та бензиловий спирт, було досягнуте підвищення швидкості окиснення органічних домішок у 1,2 – 1,7 рази [5].

Піддаючи ультразвуковій обробці (УЗ) побутові стічні води, які забруднені органічними речовинами, експериментально встановлено, що кавітація може знизити значення ХСК на 25–30 % менш, ніж на 60 хв. Крім того, було визначено, що нерозчинні сполуки перетворюються у розчинні [6].

Мета роботи – встановити основні закономірності впливу супутніх до кавітаційної обробки газів під час очищення стічних вод пивоварні і дослідити процес руйнування органічних сполук в умовах акустичної кавітації на зміну хімічного споживання кисню забрудненої води від тривалості дії ультразвуку та природи барботованого газу.

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів. Об'єктом дослідження були стічні води “Пивоварні “Кумпель”. Визначальними факторами, що впливають на ефективність очищення, є температура, тиск, частота ультразвуку, тривалість озвучування та природа газу. Обробка стічних вод проводилася в атмосфері газів різної природи (азот, кисень, суміш азоту і кисню у співвідношенні 1:1) в умовах кавітації та без них за атмосферного тиску, температури 298 К, частоти УЗ – 22 кГц. Час оброблення – 1–120 хв. УЗ-коливання частотою 22 кГц від низькочастотного генератора УЗДН-2Т (потужність 90 Вт) передавали за допомогою магнітострикційного випромінювача, зануреного в об'єм досліджуваної води з відомим початковим значенням хімічного споживання кисню (ХСК). Визначення ХСК, кількості кисню (в мг), необхідного для хімічного окиснення усіх органічних і неорганічних відновників в 1 л води, проводили біхроматним методом.

Вихідні значення ХСК у досліджуваній воді знаходились в діапазоні (532,48–4147,2) $\text{мгО}_2/\text{дм}^3$. Для кращої наочності експериментальних даних подальші результати досліджень представлено, як відношення $\text{ХСК}/\text{ХСК}_0$.

На рис. 1 показана залежність відношення $\text{ХСК}/\text{ХСК}_0$ від часу обробки стічних вод “Пивоварні “Кумпель” за різних умов експерименту. Впродовж перших 30 хв обробки досліджуваної води в атмосфері кисню, азоту і суміші газів спостерігаємо фактично ідентичне зменшення значення ХСК – за дії азоту з 4147,2 $\text{мгО}_2/\text{дм}^3$ до 4008,96 $\text{мгО}_2/\text{дм}^3$, за дії кисню з 4147,2 $\text{мгО}_2/\text{дм}^3$ до 4043,52 $\text{мгО}_2/\text{дм}^3$, за дії суміші газів з 998,4 $\text{мгО}_2/\text{дм}^3$ до 931,84 $\text{мгО}_2/\text{дм}^3$. Протягом однієї години проведення досліджень ця тенденція зберігається. З 90 хв експерименту результати, одержані під час барботування кисню, є дещо нижчими, ніж за дії інших досліджуваних газів (зменшення в 1,01 раза, тоді як за барботування азоту зменшення відбулось в 1,02 раза, а під час барботування суміші газів – в 1,1 раза). Впродовж двох годин барботування найефективнішою виявилася дія суміші газів (зменшення до 832 $\text{мгО}_2/\text{дм}^3$, що у 1,2 раза менше, порівняно з початковим значенням). Порівнюючи дію усіх представлених газів із безпосереднім введенням у систему явища кавітації, а саме УЗ, то ефективність руйнування органічних речовин є вдвічі вищою, порівняно із дією найефективнішої суміші газів азоту та кисню. Одержані експериментальні дані підтвердили доцільність кавітаційної обробки води з метою усунення органічних забруднень.

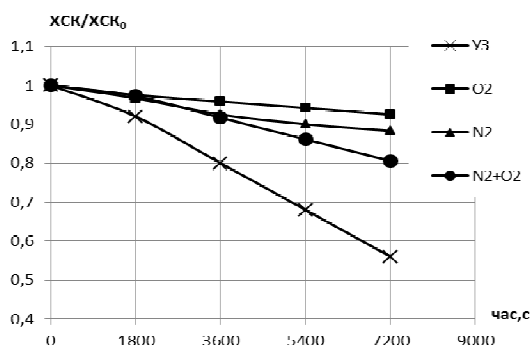


Рис. 1. Залежність відношення $\text{ХСК}/\text{ХСК}_0$ від часу обробки стічних вод “Пивоварні “Кумпель” за різних умов експерименту

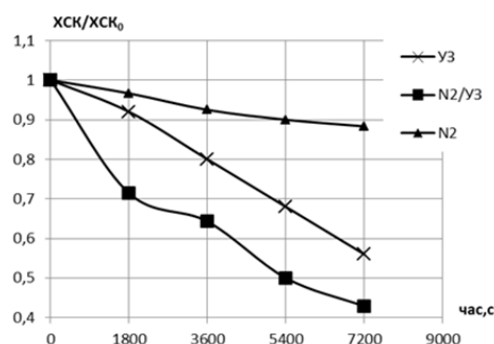


Рис. 2. Залежність відношення $\text{ХСК}/\text{ХСК}_0$ від часу обробки стічних вод “Пивоварні “Кумпель” в атмосфері азоту за різних умов процесу

Предметом подальших досліджень було усунення органічних забруднень цих стічних вод та підсилення ефективності дії кавітації у присутності вищезгаданих газів. На рис. 2 показано дослідження впливу природи азоту на руйнування органічних забруднень у стічних водах. Найнижчого ефекту досягнуто під час використання самого азоту. Протягом двогодинного барботування азоту спостерігається зменшення ХСК лише у 1,13 раза, за $\text{ХСК}_0 = 4147,2 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. Дія самого УЗ є значно ефективнішою (зменшення у 1,9 раза, за $\text{ХСК}_0 = 632,32 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$). Проте найвищого ефекту досягнуто за спільної дії азоту з УЗ – зменшення з 465,92 $\text{мгО}_2/\text{дм}^3$ до 199,68 $\text{мгО}_2/\text{дм}^3$, що відповідає зменшенню у 2,3 раза.

Спільне використання УЗ з киснем і окреме використання кисню до бажаного ефекту не привели (рис. 3). Вже після 90 хв дії самого УЗ проявляється збільшення очисної дії на 42,1 %, тоді як за спільної дії УЗ з киснем зменшення ХСК спостерігається на 25 %. Впродовж двох годин дії самого УЗ на досліджувану воду був досягнутий найкращий результат – зменшення у 1,9 раза, $\text{ХСК}_\text{к} = 332,8 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. Щодо використання самого кисню, то протягом усього часу проведення дослідів (120 хв) його дія була найменш ефективною – зменшення лише у 1,08 раза порівняно з початковим значенням.

В атмосфері суміші газів азоту і кисню у співвідношенні 1:1 (рис. 4), деструкція органічних забруднень спостерігається протягом усього часу проведення досліджень. Барботування суміші газів є найменш доцільним, оскільки після першої години зменшилась очисна дія у 1,1 раза. Кінцеве значення $XCK_k = 832 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, що лише у 1,2 раза менше від початкового значення ($XCK_n = 998,4 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$). Вищого ефекту досягнуто за спільної дії УЗ з газами. Впродовж першої години зменшення з $544 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $448 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, через дві години ХСК зменшилося у 1,54 раза. Ефективність дії самого УЗ є домінуючою, однак сумісна дія суміші газів азоту та кисню у співвідношенні 1:1 в кавітаційних умовах впродовж усього процесу є достатньо наближеною.

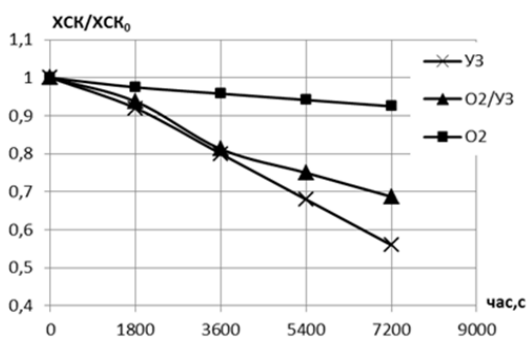


Рис. 3. Залежність відношення XCK/XCK_0 від часу обробки стічних вод "Пивоварні "Кумпель" в атмосфері кисню за різних умов процесу

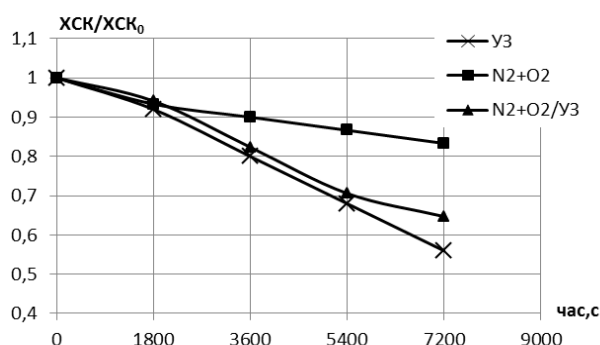


Рис. 4. Залежність відношення XCK/XCK_0 від часу обробки стічних вод "Пивоварні "Кумпель" в атмосфері суміші газів за різних умов процесу

Порівнюючи дію усіх вищезазначених газів у кавітаційних умовах, можна зазначити, що сумісна дія O_2/UZ , N_2+O_2/UZ , а також дія самого УЗ (рис. 5) проявили наближені результати впродовж однієї години обробки (зменшення у 1,3; 1,2; 1,4 раза, відповідно). Проте вже з 90 хв експерименту вплив кисню в озвучуваному середовищі є менш ефективним (зменшення з $532,48 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $399,36 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$), ніж під час барботування суміші газів (зменшення з $544 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $384 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$) і за дії самого УЗ (зменшення з $632,32 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ до $366,08 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$). Ця тенденція зберігається до 120 хв. Впродовж двогодинної обробки стічних вод одержано такі результати: дія кисню з УЗ – зменшення у 1,45 раза; дія суміші газів з УЗ – зменшення у 1,54 раза; дія самого УЗ – зменшення у 1,9 раза, відповідно. Обробка досліджуваної води УЗ у присутності азоту є найдоцільнішою, оскільки вже з 30 хв спостерігається значний спад ХСК (в 1,4 раза від початкового значення $XCK_n = 465,92 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$), що свідчить про зниження концентрації органічних сполук. Двогодинний вплив азоту з УЗ підтверджує доцільність застосування саме їх доповнювальної дії – вдалося досягти очищення води до $XCK_k = 199,68 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, що відповідає зменшенню у 2,3 раза від початкового значення.

Під час дослідження впливу УЗ на процес руйнування органічних забруднень в атмосферах досліджуваних газів було встановлено, що криві зміни залежності ХСК від часу спрямляються у координатах $(\ln(XCK/XCK_0) - f(\tau))$ і для описання процесу очищення води від органічних забруднень можна застосувати кінетичне рівняння першого порядку. Були розраховані ефективні константи швидкості руйнування органічних забруднень (k_d) як в умовах кавітації, так і без них.

Під час дослідження кінетики процесу руйнування органічних сполук (рис. 6) спостерігаємо наближений ефект під час барботування газів різної природи – кисню, азоту, суміші азоту та кисню. Ефективні константи швидкості водоочищення відповідно становлять: $0,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $0,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ і $0,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Наведена у таблиці ефективна константа швидкості очищення води в умовах кавітації ($0,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) підтверджує доцільність застосування УЗ для руйнування органічних забруднень.

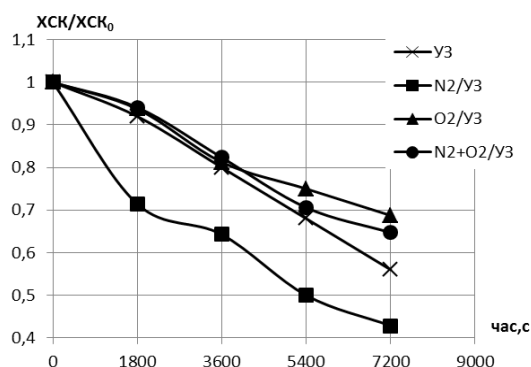


Рис. 5. Звукохімічна залежність відношення XCK/XCK_0 від часу обробки стічних вод "Пивоварні "Кумпель" за різних умов процесу

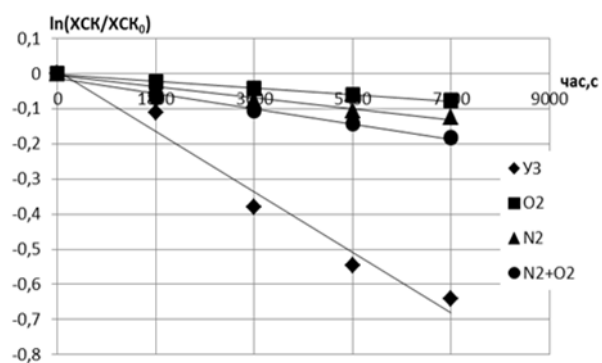
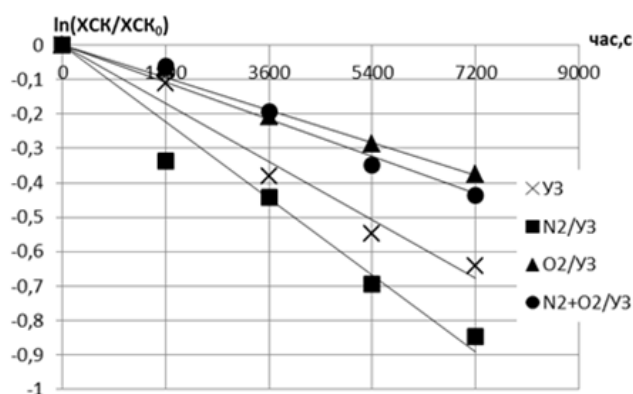


Рис. 6. Напівлогарифмічна залежність XCK/XCK_0 стічних вод "Пивоварні "Кумпель" від часу в атмосфері газів різної природи

У кавітаційних умовах ефективна константа швидкості руйнування органічних сполук стічних вод "Пивоварні "Кумпель" (рис. 7) за дії кисню становить $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, а за дії суміші газів азоту та кисню – $0,6 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. Вплив самого УЗ посідає проміжне місце, що підтверджено розрахованими значеннями ефективної константи швидкості, – $0,9 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. Найвищого очисного ефекту було досягнуто під час барботування азоту та спільної дії УЗ – ефективна константа швидкості руйнування органічних сполук становить $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, що у 6 разів перевищує відповідне значення за дії самого газу.

Рис. 7. Напівлогарифмічна залежність XCK/XCK_0 стічної води "Пивоварні "Кумпель" від часу озвучування



Порівняльна характеристика ефективних констант швидкостей процесу очищення стічних вод від органічних забруднень під час озвучування у присутності газів різної природи

Умови проведення процесу	ХСК, $k \cdot 10^4, \text{ c}^{-1}$	
	без УЗ	з УЗ
N ₂	0,2	1,2
O ₂	0,1	0,5
N ₂ +O ₂	0,3	0,6
УЗ	-	0,9

Висновки. Доведено, що спільна дія газу з ультразвуком є ефективнішою, ніж барботування самого газу. Серед досліджуваних газів у кавітаційних умовах найкращі результати досягнуті за спільної дії азоту з ультразвуком. Визначено ефективні константи швидкості руйнування

органічних сполук та встановлено, що кавітаційний процес очищення стічних вод “Пивоварні “Кумпель” від органічних забруднень незалежно від природи барботованого газу можна описати, застосувавши кінетичне рівняння першого порядку.

1. Шевчук Л. І. Кавітація. Фізичні, хімічні, біологічні та технологічні аспекти: моногр. / Л. І. Шевчук, В. Л. Старчевський. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2014. – 376 с.
2. Долінський А. А. Використання кавітаційних технологій при обробці рідких гетерогенних систем / А. А. Долінський, Л. Ю. Авдєєва, Є. К. Жукотський, А. А. Макаренко // Наукові праці. Одеської національної академії харчових технологій. – 2014 – Вип. 45, Т. 3. С. 9–13.
3. Шевчук Л. І. Низькочастотні віброрезонансні кавітатори: моногр. / Л. І. Шевчук, О. І. Строган, В. Л. Старчевський. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2013. – с. 120–123.
4. Знак З. О. Розроблення кавітаційно-флотаційного процесу очищення стічних вод в аспекті реалізації сучасних концепцій синтезу хіміко-технологічних систем / З. О. Знак, Ю. В. Сухацький, Р. В. Мних // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” №787. – 2014. – С. 75–79.
5. Савка І. М. Застосування ультразвуку для очищення стічних вод з різними типами забруднень / І. М. Савка, Л. І. Шевчук, І. Є. Никулишин, З. Г. Піх // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” №609. – 2008. – С. 197–200.
6. S. Nasserі Determination of the ultrasonic effective nessin advanced waste water treatment / S. Nasserі, F. Vaezi, A. H. Mahvi, R. Nabizadeh, S. Haddadi // Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng. Vol. 3, No 2. – 2006. – P. 109–116.