

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ФАЛИК ТАРАС СЕРГІЙОВИЧ

УДК 66.084+541.182; 628.1; 658.265

**ДИСЕРТАЦІЯ
ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ КРАФТОВИХ ПИВОВАРЕНЬ
ТА СПОСОБИ ЇХ ВИРІШЕННЯ**

спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека, галузь знань 101 - екологія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Т.С.Фалик

(підпис,

ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник Шевчук Лілія Іванівна, доктор технічних наук, професор,

Львів – 2018

Фалик Т.С. Екологічні проблеми крафтових пивоварень та способи їх вирішення.- Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 21.06.01 «екологічна безпека». – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2018.

Захист дисертації відбудеться на засіданні спеціалізованої вченої ради К 35.052.22. Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України.

В дисертаційному дослідженні розв'язана актуальна науково-практична задача: підвищення рівня екологічної безпеки гідросфери шляхом кавітаційного очищення стічних вод крафтових пивоварень.

Шляхом аналізу стадій виробництва крафтового пива проведена ідентифікація джерел екологічної небезпеки в зоні впливу крафтового пивоваріння встановлено, що найбільш небезпечним джерелом екологічної небезпеки є дріжджові стоки, яких виділяється 150 кг. на 1 т. випущеного пива. Саме ці стоки створюють найбільш суттєву екологічну небезпеку в зоні впливу виробництва крафтового пива, на мінімізацію цієї екологічної небезпеки направлені дисертаційні дослідження.

Проведена оцінка ступеня екологічної небезпеки від забруднення довкілля в зоні впливу крафтового пивоваріння, на основі якої встановлено, що перспективною є двохстадійна технологія очищення стоків: (1 стадія – фільтрування на дробині; 2 стадія – кавітаційна обробка). У випадку застосування різних способів створення кавітаційного поля досягається такий ступінь очищення стоків від дріжджів: для ультразвуку - 90%; для віброрезонансного впливу – 80%; для застосування насоса кавітатора – 60%. Побудовані залежності ступеня екологічної небезпеки внаслідок впливу на гідросферу стоків крафтового пивоваріння для різних способів очищення стоків та кількості дріжджів у стоках крафтового виробництва на різних стадіях очищення.

Показано, що фільтрація високонцентрованих дріжджових стоків через шар дробини дозволяє знизити рівень біологічного забруднення майже у 200раз, при цьому вміст органічного забруднення зменшується на 60%.

Експериментально підтверджено, що в атмосфері азоту при кавітаційному очищенні стічної води з різними вихідними параметрами досягнуто високого ступеня очищення (62-77%), порівняно з киснем (43-67%), суміші цих газів (39-63%) незалежно від початкової кількості органічних речовин та встановлено відносний ряд ефективності газів (азот, кисень, повітря) в кавітаційних умовах на знезараження від дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* та деструкції органічних сполук. .

Встановлено, що спільна дія барботування газів у кавітаційному полі на 25-50% ефективніша порівняно із дією УЗ і на 19-23% - дії виключно газів, що свідчить про синергічний ефект одночасного застосування газу та УЗ для руйнування наявних у рідині органічних домішок.

Досліджено довготривалий вплив повітря на попередньо очищену в кавітаційних умовах стічну воду пивоварні та розраховано ступені руйнування органічних речовин – 87,09 % та ступені знезараження води – 88,23 %

Запропоновано спосіб кавітаційного очищення стоків пивоварень і для його реалізації розроблено вібраційний електронасос-кавітатор резонансної дії, основною перевагою якого є висока продуктивність, придатність для обробки значних обсягів рідин у неперервному їх потоці у поєднанні з довготривалим терміном роботи. Проведена оптимізація роботи вібраційного електронасоса-кавітатора в залежності від частоти коливань дек-збурювачів кавітації з метою виявлення резонансних частот та мінімального енергоспоживання.

Показано, що технологію кавітаційного очищення стічних вод можна поширити і на спиртову промисловість – в присутності азоту під дією кавітації досягається 90% ступінь руйнування органічних забруднень.

Запропоновано технологічну схему очищення стічних вод крафтових пивоварень від хімічних та біологічних забруднень, що включає віброкавітаційну обробку стоків у вдосконаленій робочій камері, принциповою відмінністю якої є наявність не плоских дек із отворами, які можуть забиватись

продуктами розкладу дріжджів, а зміщення кавітаційної зони реакції над деками, що дозволяє підвищити інтенсивність формованого кавітаційного поля та продуктивність обробки стоків.

Ключові слова: екологічна безпека, крафтове пивоваріння, дріжджовмісні стоки, кавітація, електромагнітний насос-кавітатор, технологія очищення стоків.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

В яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Предзимірска Л.М. Ефективність кавітаційного очищення води в залежності від природи барботованого газу / Предзимірска Л.М., Фалик Т.С., Шевчук Л.І., Никулишин І.Є., Чайківський Т.В. // Вісник КрНУ – Кременчук.– №2/2016(97). – С.102-109. Index Copernicus international.
2. Shevchuk L. Vibrocavitation decontamination of brewing yeast containing wastewater / L. Shevchuk, I. Aftanaziv, T.Falyk. // CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY. – 2017. – Vol.11. No 4. – P.475-479. Scopus.
3. Шевчук Л.І. Кавітаційне знезараження стоків пивоварного виробництва у присутності газів різної природи / Л.І. Шевчук, І.Є. Никулишин, Т.С. Фалик // Науковий вісник НЛТУ України. - Вип. 26.1. – 2016. – С. 185 – 189. Index Copernicus international.
4. Shevchuk L. Research of the effects of various gases on cavitation-based removal of organic pollutants from distillery wastewater / Shevchuk L., Falyk T., Nykulyshyn I., Melnyk S. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – 3/10 (87). – P. 56 – 62. Scopus.
5. Фалик Т.С. Віброкавітатор для знезараження води відкритих водойм. / Фалик Т.С., Шевчук Л.І., Строган О.І., Коваль І.З // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. Розділ «Екологія довкілля». – Львів РВВ НЛТУ України. – Випуск 26.4. – 2016. - с.170-178. Index Copernicus international.
6. Максимів Н.Л. Особливості окиснювальних процесів під час кавітаційного очищення води від хімічних і біологічних забруднень /

Максимів Н.Л., Старчевський В.Л., Коваль І.З., Фалик Т.С. // Вісник НУ «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2007. - №590. - С.270-274. Фахове видання.

7. Вашкурак У.Ю. Використання кавітаційних технологій для очищення стічних вод пивоварні / У.Ю. Вашкурак, Т.С. Фалик, Л.І. Шевчук, І.З. Коваль. // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – № 868. – 2017. – С.267-273. Фахове видання.

Які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Фалик Т.С. Застосування ультразвуку для очищення води з різними типами забруднень / Фалик Т.С., Шевчук Л.І., Никулишин І.Є., Максимів Н.Л. // П'ята відкрита наукова конференція професорсько-викладацького складу інституту прикладної математики та фундаментальних наук, Національний університет “Львівська політехніка”, 5-6 жовтня 2006 р: збірник тез доп. - Львів, 2006. – С. 112.

2. Максимів Н.Л. Кавітаційне очищення води від хімічних та біологічних забруднень в атмосфері аргону / Максимів Н.Л., Старчевський В.Л., Коваль І.З., Фалик Т.С // Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених НТУУ “КПІ”, ХТФ, 26-28 квітня: збірка тез доповідей. – Київ, 2007. – С. 180.

3. Максимів Н.Л. Особливості впливу аргону на процес очищення води від хімічних і біологічних забруднень в умовах акустичної кавітації / Максимів Н.Л., Старчевський В.Л., Коваль І.З. Фалик Т.С // Одинадцята наукова конференція Тернопільського державного технічного університету імені Івана Пулюя, 16-17 травня: збірник тез доп. – Тернопіль 2007. – С. 174.

4. Максимів Н.Л. Інтенсифікація процесів очищення води від хімічних та біологічних забруднень в умовах акустичної кавітації / Максимів Н.Л., Старчевський В.Л., Коваль І.З., Фалик Т.С. // Львівські хімічні читання – 2007: XII наукова конференція, 30 травня – 1 червня 2007 р.: тези доп. - Львів, 2007. – С. У57.

5. Starchevskyy V. Application of ultrasound for the sewage treatment of pharmaceutical enterprises / V.Starchevskyy, T.Falyk, I.Nykulyshyn, L.Shevchuk. // 11th meeting of the European Society of Sonochemistry, 01-05 june, 2008. – Le Grand-Motte, France.- 2008. – P.169.
6. Л.Шевчук. Віброкавітаційне очищення води від органічних та біологічних забруднень / Л.Шевчук, І.Коваль, Т.Фалик // II Міжнародна конференція «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин «АРСТОС 2» 5-7 листопада 2015 р: збірник тез доп. - Львів, 2015. – С. 93.
7. І Коваль. Вплив тривалості кавітаційного процесу на загибель спорогенних бактерій / І.Коваль, Л.Шевчук, Т.Фалик // II Міжнародна конференція «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин «АРСТОС 2» 5-7 листопада 2015 р: збірник тез доп. - Львів, 2015. – С. 95.

Які додатково відображають наукові результати дисертації:

1. Пат. України №108205. Вібраційний електронасос-кавітатор / Фалик Т.С., Шевчук Л.І., Старчевський В.Л., Строган О.І., Афтаназів І.С. // Заявл.21. 12. 2015, опубл. 11.07.2016, бюл.№13.
2. Пат. України №126760. Спосіб віброрезонансного кавітаційного знезараження стічної води пивоваріння від дріжджів *Saccharomyces*. / Фалик Т.С., Шевчук Л.І., Старчевський В.Л., Афтаназів І.С. // Заявл.04.12.2017, опубл. 10.07.2018, бюл.№13.

Falyk T.S. Ecological problems of craft breweries and methods of its solving.
Qualification scientific work manuscript

Dissertation work for achieving of scientific grade of candidate of technical sciences [PhD] in speciality 21.06.01 «ecological safety». – Lviv polytechnic national university, Ministry of education and science of Ukraine, Lviv, 2018.

Defend of dissertation work will be held at meeting of specialized scientific council К 35.052.22. of Lviv polytechnic national university of Ministry of education and science of Ukraine.

Dissertation is solving relevant scientific-practical task: increase of the level of ecological safety of hydrosphere by cavitation purification of craft breweries waste waters.

Through analysis of craft beer manufacturing stages was made an identification of sources of ecological threat in the zones of influence of craft breweries. It was established that main source of ecological threat are yeast waste waters, that are produced in quantities 150 kg from 1 t of manufactured beer. This waste waters create the biggest ecological threat in the zone of manufacturing of the craft beer and dissertation research is aimed on minimization of this threat.

The evaluation of the level of the ecological threat of environmental pollution in the zone of manufacturing of craft beer was conducted and based on this evaluation it was established that the most perspective is two-staged technology of purification of the waste waters (1 stage – mash filtration; 2 stage – cavitation treatment). In cases of use of different cavitation field creation techniques, the following yeast purification levels are reached: for ultrasound – 90%, for vibroresonance treatment – 80%, for cavitation pump – 60%. Dependencies of the ecological threat levels as a result of influence on hydro-sphere of craft brewing waste waters for different purification techniques and amounts of yeasts in waste waters on different purification stages are build.

It is shown that mash filtration of highly concentrated yeast waste waters allows to decrease biological pollution in almost 200 times, while organic pollution decreases on 60%.

It was experimentally proven that in nitrogen environment at cavitation purification of waste waters with different starting parameters was reached higher level of purification (62%-77%) in comparison with oxygen environment (43%-67%) and mixture of mentioned gases (39%-63%), without dependence from starting amounts of organic compounds and was determined a relative row of efficiency of gases (nitrogen, oxygen, air) at cavitation conditions for *Saccharomyces cerevisiae* yeast disinfection and destruction of organic compounds.

It was determined that simultaneous impact of gas bubbling in cavitation field is 25-50% more effective than impact of individual ultrasound and 19-23% than

impact of individual gas bubbling, and this proves existing of synergic impact of simultaneous use of gas bubbling and ultrasound on destruction of organic impurities in solution

Long-term impact of air on previously purified in cavitation conditions waste water from brewery was researched and levels of destruction of organic compounds – 87,09% and water disinfection – 88,23% were calculated.

Method of cavitation purification of the brewery waste waters is proposed and for its implementation electrical pump-cavitator of resonance action, main advantages of which is high productivity, possibility of processing large amounts of waste waters in constant flow and long service term, is created. Optimization of vibration electrical pump-cavitator work in dependence from frequency of fluctuations of cavitation decks is conducted for determination of the resonance frequencies and minimal energy consumption

It is shown that technology of cavitation purification of waste waters can be applied in alcohol manufacturing – in the presence of nitrogen under cavitation treatment is achieved 90% destruction of organic pollutants.

Technological scheme of craft breweries waste waters purification from chemical and biological pollutants is proposed. This scheme includes cavitation treatment of waste waters in improved working chamber, that doesn't contain flat decks with holes, that can be blocked by products of yeast decomposition, but shifting of cavitation zone above decks, that allows to intensify formed cavitation field and productivity of waste waters treatment.

Key words: ecological safety, craft brewery, yeast-containing waste waters, cavitation, electromagnet pump-cavitator, technology of waste waters purification.

LIST OF PUBLICATIONS

Scientific works, in which the main scientific results of the dissertation are published:

1. Predzumirska L.M. Efertyvnist kavitatsinoho ochytschennia vody v zaleznosti vid pryrody barbotovanoho hazu / Predzumirska L.M., Falyk T.S., Shevchuk

- L.I., Nykulyshyn I.E., Chaikivskiy T.V. // Visnyk KrNU– Kremenichuk.– №2 . - 2016 (97). – P.102-109.
2. Shevchuk L. Vibrocavitation decontamination of brewing yeast containing wastewater / L. Shevchuk, I. Aftanaziv, T. Falyk, // CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY. – 2017. – Vol.11. No 4. – P.475-479.
 3. L.I.Shevchuk. Kavitatsine znezarahzennia stokiv pyvovarnoho vyrobnytztva u prysutnosti haziv riznoi pryrody / L.I.Shevchuk, I.E.Nykulyshyn I.E. T.S. Falyk // Naukovyi viosnyk NLTU Ukrainy. - Vyp. 26.1. – 2016. – P. 185 – 189.
 4. Shevchuk L.I. Doslidzhennia efektyvnosti kavitatsinoho ochyshchennia stichnykh vod spyrtzavodu vid orhanichnykh zabrudnen v prysutnosti riznykh haziv / Shevchuk L.I., Falyk T.S., Nykulyshyn I.E., Melnyk S.R. // Schidno-Evropeiskiy zhurnal peredovykh technolohii – №3/10 (87) - 2017 – P.56-62.
 5. Maksymiv N.L. Osoblyvosti okysniuvalnykh protsesiv pidchas kavitatsinoho ochyshchennia vody vid chimichnykh i biolohichnykh zabrudnen / Maksymiv N.L., Falyk T.S., Starchevskyy V.L., Koval I.Z. // Visnyk NU “Lvivska politechnika” Chimia, technolohia rehovyn ta ich zastosuvannia. – 2007. - №590. - P.270-274
 6. Falyk T.S. Vibrokavitator dlia znezarahzennia vody vidkrytykh vodoim / Falyk T.S., Shevchuk L.I., Strogan O.I., Koval I.Z. // Naukovyi visnyk NTLU Ukrainy. Rozdil “Ekolohia dovkillia” . – Lviv.-RVVNTLU Ukrainy. – Vypusk 26.4. – 2016. - P.170-178.
 7. Vashkurak U.Y. Vykorystannia kavitatsinykh technolohii dlia ochyshchennia stichnykh vod pyvovarni /Falyk T.S., Vashkurak U.Y., Shevchuk L.I., Koval I.Z. // Visnyk NU “Lvivska politechnika” Chimia, technolohia rehovyn ta ich zastosuvannia”.– № 868. – 2017. –P.267-273.

Scientific works, which additionally reflect the scientific results of the dissertation:

8. Falyk T.S. Zastosuvannia ultrazvuku dlia ochyshchennia vody z riznymy typamy zabrudnen / Falyk T.S., Shevchuk L.I., Nykulyshyn I.E., Maksymiv N.L. //

- Yvidkryta naukova konferentsia profesorsko-vykladatskoho skladu Instytutu prykladnoi matematyky ta fundamentaknykh nayk.NU "Lvivska politechnika".- Lviv.- 2006.- P.112.
9. Maksymiv N.L. Kavitatsine ochychshennia vody vid chimichnykh ta biolohichnykh zabrudnen v atmosferi argonu / Maksymiv N.L., Starchevskyy V.L., Koval I.Z. Falyk T,S. // Vseukrainska naukovopraktychna konferentsia studentiv, aspirantiv ta molodykh vchenykh NTUU "KPI". – Kyiv.- 2007.–P. 180.
 10. Maksymiv N.L. Osoblyvosti vplyvu argonu na protses ochychshennia vody vid chimichnykh ta biolohichnykh zabrudnen v umovah akustychnoi kavitatsii / Maksymiv N.L., Starchevskyy V.L., Koval I.Z. Falyk T,S. // 11 naukova konferentsia Ternopilskoho derzhavnoho universytetu im. Ivana Puliuia .- Ternopil.- 2007.- P.174.
 11. Maksymiv N.L. Intensyfikatsia protsesiv ochychshennia vody vid chimichnykh ta biolohichnykh zabrudnen v umovah akustychnoi kavitatsii/ Maksymiv N.L., Starchevskyy V.L., Koval I.Z. Falyk T,S. // Lvivski chimichni chytannia 2007.- Lviv.- 2—7.- P. 57.
 12. V,Starchevskyy. Application of ultrasound for the sewage treatment of pharmaceutical enterprises / V,Starchevskyy, I.Nykulyshyn, L.Shevchuk. T.Falyk // 11th meeting of the European society of sonochemistry, 01-05 june, 2008. – Le Grand-Motte, Frsnce.- 2008. – P.169.
 13. L.Shevchuk. Vibrokavitatsine ochshennia vody vid orhanichnykh i biolohichnykh zabrudnen /L.Shevchuk, I.Koval, T.Falyk // II Miznarodna konferentsia "Aktualni problem chimii ta technologii orhanichnykh rehovyn " «APCTOS 2» 5-7 lystopada.- 2015 . - Lviv, 2015. – P. 93.
 14. I.Koval. Vplyv tryvalosti kavitatsinoho protsesu na zahybel sporohennykh bakterii / I.Koval, L.Shevchuk, T.Falyk // II Miznarodna konferentsia "Aktualni problem chimii ta technologii orhanichnykh rehovyn " «APCTOS 2» 5-7 lystopada.- 2015 . - Lviv, 2015. – P. 95.

Scientific works, which additionally reflect the scientific results of the dissertation:

15. Patent Ukrainy na korysnu model №108205. Vibratsynyi elektronasos-kavitator /Falyk T.S., Shevchuk L.I., Starchevskyy V.L., Strogan O.I., Aftanaziv I.S. // Zaiavl.21.12.2015, opubl. 11.07.2016, bul.№13.
16. Patent Ukrainy na korysnu model №126760 . Sposib vibrore-sonanasnoho kavitatsinoho znezarazhennia stichnoi vody pyvovarinnia vid drizhdzhiv Saccharomyces / Falyk T.S., Shevchuk L.I., Starchevskyy V.L., Aftanaziv I.S. // Zaiavl.04.12.2017, opubl. 10.07.2018, bul.№13.

ЗМІСТ

	стор.
ВСТУП.....	16
1. РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ТА ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ПІВОВАРІННЯ В УКРАЇНІ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).....	21
1.1. Методи та способи покращення екологічного стану харчових виробництв.....	21
1.2. Застосування кавітації для активації та дезактивації дріжджових лізатів.....	25
1.3. Вплив параметрів процесу на ефективність окиснення органічних сполук у воді.....	27
1.3.1. Вплив температури.....	27
1.3.2. Вплив тиску.....	27
1.3.3. Вплив УЗ на мікроорганізми у водному середовищі	27
1.4. Методи створення кавітаційних апаратів	30
1.5. Цілі та завдання досліджень	35
2. РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТУ ДОСЛІДЖЕНЬ. МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ	37
2.1. Вихідні речовини	37
2.2. Приготування поживних середовищ	39
2.3. Визначення концентрації органічних речовин (ХСК)	40
2.4. Визначення загальної кількості мікроорганізмів (мікробне число МЧ)	41
2.5. Схема реактора	42
2.6. Схеми експериментальних установок	45
2.7. Висновки до 2 розділу	47
3. РОЗДІЛ 3 ОЦІНКА СТУПЕНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ В ЗОНІ ВПЛИВУ КРАФТОВОГО ПІВОВАРІННЯ	48
3.1. Особливості негативного впливу стоків крафтового пивоваріння на довкілля та можливі наслідки цього впливу	48

3.2. Ідентифікація джерел екологічної небезпеки в зоні впливу крафтового пивоваріння	53
3.3. Аналіз динаміки розвитку крафтового виробництва пива в Україні	54
3.4. Оцінка екологічної небезпеки в зоні впливу крафтового пивоваріння та перспективні шляхи мінімізації цієї екологічної небезпеки	56
3.5. Висновки і узагальнення до 3 розділу	58
4. РОЗДІЛ 4. ЗАКОНОМІРНОСТІ ТА ОСОБЛИВОСТІ ОЧИЩЕННЯ СТОКІВ ПИВОВАРЕНЬ ВІД ОРГАНІЧНИХ ТА БІОЛОГІЧНИХ ЗАБРУДНЕНЬ В УМОВАХ КАВІТАЦІЇ	60
4.1. Фільтрація висококонцентрованих стоків від дріжджів	60
4.2. Дослідження закономірностей кавітаційного очищення дріжджових стоків	62
4.3. Дослідження впливу природи барботованого газу на процес очищення промислових стічних вод.	63
4.4. Дослідження динаміки зміни вмісту органічних та біологічних забруднень стічних вод «Пивоварні «Кумпель» після кавітаційної обробки	73
4.5. Дослідження кінетики процесу очищення стічної води «Пивоварні «Кумпель»	81
4.6. Висновки та узагальнення до 4 розділу	85
5. РОЗДІЛ 5. УСТАТКУВАННЯ ДЛЯ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ПИВОВАРІННЯ ТА ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ПРОЦЕСУ	87
5.1. Опис конструкції вібраційного насоса-кавітатора	87
5.2. Визначення оптимальних режимів роботи кавітатора	94
5.3. Технологічна схема очищення дріжджових стоків пивоварні	96
5.4. Узагальнення та висновки до 5 розділу	97

РОЗДІЛ 6. ПОШУК ШЛЯХІВ РОЗШИРЕННЯ	
РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ	99
6.1. Дослідження впливу природи газу на кавітаційне очищення стічних вод спиртзаводу	99
6.2. Дослідження впливу температури на процес руйнування домішок органічних сполук	110
6.3. Узагальнення та висновки до 6 розділу	120
ВИСНОВКИ	122
Список використаних джерел	124
ДОДАТКИ	139

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

БСК	Біохімічне споживання кисню
ВКС	Висококонцентровані стоки дріжджів
НКС	Низькоконцентровані стоки дріжджів
УЗ	Ультразвук
УЗК	Ультразвукова кавітація
ПАР	Поверхнево активні речовини
МО	Мікроорганізми
СВ	Стічні води
КУО	Колонієутворюючі одиниці
ХПК	Хімічна потреба в кисні
ХСК	Хімічне споживання кисню
МЧ	Мікробне число
С	Концентрація
С ₀	Початкова концентрація

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. За останнє десятиліття на Україні набуло значного розширення будівництво малих (крафтових) пивоварень, які практично побудовані в кожному обласному центрі чи малих містах. На різних стадіях виробництва пива утворюється велика кількість вторинних продуктів, до яких належать відходи солоду (дробина, післяспиртова барда) та стоки дріжджів (стічні води із підвищеним вмістом дріжджів)

Дробина може використовуватися як сировина для подальшого отримання корисних продуктів або корму для тварин, проте залишки дріжджів так і не знайшли жодного застосування.

Вміст протеїну та біологічно активних речовин надає барді кормової цінності, в зв'язку з чим одним з способів утилізації після спиртової барди у вітчизняній практиці є її реалізація в якості кормової добавки. Однак барда не підлягає тривалому зберіганню (через гнильні процеси), має місце також сезонність попиту на барду. Крім цього, перетравність сирого протеїну барди низька і становить близько 52%. Цей показник може бути збільшений до 85-89% збагаченням барди білком в результаті аеробного культивування на барді дріжджів роду *Candida*. При цьому різко зростає кормова цінність барди, з'являється можливість отримання повноцінної кормової білково-вітамінної добавки. Тому одним із першочергових завдань в галузі пивоваріння є розробка технології утилізації вторинних матеріальних ресурсів, що утворюються в процесі виробництва, а також різноманітні методи очищення стоків від дріжджів. Існуючі технології біологічного очищення пов'язані із високими енергозатратами. Додаткові витрати також пов'язані з утилізацією утвореної надлишкової біомаси, яка спричиняє забивання фільтрів очисних установок.

Особливо актуальним є забезпечення екологічної безпеки пивоварного виробництва малих підприємств шляхом попередження забруднення стічних вод залишковими пивними дріжджами. Хоча доля малих (крафтових) пивоварень складає менше 3% в структурі українських виробників пива, саме вони в силу своїх технологічних можливостей стають найбільшими

забруднювачами гідросфери, оскільки будівництво очисних споруд для них фінансово ускладнене, а в більшості випадків технічно неможливе.

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами.

Тема дисертаційної роботи відповідає науковому напрямку досліджень кафедр загальної хімії та технології органічних продуктів 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” (№ держреєстрації 0110U004691) «Удосконалення технологій продуктів бродіння» (№ держ. реєстрації 0117U004474).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є мінімізація рівня екологічної небезпеки крафтових пивоварних виробництв шляхом реалізації кавітаційного очищення стоків від дріжджів та органічних забруднень на основі дослідження закономірностей та особливостей процесу загибелі МО за умов спільної дії кавітації та газового середовища.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- проаналізувати стан пивоварної галузі та провести оцінку ступеня екологічної небезпеки від забруднення довкілля в зоні впливу крафтового пивоваріння;
- розробити ефективний метод зменшення рівня дріжджових забруднень у стічних водах крафтових пивоварень;
- дослідити процес загибелі монокультур дріжджів (*Sacharomyces*) та органічних сполук при барботуванні газів за умов кавітації та встановити оптимальні умови обробки;
- розробити концептуальні засади застосування кавітації для створення технологічних процесів очищення стічних вод пивоваріння від органічних та біологічних забруднень;
- розробити енергоощадний пристрій для збурення кавітації та встановити оптимальні умови його роботи;

– дослідити можливості застосування отриманих результатів на інші об'єкти харчової галузі.

Об'єкт дослідження – стан екологічної безпеки в зоні впливу крафтового пивоваріння.

Предмет дослідження – кавітаційні процеси очищення стічних вод крафтового пивоваріння.

Методи досліджень включають в себе розроблені методики експериментальних досліджень, мікробіологічний аналіз кількісного (біологічне споживання кисню (БСК) та якісного складу дріжджів, мікроскопування зразків культур дріжджів, фотозйомка, визначення рН, хімічний аналіз загального вмісту органічних забруднень (ХСК).

Наукова новизна одержаних результатів. З метою підвищення рівня екологічної безпеки в зоні впливу крафтового пивоваріння дисертантом отримані такі найбільш важливі наукові результати:

1. *вперше* проведена оцінка ступеня екологічної небезпеки від забруднення довкілля в зоні впливу крафтового пивоваріння, що дозволило обґрунтовано вибрати стратегію очищення стоків з ціллю мінімізації екологічної небезпеки гідросфери;
2. *вперше* експериментально визначено вплив аерації стоків крафтового пивоваріння повітрям та азотом на кількість клітин мікроорганізмів та концентрацію окиснювальних органічних речовин у водному середовищі, що дало змогу вибрати найефективніше газове середовище;
3. *вперше* встановлено, що для опису процесу окиснення органічних речовин та руйнування клітин дріжджів у стоках крафтового пивоваріння за їх невисокій концентрації під дією кавітації в присутності азоту можна застосувати рівняння реакції першого порядку, а у випадку високих концентрацій – рівняння реакції другого порядку, що є вихідними даними для проектування обладнання;
4. *вперше* показано, що зниження біологічного забруднення стічної води пивоваріння від дріжджів можна досягнути фільтруванням

висококонцентрованих дріжджових стоків через шар дробини - твердих відходів пивоваріння, що дає змогу знизити БСК на декілька порядків;

5. *отримали подальший розвиток* дослідження кавітаційного очищення стічних вод в кавітаційному полі.

Практичне значення одержаних результатів. Аналіз даних експериментальних досліджень дав змогу розробити та запропонувати для впровадження ефективну технологію очищення стічних вод крафтового пивоваріння в кавітаційному полі. Розроблена конструкція ефективного енергоощадного вібраційного електронасоса-кавітатора, захищеного патентом України на корисну модель. Запропонована технологія зниження екологічного навантаження на гідросферу стічних вод крафтових пивоварень, на яку отримано патент України на корисну модель. За результатами роботи продано 2 ліцензії на ТЗОВ «Крафтове пиво» (с.Кваси Закарпатської обл.). Результати роботи апробовані на ТЗОВ «Пивоварня «Кумпель». Наукові та практичні результати дисертаційної роботи використані у лекційних курсах та практичних роботах з дисципліни «Очищення стічних вод» Національного університету «Львівська політехніка» для студентів спеціальності 101 «Екологія».

Особистий внесок здобувача. Здобувачем особисто опрацьовано літературні джерела за темою дисертаційної роботи, проведено лабораторні та натурні експериментальні дослідження, систематизовано й узагальнено експериментальний матеріал, сформульовано науково обґрунтовані висновки, підготовлені патенти на корисну модель України. Постановка задач, розроблення методик дослідження процесів очищення стоків, обговорення поставлених задач проводились та виконувались під керівництвом д.т.н., проф. Лілії Шевчук, конструкція електронасоса-кавітатора продиалась спільно з проф. Афтаназівим І.С.

Апробація результатів дисертації.

Основні положення дисертації представлялись, обговорювались та опубліковані в матеріалах міжнародних і вітчизняних конференцій та симпозіумів: XII науковій конференції «Львівські хімічні читання» (м.Львів, 2007); V відкритій науковій конференції професорсько-викладацького складу

ІМФН (м.Львів, 2006); II Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Київ, 2007р.); XI науковій конференції Тернопільського державного технічного університету ім.Івана Пулюя (м.Тернопіль, 2007). 11th Meeting of the European Society of Sonochemistry (France, La Grande-Motte , 2008), II Міжнародній конференції «Актуальні проблеми хімії і технології органічних речовин «АРСТОС-2», (м.Львів, 2015).

Публікації.

Основний зміст роботи викладений у 14 наукових публікаціях, в тому числі 7 статей (з них 2– у фахових виданнях України, 5 – статті, що включені до міжнародних наукометричних баз даних) , 2 патентах України на корисну модель та 7 тез доповідей вітчизняних та міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 138 сторінках машинописного тексту, ілюстровано 55 рисунками, текст містить 6 таблиць, у бібліографії наведено 126 літературних джерел, дисертація містить 6 додатків.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ТА ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ПИВОВАРІННЯ В УКРАЇНІ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1.Методи та способи покращення екологічного стану харчової промисловості

Перед харчовою промисловістю України постає завдання щодо раціональної утилізації відходів і побічних продуктів. До них належить після-спиртова барда (барда), вуглекислота, відпрацьовані дріжджі, ефіроальдегідна фракція та сивушні масла. Утилізація зернової барди, зважаючи на її значні обсяги та перебіг процесу загнивання протягом доби, є актуальним завданням, яке необхідно вирішувати при виробництві спирту [2]. Барда містить різноманітні органічні сполуки: протеїни, жири, клітковину і безазотисті речовини, незброджений цукор і крохмаль, які можуть складати до 40 % сухої речовини від вихідної сировини [3, 4]. Наявність вітамінів та великий вміст білкових речовин в барді роблять її найціннішою складовою частиною кормового раціону великої рогатої худоби. У весняно-літній період спиртові заводи вимушено знижують продуктивність, або працюють зі скиданням барди у накопичувальні ставки чи поля фільтрації, тим самим створюють потенційну загрозу забруднення річок, водойм, і також довкілля. Тому в цей час, проблеми з утилізацією барди є особливо актуальні, коли знижується її споживання тваринницькими комплексами.

Існує кілька способів утилізації барди. Технологія перероблення барди на біогаз базується на анаеробному бродінні з перевагою у відносно низьких експлуатаційних витратах. Проте необхідні значні земельні ділянки для встановлення метантенків, і основним недоліком є тривалий період виходу на робочий режим, який може сягати півроку [4, 5]. Для утилізації барди застосовують схему з використанням апаратів холодного випаровування. Дане обладнання дає змогу істотно знизити енергетичні затрати на розділення рідкої частини барди на кормовий концентрат, воду і вуглекислий газ. Існують схеми виробництва кормових дріжджів з барди, згідно з якою дріжджові клітини,

використовуючи полісахариди та азотовмісні неорганічні сполуки, синтезують білок, вітаміни та інші речовини [5].

Зважаючи на те, що до складу барди входять органічні сполуки різної природи і які належать до різних класів органічних речовин, у світовій практиці найефективнішим методом її утилізації вважається висушування, який дає змогу підвищити ефективність спиртового виробництва, а також знизити негативний вплив відходів спиртозаводів на навколишнє середовище [6].

Є два способи отримання сухої барди. Перший спосіб базується на випарюванні води з барди, проте є енергозатратним [7]. Другий спосіб отримання сухої барди полягає в її попередньому фільтруванні чи центрифугуванні та сушінні отриманого продукту. Для висушування барди можна використовувати барабанні сушарки, сушарки киплячого шару, чи розпилюючі сушарки. Процес сушіння барди (до вологості 10 %) супроводжується значними енергозатратами, налипанням матеріалу в камерах, забиванням розпилювального механізму в сушарках розпилювального типу. Однак такий спосіб утилізації барди потребує створення та вдосконалення новітньої сушильної техніки, що забезпечуватиме отримання продукту заданої якості та економне енергоспоживання [8].

Сушіння дріжджів можна розділити на три періоди: 1 – інтенсивне випарювання позаклітинної вологи до залишкової вологості близько 50 – 55 %; 2 – видалення позаклітинної вологи, що залишилась і внутрішньоклітинної вільної, (залишкова вологість зменшується до 16 %); 3 – випарювання внутрішньоклітинної вільної вологи, що залишилась (залишкова вологість дріжджів 7 – 8 %). При сушінні рекомендується підтримувати температуру біомаси дріжджів у межах 32 – 38 °С, а температуру сушильного агента на початковому етапі 75 – 80 °С і кінцевому 35 – 38 °С. Це пов'язано із процесом денатурації білків і загибеллю самих дріжджових клітин [9].

Головна мета сушіння в харчовій промисловості - це збереження висушеного продукту. Зниження вологовмісту запобігає або значно гальмує перебіг мікробних і ферментативних реакцій. Проте сушіння негативно впливає на хімічний склад продукту, матеріальні і харчові цінності харчових продуктів.

Удосконалення технології сушіння передбачає: підвищення техніко-економічних показників (зниження споживання енергії, збільшення продуктивності процесу, зменшення розмірів устаткування, полегшення керування процесом);

- врахування екологічних аспектів (мінімізація споживання енергії, зменшення шкідливих викидів у атмосферу, підвищення безпеки виробництва);
- поліпшення якості продукту (однорідність сушіння, мінімізація хімічних змін продукту, збереження харчової цінності).

Сушіння є одним із найбільш складних процесів оброблення продуктів і найменш досліджених з огляду на труднощі створення математичної моделі одночасного перенесення теплових потоків, сухих речовин, вологи. Зростаючий інтерес до сушіння останнім часом спостерігається у країнах, що розвиваються на фоні відносно стабільного на інших [1].

Ще одним методом переробки барди є аеробне культивування на барді дріжджів роду *Candida*.

Цей метод мікробіологічної переробки барди застосовується в кількох заводах та в дослідно-промислових масштабах на Бердичівському РУП «Гідролізний завод». Промислова реалізація технології на серійному вітчизняному обладнанні показала її недоліки: великі витрати енергії на аерацію барди і на подальше зневоднення дріжджової біомаси при невисокому виході продукту. Практично реалізація продукту дозволяє тільки покрити витрати на його виробництво. В даний час на підприємствах галузі барда найчастіше є обтяжливим відходом, що створює загрозу екологічній обстановці навколо підприємства. Незважаючи на те, що накопичено чималий світовий досвід переробки барди, головною перешкодою для реалізації наявних технологій є великі енергетичні витрати на виробництво сухих продуктів у зв'язку з високою вологістю барди.

В світовій практиці і запропоновані технології базуються на чотирьох принципово різних методах:

- отримання сухої барди;
- аеробна мікробіологічна переробка рідкої фази барди з отриманням кормового продукту;

- анаеробна переробка барди з отриманням біогазу;
- комбіновані схеми, що включають механічне розділення барди, мікробіологічну переробку фугата і очищення відпрацьованої культуральної рідини.

Технологія сухої барди широко використовується в світовій практиці (особливо в США) на підприємствах з виробництва паливного біоетанолу [10].

Зважені речовини барди відокремлюються центрифугуванням. Фугат частково використовується в основному виробництві, а більша частина його відпарюється в трьох- або чотирикорпусній випарній установці до концентрації сухих речовин 30-35%. Концентрат змішується з кеком і частиною сухого продукту (вологість суміші близько 50%) і висушується в сушарці барабанного типу. Технологія вимагає значних енергетичних витрат на зневоднення барди, частка перетравного протеїну в продукті невисока. Конденсат випарної установки має високий рівень забрудненості і вимагає окремої очистки, що не закладено в технології.

У США практично весь обсяг барди, одержуваної на заводах з виробництва харчового спирту і паливного етанолу, переробляється в кормові добавки. У 2007 р в США вироблено близько 12 млн. т продуктів переробки післяспиртової барди, з яких приблизно 10% експортовані у в різні країни світу. Розроблена в Швеції технологія паливного біоетанолу, яку пропонує компанія «Грінфілд» (Ірландія) [11, 12], передбачає відділення дріжджів з бражки і повернення їх в бродильний апарат. Отримана за цією технологією барда містить близько 30% сухих речовин і направляється на сушку без попереднього концентрування. Висока концентрація дріжджів в ферментаційному середовищі забезпечує підвищений вміст протеїну в висушеному концентраті барди в порівнянні з кормовим продуктом, отриманим за традиційною технологією, зменшується обсяг виробничих стоків.

Аеробна мікробіологічна переробка барди відрізняється від попередньої тим, що рідка частина барди (фугат) використовується в якості поживного середовища для аеробного культивування дріжджів - продуцентів білка [11].

Як продуценти білків використовують дріжджі *Candida*, *Trichosporon*. Технологія непридатна для підприємств невеликої потужності, оскільки потребує великих капіталовкладень та значних експлуатаційних витрат. Низький вміст асимільованого субстрату в барді не дозволяє досягти високої продуктивності процесу культивування продуцентів білка.

Світове виробництво біогазу з різних відходів становить понад 700 млрд. м³ на рік. Біогазові технології широко поширені в Китаї, Індії, США, Канаді та Німеччині

В Євросоюзі лідером у виробництві та використанні біогазу є Німеччина, де експлуатується понад 250 теплоелектростанцій, що працюють на біогазі [12].

Одним із сучасних методів для інтенсифікації існуючих та створення нових технологій для покращення екологічного стану довкілля є застосування акустичної кавітації

1.2. Застосування кавітації для активації та дезактивації дріжджових лізатів

Акустична кавітація є унікальним методом обробки рідинних субстанцій, саме тому вона в даний час широко використовується для диспергування матеріалів, одержання тонких дисперсій в рідких середовищах. В багатьох випадках ультразвукова обробка дисперсії є єдиним методом, який дозволяє отримувати стабільні дисперсії як органічних, так і неорганічних матеріалів у воді та інших розчинниках. Це пов'язано з високою концентрацією енергії в кавітаційних зонах [14].

Енергія кавітаційних бульбашок настільки висока, що в присутності кисню утворюються пероксирадикали, які ініціюють радикальні реакції окиснення органічних сполук. Саме тому обробка ультразвуком (УЗ) застосовується для інтенсифікації хімічних процесів [15].

Подібно до всіх звукових енергій, УЗ розповсюджується хвилями через середовище [16]. Тиск всередині кавітаційної бульбашки на час її утворення дуже малий порівняно із статичним тиском [17]. Тому пара рідини та розчинені у ній мікробульбашки газів спрямовуються у центр порожнини. Під час зміни

фази тиску із пониженого до підвищеного діаметр бульбашки різко спадає (стадія стиснення) і вона або заплескується на декілька малих бульбашок або продовжує коливатись в ультразвуковому полі [17]. Цей триває 10^{-11} с, при цьому температура може сягати біля 5000К і локальні тиски в тисячі, а то і сотні тисяч атмосфер. Оскільки об'єм кавітаційної бульбашки є малим відносно об'єму оточуючої рідини, це тепло і тиск швидко розсіюються, залишаючи параметри рідини мало змінними, але при цьому перебігають хімічні процеси.

Акустична кавітація є ефективним інструментом для концентрації енергії [16] і співмірна з енергією радіаційного випромінювання та фотохімічними процесами. Під час УЗ кавітації низька середня густина енергії звукового поля перетворюється у високу густина енергії як всередині, так і поблизу бульбашки, що заплескується. Завдяки такій концентрації енергії в дуже обмежених об'ємах УЗ кавітація може викликати сильні фізичні, хімічні та механічні ефекти, а також і бактерицидну дію [16]. Енергія, що виділяється при заплескуванні бульбашки, не завжди є достатньою для хімічних перетворень, але може зумовити утворення великої густини енергії [18].

Як відомо з літературних джерел [16,18, 19, 20], найкраще процеси випромінювання сонолімінесценції, хімічні реакції перебігають у полярних рідинах, однією з яких є вода. Саме для води ці процеси є найбільш вивченими і можуть бути використаними для практичної реалізації.

Під час заплескування кавітаційної бульбашки відбувається дисоціація молекул води і розчинених в ній газів, речовин з високою пружністю пари, утворення збуджених молекул, вільних радикалів тощо [22]. В зв'язку з цим, що протягом УЗ кавітації вода термічно розкладається з утворенням водневих і гідроксил-радикалів (які в присутності кисню перетворюються в гідропероксидні радикали), після її заплескування вони переходять в розчин і реагують як між собою, так і з речовинами, розчиненими у воді [22, 24-28]:

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

1.3.1. Вплив температури. Вплив температури для ультразвукових хімічних реакцій має як позитивний, так і негативний наслідок [25, 29]. Із збільшенням температури швидкість звукохімічних реакцій зростає повільніше, ніж швидкість термічних. Це пов'язано з тим, що при збільшенні температури зростає швидкість випаровування рідини, що полегшує утворення і зростання бульбашок. Однак внаслідок різкого збільшення діаметру бульбашок утруднюється стадія їх заплескування, що знижує ефективність кавітації [25]. Встановлене раніше зменшення швидкості звукохімічної реакції окиснення альдегідів, циклогексану, домішок органічних речовин у воді [25, 29] порівняно із швидкістю термічної реакції з зростанням температури підтверджує, що для опису залежності швидкості звукохімічної реакції в умовах кавітації від температури не можна застосовувати рівняння Арреніуса. Цей факт пояснюється більше фізичними властивостями рідини (в'язкістю, температурою кипіння, густиною, наявністю домішок органічного та неорганічного походження тощо) та умовами перебігу реакції (хімічна природа газу, його парціальний тиск) [25].

1.3.2. Вплив тиску. Для більшості звукохімічних реакцій зміна тиску кисню в системі протилежна впливу температури [25]. Зростання тиску з однієї сторони хоча і збільшує ефективність заплескування кавітаційних бульбашок, але з іншого боку, утруднює стадію їх утворення. Навпаки, підвищення тиску полегшує виникнення кавітації, але зменшує її ефективність. Саме тому залежність швидкості звукохімічних реакцій від тиску має максимум, положення якого визначається температурою та фізико-хімічними параметрами середовища (в'язкістю, температурою кипіння, густиною, наявністю домішок органічного та неорганічного походження тощо) [25].

1.3.3. Вплив УЗ на мікроорганізми у водному середовищі. Результати багатьох досліджень свідчать про ефективність застосування УЗ для активації [30] та дезактивації дріжджових лізатів [31]. На сьогоднішній день не існує єдиної теорії, яка б пояснювала вплив кавітації на бактеріальні дисперсії [32]. З

одного боку, під дією фізичних, механічних і хімічних процесів, які є результатом кавітації, відбувається руйнування бактерій у воді [25,32], з іншого боку, під впливом ультразвуку відбувається прискорення розвитку культури бактерій [30]. Такі суперечливі літературні дані викликають необхідність подальшого дослідження процесів, які відбуваються під час кавітаційної обробки води, яка містить бактеріальні забруднення. Більшість робіт пояснюють бактерицидну дію кавітації механічним руйнуванням бактерій [34-37]. Відомо, що висока енергія одного УЗ пошкоджує чи руйнує стінки клітин бактерій, що закінчується деструкцією життєдіяльності клітин. Однак, при кавітації у морських хвилях під час штормів та ураганів вченими [35-37] не зафіксовано масового знезараження води від бактерій.

Підсумовуючи наведені матеріали, можна відзначити, що застосування акустичної кавітації є ефективним методом для інтенсифікації окиснення органічних речовин, особливо при їх низьких концентраціях у воді. Швидкість процесів деструкції та окиснення органічних сполук залежить від їх природи, інтенсивності ультразвукових коливань і температури, при якій відбувається процес. Найефективнішим є застосування ультразвукових коливань з частотою 22-200 кГц при температурі, близькій до кімнатної, що дозволяє більш як на порядок зменшувати концентрацію основних органічних домішок у воді.

Дія ультразвукових коливань на мікроорганізми детально ще не досліджена, але при достатньо великій тривалості дії ультразвуку на мікроорганізми (МО) вони втрачають здатність до подальшого відтворення і руйнуються.

В роботі [38] експериментально встановлено, що незалежно від родової приналежності досліджених МО, їх початкової концентрації в одиниці об'єму та природи барботованого газу процеси руйнування клітин при спільній дії газу та кавітації можна описати кінетичним рівнянням реакції першого порядку. Також вперше виявлено, що величини ефективних констант швидкості руйнування (k_d) клітин у водному середовищі за умов спільної дії кавітації та газу більш ніж у 10 раз перевищують ефективні константи швидкості їх деструкції за умов дії самих газів. При цьому встановлено синергічний ефект спільної дії УЗ кавітації та барботованих газів в процесах знезараження води,

тобто $k_d (\text{газ/УЗ}) > k_d (\text{газ}) + k_d (\text{УЗ})$. Показано, що величини ефективних констант швидкості руйнування мікроорганізмів, незалежно від їх будови та роду, залежать від природи барботованого газу і не залежать від їх початкової концентрації у водній системі.

На прикладі руйнування бактерій роду *Bacillus* встановлено ряд ефективності застосування як безпосереднього барботування самих лише досліджуваних газів ($\text{CO}_2 > \text{Ar} > \text{O}_2 > \text{He}$), так і їх барботування при УЗ кавітації ($\text{Ar/УЗ} > \text{O}_2/\text{УЗ} > \text{He/УЗ} > \text{CO}_2/\text{УЗ}$). Виявлено залежність ефективних констант швидкості руйнування досліджуваних мікроорганізмів від їх розмірів, що дає можливість поширення та застосування результатів дослідження впливу середовища й на інші різновиди бактерій.

Вперше встановлено і експериментально підтверджено найвищу ефективність руйнівної дії Ar/УЗ -дії на МО, яка не тільки незалежна від морфологічних особливостей клітин, але усуває небезпеку повторного накопичення мікробних клітин впродовж тривалого часу зберігання води (до 40 діб) як за, так і без доступу повітря.

На підставі результатів досліджень закономірностей УЗ руйнування МО у газо-рідинному середовищі автором [38] запропоновано засади для розроблення і впровадження нових перспективних технологій водо підготовки, для яких ступінь руйнування мікроорганізмів складає 98÷99%.

В роботі [31] експериментально встановлено закономірності зміни кількості колоній МО та окремих клітин дріжджів в умовах УЗ кавітації та на основі одержаних експериментальних даних розроблено математичну модель фізико-хімічних процесів в цій системі. Вперше експериментально встановлено залежність впливу аерації середовища киснем та аргоном на кількість клітин дріжджів та концентрацію окислювальних органічних речовин у водному середовищі. На підставі одержаних даних уточнено хімізм процесу окиснення органічних речовин під дією ультразвуку у водних системах. Встановлено закономірності розпаду пероксиду водню, глюкози і їх сумішей в умовах УЗ кавітації. Вперше встановлено, що продукти руйнування МО сповільнюють швидкість деструкції органічних домішок у водному середовищі, в той час як їх

окиснення речовин у воді перебігає швидше, ніж деструкція клітин дріжджів. Експериментально доведено, що кінетичні закономірності та особливості процесу руйнування дріжджових клітин та окиснення продуктів їх деградації в умовах кавітації можна описати рівнянням реакції другого порядку.

Таким чином, застосування акустичної кавітації в процесах дезактивації мікроорганізмів та окиснення домішок у водному середовищі є перспективним напрямом інтенсифікації та створення нових технологічних процесів. Однак для їх практичної реалізації необхідні додаткові експериментальні дані, а також новітні енергоощадні кавітаційні установки.

1.4. Методи створення кавітаційних апаратів

Необхідність пошуку новітніх водоочисних технологій підтверджується низькою ефективністю існуючих очисних споруд. Використання традиційної технології біологічного очищення пов'язано з високими енергозатратами, утворенням великої кількості біомаси, що викликає забивання фільтрів очисних установок і вимагає додаткових капітальних затрат на їх утилізацію. Стічні води підприємств харчової промисловості забруднені хімічними (як органічними, так і неорганічними сполуками), а також мікроорганізмами різної будови та родової приналежності, тому під час їх скидання у водойми у водному середовищі продовжується низка перетворень, що погіршує екологічний стан довкілля.

Однак, на сьогоднішній день експериментальних даних ще недостатньо для створення наукових основ кавітаційного знезараження МО та деструкції органічних речовин в процесах очищення стічних вод пивоваріння та потребує більш детального і поглибленого вивчення.

Кавітація є високоенергетичним методом дії на речовину. Аналіз літературних першоджерел, отримані численними дослідниками, які працюють в області застосування кавітації для інтенсифікації технологічних процесів [33-37] свідчить, що найсуттєвішою перешкодою, яка перешкоджає ефективному впровадженню кавітаційних технологій, є відсутність стандартного промислового

обладнання, придатного для ефективного створення кавітаційного поля для обробки значних об'ємів реакційного середовища. Більше того, навіть наявні зразки дослідного кавітаційного устаткування, створені у різноманітних установах, за своїми параметрами та конструктивною будовою не відповідають тим вимогам, що висуваються у сьогоденні. Наприклад, ультразвукові кавітатори з використанням мангітострикторів [39] енергетично не вигідні, оскільки К.К.Д. у них складає близько 10%, що пов'язано із перетвореннями електричної енергії у магнітну з наступним її перетворенням у механічну. П'єзокерамічні випромінювачі [40] хоча і володіють незаперечними перевагами перед магнітострикційними, потребують використання дороговар-тисних матеріалів. Розроблені гідродинамічні кавітатори [41] хоча і характеризуються відносно невисокими значеннями енергозатрат, у своїй конструкції мають турбіни, які потребують високих швидкостей обертання, що негативно впливає на їх термін роботи. І якщо в реакційному середовищі присутні завислі тверді частки, то щілини ротора будуть стиратися при обертанні.

Ось чому авторами [43-45] було запропоновано новий принцип створення кавітації, що базується на віброрезонанських явищах, розроблено методіку розрахунків та проектування, а також типові конструктивні схеми вібраційних електромагнітних кавітаторів резонансної дії, спроможних забезпечити високі показники продуктивності. Типові основні конструктивні схеми цих віброкавітаторів подано у роботі [46].

В електромагнітних вібраційних кавітаторах збудниками кавітації, тобто твердими тілами, що переміщуються в потоці води, є коливні деки із пронизуючими їх поверхню крізними отворами, при протіканні крізь які із високою швидкістю в оброблюваній рідині формуються розтягуючі напруження високого градієнту. Ці напруження зумовлюють руйнування міжмолекулярних (або водневих) зв'язків в рідині та формування зародків кавітаційних бульбашок, які власне і створюють кавітацію.

Дослідженнями кавітаційних явищ у рідинах встановлено, що разом із відомими ультразвуковим, електромагнітним та гідродинамічним методами збурення кавітації існує і вперше виявлений у Національному університеті "Львівська

політехніка” метод вібраційного резонансного самозбурення [46] стабільного і тривалого в часі кавітаційного процесу в рідинах. Передумовою його появи є періодичний енергетичний вплив на завжди наявні в рідинах зародки кавітації із частотами, які дорівнюють або кратні частотам власних коливань зародків кавітації і амплітудами, що перевершують їхні розміри. Характерною ознакою (особливістю) вібраційного збурення кавітаційних явищ у рідинах є значно нижчий порівняно із відомими, ступінь енергозатрат на стабільне підтримування кавітаційного процесу. Це забезпечується керованим енергетичним впливом на оброблювані рідини в діапазонах частот, що збігаються, наближені чи кратні до резонансу коливних просторових переміщень у рідині зародків кавітації. Завдяки резонансу інтенсивність сформованого кавітаційного поля перевищує інтенсивність кавітаційного поля гідродинамічної кавітації за співрозмірних значень підведеної до рідини питомої (на одиницю об’єму оброблюваної рідини) енергії.

Створені конструкції промислових електромагнітних кавітаторів [46] резонансної дії охоплюють три відмінні за конструктивною схемою та продуктивністю групи (класи, різновиди):

- із поздовжнім електромагнітом приводу для трубопроводів діаметром до 2 дюймів із продуктивністю кавітаційної обробки до $1,0 \text{ м}^3/\text{год}$;
- із двома діаметрально розміщеними електромагнітами приводу для трубопроводів діаметром від 2 до 5 дюймів і продуктивністю кавітаційної обробки до $2,5 \text{ м}^3/\text{год}$;
- із радіально розташованими електромагнітами приводу для трубопроводів перерізом від 5 до 10 дюймів і продуктивністю кавітаційної обробки до $3,0 \text{ м}^3/\text{год}$.

У випадку технологічної потреби більшої продуктивності кавітаційної обробки рідин в межах до $2,5 \text{ м}^3/\text{год}$ доречне використання двотактних електромагнітних вібраційних кавітаторів [46].

Пристрій для магніто-кавітаційної обробки рідин працює так. По завантажувальній трубі на позицію обробки під незначним тиском або самотоком подають оброблювану рідину. Одночасно на обмотки котушок електромагнітів подають змінну напругу. Електромагніти одночасно притягують до

статорів свої якорі із прикріпленими до них деками із отворами, прогинаючи при цьому пружні стрижні стабілізаторів та гнучкі гофри, що формують пружну систему. В перший півперіод змінної напруги живлення котушок електромагнітів якорі, долаючи сили опору пружних систем, притягуються до відповідних статорів, а в другий, при подачі на обмотки 4 котушок змінної напруги протилежного знаку, за дії пружних сил максимально віддаляються від статорів. Прогин та пружність стабілізаторів та гнучких гофр розраховано так, що вони унеможливають співударяння якоря та статора між собою. Почергове протягування якорів до котушок статорів трансформується у напрямлені плоскопаралельні протифазні коливання двох пружно встановлених коливних мас, кожна з яких сформована із деки та якоря. Ці коливання відбуваються із певними розрахунковими амплітудами та частотою, яка дорівнює частоті подачі напруги на котушки двотактного електромагнітного вібробудника, як правило, 50 Гц.

При протифазних плоскопаралельних переміщеннях дек гострі кромки їх отворів невпинно перетинають потік рідини, що неперервно надходить на позицію обробки. За рекомендованої амплітуди коливань дек 2,5–3 мм і частоти 50 Гц максимальна миттєва швидкість, з якою дека перетинає потік рідини, сягає 8–9,5 м/с, швидкість відносних переміщень двох сусідніх дек, що коливаються у протифазі, вдвічі більша, тобто 16–19 м/с. Цього достатньо для збурення загостреними кромками отворів у деках іззавжди наявних у рідині зародків кавітації повітряних кавітаційних каверн.

Незаперечною перевагою низькочастотних вібраційних кавітаторів резонансної дії, поряд із енергоощадністю, є і те, що завдяки їх електромагнітним приводам оброблювані рідини одночасно із кавітаційною піддаються магнітній обробці потужними перемінними магнітними полями, що забезпечує відчутний сумарний синергічний ефект на показниках якості кінцевих продуктів.

Найбільш продуктивними із віброрезонансних кавітаторів є кавітатори із радіальним розташуванням електромагнітів приводу. Їх доречно облаштовувати на трубопроводах із перерізом від 5 до 10 дюймів.

До складу вібраційного електромагнітного кавітатора входять завантажувальна, робоча та відвідна камери, що з'єднані між собою із можливістю відносних переміщень через гнучкі гофри та. На робочій камері закріплено набраний із листового заліза кільцевий якір, а камеру та якір через циліндричні пружні стрижні з'єднано із закріпленими на трубах завантажувальної та відвідної камер реактивними масами. Співвісно якореві через циліндричні пружні стрижні до реактивних мас прикріплено корпус статора, у якому рівномірно по колу розташовано котушки електромагнітів із обмотками. Обмотки шістьох рівномірно розташованих по колу електромагнітів з'єднано так, що вони утворюють три зміщені між собою на 120° двотактні вібробудники. Співвісно розташовані статор із котушками і обмотками та якір з робочою камерою утворюють кільцевий електромагнітний вібробудник, який разом із прикріпленими до реактивної маси пружними стрижнями формують тримасову резонансну коливну систему. Перша з коливних мас – робоча камера із прикріп-леним до неї якорем, друга – статор із котушками та обмотками, третя – реактивна маса із масивними трубами завантажувальної та відвідної камер.

До якоря та статора жорстко прикріплено деки-збурювачі кавітації та із рівномірно розташованими по всій їх площі отворами для протікання оброблюваної рідини. Пари прикріплених до якоря та статора дек розміщено симетрично на вході та виході робочої камери.

Вібраційний електромагнітний пристрій для збурення кавітації в рідинах працює так. По трубі завантажувальної камери в робочу камеру під незначним тиском або самотоком подають оброблювану рідину. Одночасно на обмотки котушок електромагнітів послідовно за або проти годинникової стрілки подають напругу. Електромагніти у цій самій послідовності по чергово притягують до себе якір із наповненою оброблюваною рідиною робочою камерою, прогинаючи при цьому назустріч одні одним пружні циліндричні стрижні. Прогин та пружність циліндричних стрижнів розраховано так, що вони унеможливають співударення якоря та статора між собою. Почергове протягування якоря до поряд розташованих котушок статора трансформується

у напрямлені кругові протифазні коливання двох пружно встановлених коливних мас, а саме якоря із робочою камерою та статора. Ці коливання відбуваються із певними розрахунковими амплітудами та частотою, що дорівнює частоті подачі напруги на котушки кільцевого електромагнітного вібробудника, як правило, 50 Гц.

Оптимальні значення амплітуди та частоти коливань підбирають дослідним шляхом залежно від фізичних параметрів оброблюваних рідин (їхнієї густини, в'язкості, сил поверхневого натягу, температури кипіння, парціального тиску пари) тощо. Особливу увагу при підборі оптимальних параметрів кавітаційної обробки звертають на вибір частоти коливань деконструювачів кавітації, намагаючись підібрати їх максимально близькими до кратності власних частот коливань мікробульбашок газів, що відіграють роль зародків кавітації. Цим забезпечують кавітаційну обробку в так званому резонансному режимі за мінімальних енергетичних втрат.

1.5. Цілі та завдання досліджень

Виходячи із проведеного літературного огляду встановлено, що перспективним методом очищення стоків крафтових пивоварень з ціллю мінімізації екологічної небезпеки у зоні їх впливу є використання для загибелі МО спільної дії кавітації та газового середовища. Проте на сьогоднішній день експериментальних даних недостатньо для створення наукових основ застосування кавітації в процесах очищення стоків від біологічних забруднень. Особливо це стосується природи газового середовища, що потребує більш детального та поглибленого вивчення. Практичне застосування результатів досліджень сприятиме розширенню можливостей та вдосконаленню фізичних технологій знезараження стічних вод та підвищенню екологічної безпеки виробництва пива.

Метою дисертаційної роботи є мінімізація рівня екологічної небезпеки крафтових пивоварних виробництв шляхом реалізації кавітаційного очищення стоків від дріжджів та органічних забруднень на основі дослідження законо-

мірностей та особливостей процесу загибелі МО за умов спільної дії кавітації та газового середовища.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- проаналізувати стан пивоварної галузі та виявити основні джерела екологічної небезпеки навколишньому середовищу;
- розробити ефективний метод зменшення рівня дріжджових забруднень у стічних водах крафтових пивоварень;
- дослідити процес загибелі монокультур дріжджів (*Sacharomyces*) та органічних сполук при барботуванні газів за умов кавітації та встановити оптимальні умови обробки;
- розробити концептуальні засади застосування кавітації для створення технологічних процесів очищення стічних вод пивоваріння від органічних та біологічних забруднень;
- розробити енергоощадний пристрій для збурення кавітації та встановити оптимальні умови його роботи;
- знайти можливості застосування отриманих результатів на інші об'єкти харчової галузі.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТУ ДОСЛІДЖЕНЬ.

МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Вихідні речовини

У роботі вивчено вплив акустичної кавітації на швидкість окиснення органічних речовин (переважно вуглеводів) та руйнування мікроорганізмів (дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* та бактерій) у стічних водах пивоваріння при низьких концентраціях і температурах, близьких до кімнатної.

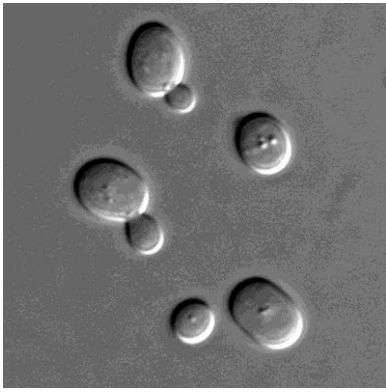
Дріжджі *Saccharomyces* (пивні дріжджі) – найбільш відомий та важливий для людини вид дріжджів. Широко використовуються в пивоварінні та пекарстві. Це клітини овальної форми, 5 - 10 мкм в діаметрі (рис.2.1), їх хімічний склад: вода - 74%, білки - 12,7%, жири - 2,7%, клітковина - 2,1%, мінеральні речовини (кальцій, калій, фосфор, магній, алюміній, сірка, залізо та ін.), вітаміни В₁, В₂.

Бактерії *Micrococcus* – сферичні бактерії, зазвичай білого кольору, інколи можуть мати оранжеве, жовте або червоне забарвлення, непатогенні. Оптимальна температура росту 28 – 38 °С, доволі стійкі до висушування і нагрівання.

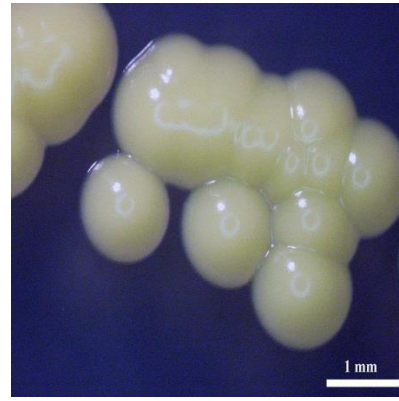
Бактерії *Bacterium* - мікроорганізми, для яких характерна відсутність чіткої ядерної мембрани. Розмір бактерій коливається від 0,5 до 6 мкм. Колонії мають нитчасту форму.

Бактерії *Pseudomonas* - паличковидні бактерії розміром біля 0,5-1,0x1,5-5,0 мікрон. Представники цього роду бактерій потенційно корисні для біодеградації пластмасового сміття.

Бактерії *Sarcina* – бактерії кулеподібної форми з діаметром 0,3 – 0,8 мкм, утворюють комплекси з восьми і більше клітин, непатогенні. Безколірні колонії жовтого, оранжевого чи червоного кольору, що пов'язано з присутністю в клітині пігмента каротину, стійкі до дії сонячного проміння.



Saccharomyces



Micrococcus



Bacterium



Pseudomonas Sarcina



Рисунок 2.1 Мікрофотографії біологічних забруднень стічної води пивоварні.

Для вивчення поведінки мікроорганізмів в УЗ полі використовувались модельні дисперсії сушених хлібопекарських дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* різними вихідними значеннями. Дисперсії готували шляхом диспергування наважки дріжджів в 1л дистильованої води протягом 2 год. до повного диспергування і набрякання дріжджових клітин. Одержану дисперсію розводили водою для одержання дисперсій з концентраціями дріжджів 0,1-20 г/л.

Для дослідження використовували як реальні стічні води пивоваріння, так і штучно приготовлені суміші із заздалегідь відомими концентраціями біологічних та органічних забруднень. Також дослідження проводились на реальних стічних водах пивоварні «Кумпель», м.Львів, пивоварні «Крафтове пиво», с.Кваси Закарпатської обл. та Струтинського спиртзаводу Львівської області.

Як реагенти використовувались:

- сульфатна кислота (H_2SO_4) – ГОСТ 4204-77, марки «хч», концентрована;
- дихромат калію ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) – ГОСТ 4220-75, марки «ч», розчин концентрації 0,2 моль/дм³ (0,2н), готували за ГОСТ 25794.2-83, взявши відповідну наважку;
- сіль Мора ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – 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 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) – 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 коефіцієнту поправки;
- вода дистильована – за ГОСТ 6709-72;
- стерильна вода;
- поживні середовища.

2.2. Приготування поживних середовищ

1. Приготування м'ясної води. До 1 л дистильованої води додають 500 г м'ясного фаршу (без жиру і сухожил'я), 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±2°C протягом 20 хвилин.

3. Приготування м'ясопептонного агару (МПА). До 1 л м'ясного бульйону додають 15 г агару, потім нагрівають на водяній бані до повного розчинення агару, встановлюють рН = 7,2 – 7,4, фільтрують, розливають у пробірки і флакони і стерилізують в автоклаві при $120 \pm 2^\circ\text{C}$ протягом 20 хвилин при тиску 1,1 атм.

2.3. Визначення концентрації органічних речовин (ХСК)

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

Дихроматний метод визначення ХСК ґрунтується на повному окисненні всіх органічних речовин, які містяться у воді, дихроматом калію ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) у присутності сірчаної кислоти.

Надлишок дихромату калію відтитровують розчином солі Мора ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) у присутності індикатора N-фенілантранілової кислоти. ХСК розраховували за формулою:

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

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, см³;

K – поправковий коефіцієнт до концентрації розчину солі Мора;

$T = 1,6$ мг – маса кисню, яка еквівалентна 1 см³ розчину дихромату калію концентрації точно 0,2 моль/см³.

В круглодонну колбу на 100 см³ поміщали 5 см³ зразка, додавали 45 см³ дистильованої води, 20 см³ 0,1 н розчину дихромату калію. Суміш перемішували і обережно доливали до неї 10 см³ концентрованої сульфатної кислоти. Встановлювали в колбу пришліфований зворотний холодильник і кип'ятили 2 год. Реакційну суміш охолоджували, від'єднували холодильник, 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 см³ дистильованої води.

2.4. Визначення загальної кількості мікроорганізмів (мікробне число МЧ)

Суть методу полягає у визначенні загальної кількості мікроорганізмів, здатних рости на м'ясопептонному агарі при температурі 37±0,5°C протягом 24±2 год. в 1 мл води з подальшим обліком колоній, що вирости на даному середовищі.

Попередньо готували пусті стерильні пробірки (по одній для кожної проби води), пробірки з 9 см³ водопровідної води, яку попередньо стерилізувати (для розведення) та стерильні піпетки на 1 мл. Пробу 10 мл вносили у порожню стерильну пробірку, позначають її «0» (без розведення), з якої далі стерильною піпеткою брали 1 см³ 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°C±5°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 пере-

свідчитись у стерильності середовища. Чашки залишали на столі до застигання агару, при цьому бактеріальні клітини фіксуються в певній точці середовища. Потім чашки перевертали догори дном і переносили у термостат, де витримували 24 год. при температурі 37°C. Клітини бактерій розмножуються, їх кількість зростає так, що утворюються колонії, помітні неозброєним оком. Вважають, що кожна колонія виростає з одної бактеріальної клітини.

Підрахунок кількості колоній проводили лише у тих чашках, де виростало від 30 до 300 колоній. За кількістю колоній визначали кількість бактерій, 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 бактерій 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 мікроорганізмів 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 множили на площу чашки Петрі

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

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

2.5. Схема реактора

Для дослідження впливу кавітації на процес перетворення мікроорганізмів та органічних речовин у роботі використовували реактор (рис. 2.2) із нержавіючої сталі марки Х18Н9Т. Діаметр реактора складав 36 мм, висота 200 мм, товщина стінки – 3мм. В реактор вмонтовано штуцери для відбору проб, подачі і виходу газів та зворотного холодильника для конденсації парів. Ультразвукові коливання частотою 22 кГц або 44 кГц від генератора УЗДН-2Т (або УЗГ 22/44) передавали за допомогою магнітострикційного випромінювача, зануреного в

об'єм досліджуваної рідини (100 см³) з попередньо визначеними значеннями ХСК та МЧ.

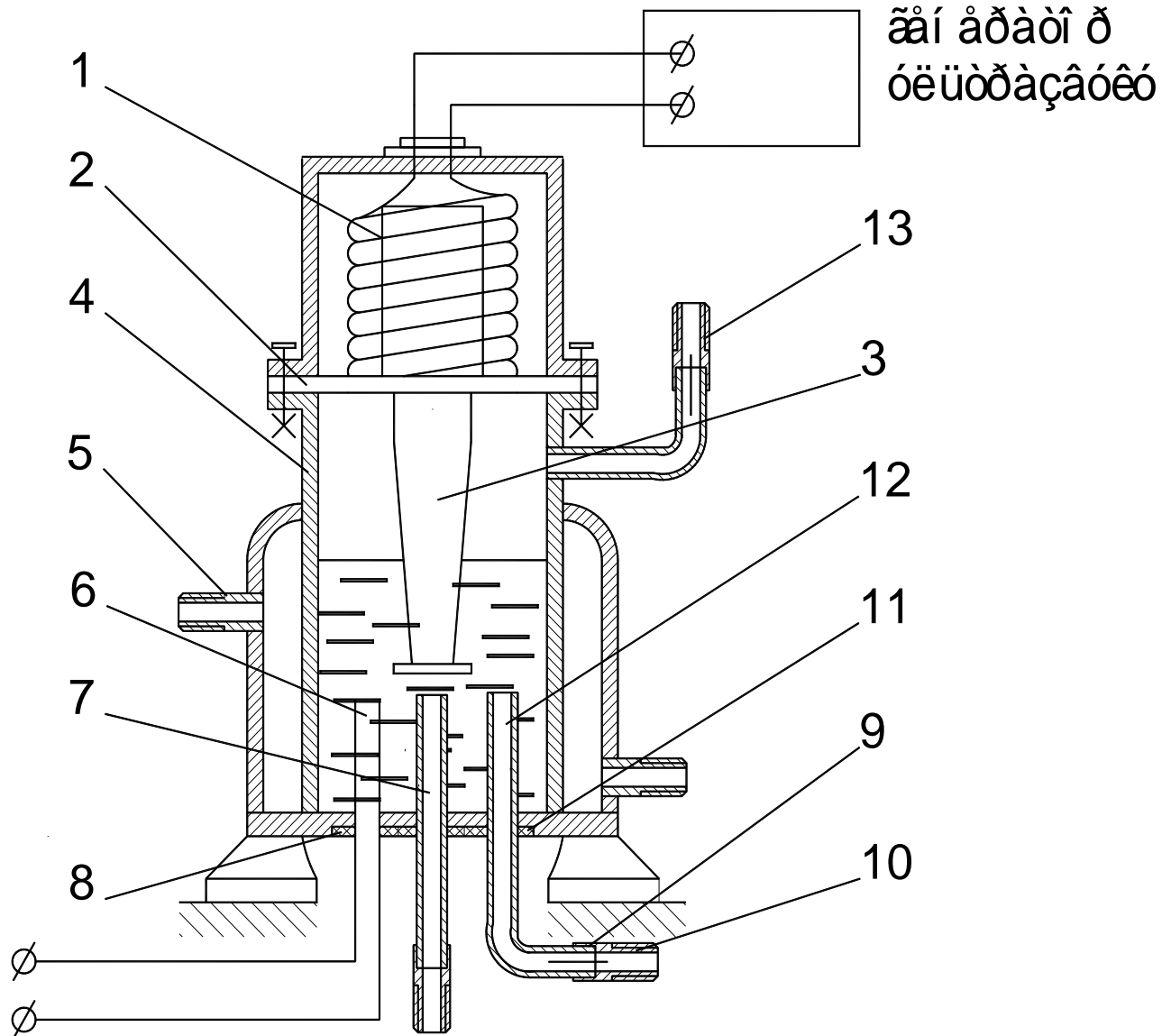


Рисунок 2.2 - Схема реактора для окиснення домішок органічних речовин та знезараження дріжджових забруднень в ультразвуковому полі; 1 – магнітостріктор, 2,8,9 - ущільнення, 3 - хвилевід, 4 - реактор, 5 - штуцери для теплоносіїв, 6 - термопара, 7 - штуцери вводу газів, 10,11 - накидні гайки, 12 - пробовідбірник, 13 — штуцери виходу газів.

В роботі також використовували низькочастотний віброрезонансний кавітатор [46], світлина якого подана на рис. 2.3.



Рисунок 2.3 - Світлина електромагнітного кавітатора для кавітаційної обробки стічної води із високим вмістом МЧ та ХСК під тиском та при підвищених температурах (із частково знятими захисними елементами кожуха)

Основними вузлами низькочастотного вібраційного електромагнітного кавітатора для 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 об'ємом 700 мл, до яких приєднано два циліндричні корпуси із патрубками подачі охолоджувальної води. Всередині кожного циліндричного корпусу розміщені статор із обмоткою та якорь електромагнітів приводу, які від робочої камери герметизовані фланцем із центральним отвором для переміщення 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 деки-збурювачі кавітації, поверхня яких пронизана отворами для перетікання оброблюваної води. Робоча камера оснащена патрубками для подачі та відводу оброблюваної води, супутніх обробці газів. Кавітатор із міркувань техніки безпеки закрито

вентилі, 11 - манометр, 12 - термopарa, 13 - потенціометр, 14 - редуктор, 16 - пробовідбірник, 17 - гідрозамикач, 18 -ультразвуковий генератор.

Газ із балона 1 проходив через хлор-кальцієву трубку 2 для видалення слідів вологи і подавався у нижню частину реактора 5 через штуцер 4. В реактор заливали 100 см³ стічної води. У верхній частині реактора розміщується магнітостріктор 6, який герметизує реактор і хвилевід 7 якого занурювався у рідину. Гази після реакції проходили через зворотний холодильник 8, що охолоджувався водою і збирались в газометрі 9. Тиск у системі регулювався вентилем 10 і контролювався манометрами 11 і 14. Температуру вимірювали термopарою 12, вмонтованою у захисний кожух із нержавіючої сталі, реєстрували потенціометром 13 і підтримували подачею теплоносія у кожух реактора.

Для проведення балансових дослідів з метою встановлення якісних та кількісних характеристик викидів в процесі пивоваріння використовували лабораторну міні-пивоварню пивоварні «Кумпель» виробництва компанії «Zip Technologies» (рис. 2.5).



Рисунок 2.5 - Світлина міні-пивоварні об'ємом 25 л компанії «Zip Technologies»

Установка складається із двох бродильних чанів об'ємом 25 л кожен, оснащена кожухом для термостатування, вивідними патрубками і вентилями для скидування надлишкового діоксиду вуглецю та системою автоматизації. Це

установка періодичної дії, яка дозволяє повністю відтворити процес пивоваріння та виконувати експерименти при малих витратах сировини та енергоносіїв.

Експериментальна установка для фільтрації дріжджових стоків складається із циліндричного корпусу діаметром 80 мм і висотою 300 мм. На дні корпусу розміщені сітка із симетрично розміщеними отворами діаметром 2 мм та штуцер для під'єднання вакуум-насоса. Дробина розміщується на сітці, закривається верхньою сіткою для запобігання спливання дробини. Дріжджові стоки із підвищеним вмістом дріжджів подаються на верхню сітку, включається вакуум-насос для досягнення залишкового тиску 100 мм рт ст., за якого стоки фільтруються. В процесі фільтрування великі агломерати дріжджів залишаються на дробині, а розчинені дріжджові клітини попадають у фільтрат, який аналізували на вміст дріжджових клітин та органічних речовин описаними вище методами.

2.7. Висновки до 2 розділу

Відповідно до мети дисертаційної роботи приведено загальну характеристику об'єкту та предмету досліджень.

Наведено характеристику стоків крафтових пивоварень, які використовувались для досліджень. Приведена загальна характеристика матеріалів та реактивів, які використовувались у дослідженнях. Детально описано методики приготування поживних середовищ для культивації дріжджів, а також аналізу стічних вод на вміст органічних та біологічних забруднень.

Описано схеми реакторів, лабораторної установки та методики лабораторних досліджень загибелі мікроорганізмів та деструкції органічних речовин, що містяться у стічних водах пивоварні. Приведено світлину міні-пивоварні для натурального експериментального дослідження процесу крафтового пивоваріння.

Описано методи аналізу проб: метод аналізування біохімічного споживання кисню (БСК), методика визначення загальної кількості мікроорганізмів (МЧ), методи приготування поживних середовищ та методика визначення хімічного споживання кисню (ХСК).

РОЗДІЛ 3

ОЦІНКА СТУПЕНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ
ДОВКІЛЛЯ В ЗОНІ ВПЛИВУ КРАФТОВОГО ПИВОВАРІННЯ3.1. Особливості негативного впливу стоків крафтового пивоваріння
на довкілля та можливі наслідки цього впливу

Для переважної більшості підприємств промисловості та комунального господарства викиди забруднюючих речовин істотно перевищують гранично допустимий рівень. Це веде до забруднення водних об'єктів і порушення норм якості води.

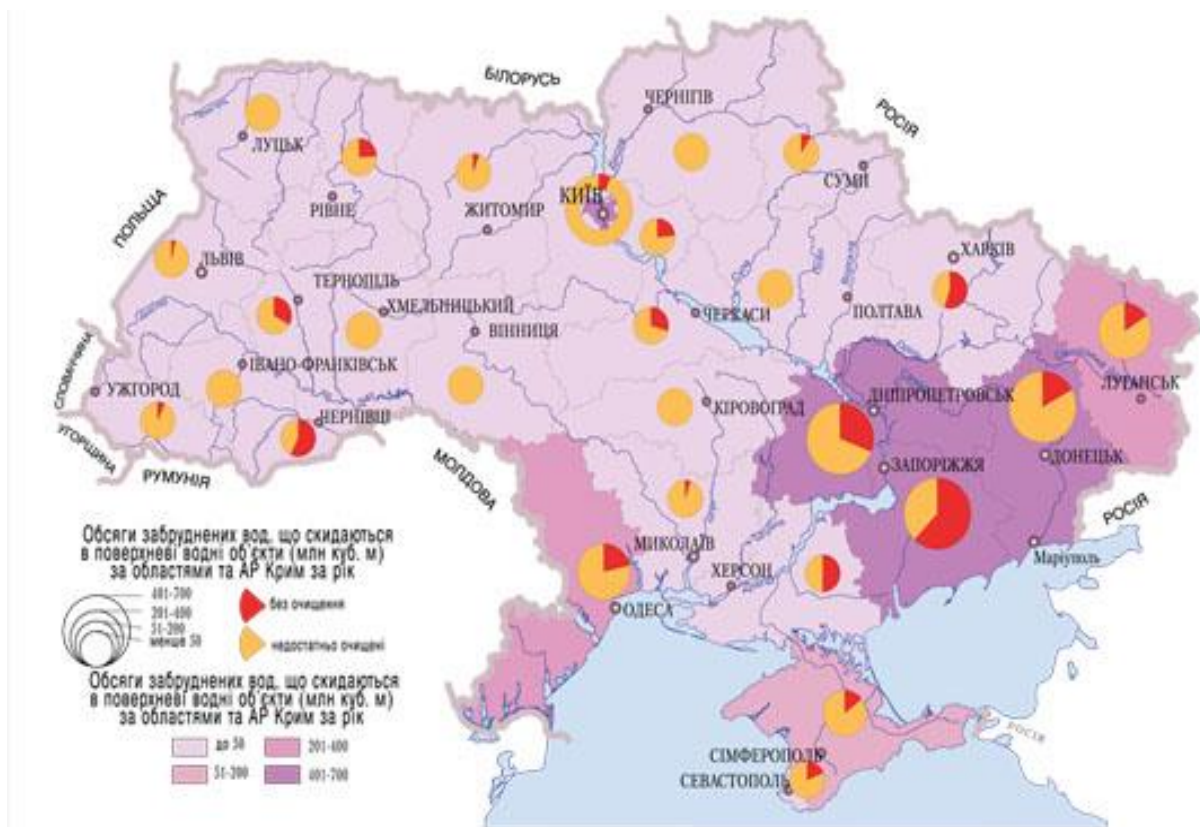


Рисунок 3.1. Обсяги викидів неочищених та недостатньо очищених стічних вод

Сьогодні четверта частина очисних споруд водопровідної мережі, кожна п'ята насосна станція та половина насосних агрегатів відпрацювали нормативний термін експлуатації. В аварійному стані перебуває понад 30% водопровід-

них та каналізаційних мереж. Щодоби у водойми скидається понад 10,6 тис. куб. метрів неочищених і недостатньо очищених стічних вод.

Сучасний рівень розвитку суспільства, промислового виробництва, екологічний стан навколишнього середовища зумовили підвищені вимоги до якості стічних вод що скидаються у водні об'єкти. Традиційні технології біологічного очищення в аеротенках або на біофільтрах вже не забезпечують сучасних вимог, що висувають до якості води. Це викликає необхідність будівництва дорогих додаткових стадій глибокого доочищення біологічно очищених стічних вод, вартість яких складає до 30 % вартості всього комплексу очисних споруд.

Вибір оптимальних технологічних схем очищення води - досить складна задача, яка обумовлена переважно різноманіттям домішок, що знаходяться у воді, і високим вимогами, які ставляться до якості очищення води. Забруднені виробничі стічні води містять різні домішки і поділяються на 3 групи:

1. Забруднені переважно мінеральними домішками (підприємства металургійної, машинобудівної, рудо- і вуглевидобувної промисловості; заводи з виробництва мінеральних добрив, кислот, будівельних виробів і матеріалів та ін.);
2. Забруднені переважно органічними домішками (підприємства м'ясної, рибної, молочної, харчової, целюлозно-паперової, хімічної, мікробіологічної промисловості; заводи з виробництва пластмас, каучуку та ін.);
3. Забруднені мінеральними й органічними домішками (підприємства нафтовидобувної, нафтопереробної, нафтохімічної, текстильної, легкої, фармацевтичної промисловості; заводи з виробництва консерв, цукру, продуктів органічного синтезу, паперу, вітамінів та ін.).

Особливу увагу слід звернути на органічні забруднення, оскільки сучасні способи їх знешкодження шляхом окиснення дозволяють отримати ефект на 80%. У результаті недоокиснені органічні речовини забруднюють водойми, від чого гинуть гідробіоти, а вода набуває неприємного запаху та присмаку.

Очищення стічних вод - це руйнування або видалення з них визначених речовин, знезараження і видалення патогенних організмів. Оцінюючи знезараження води як комплексну проблему, варто безпосередньо зупинитися на існуючих способах, об'єктивний аналіз яких дозволить оцінити з гігієнічних позицій їхні

переваги і недоліки, та визначити перспективність подальших досліджень у цьому напрямку.

За рядом особливих принципів методи очищення стічних вод можна розділити на наступні основні групи:

1. Механічні. Вони засновані на процедурах проціджування, фільтрування, відстоювання, інерційного поділу. Дозволяють відокремити нерозчинні домішки. По вартості механічні методи очищення відносяться до одних з найдешевших методів. Механічне очищення здійснюється за допомогою ґрат, сит, в пісколовках, первинних та двоярусних відстійниках та інших пристроях. Цей метод може застосовуватися для відділення опадів, шламів і нафтопродуктів у відстійниках, оскільки не забезпечує належну ефективність очищення. Механічне очищення дозволяє виділяти з побутових стічних вод до 60-75% нерозчинних домішок, а з промислових – до 95%, багато з яких як цінні домішки використовуються у виробництві.

2. Хімічні. Застосовуються для виділення зі стічних вод розчинних неорганічних та органічних домішок. При обробці стічних вод реагентами відбувається їхня нейтралізація, знебарвлення і знезаражування. Серед хімічних методів, які застосовуються на виробництвах найбільш поширеними є обробка вапняним молоком, хлорним вапном, хлорним залізом, сірчаноокислим залізом, сірчаноокислим амонієм, глиноземом. Недоліком цього методу є використання великих доз реагентів та неможливість підтримувати необхідну їх концентрацію. Хімічним очищенням досягається зменшення нерозчинних домішок до 95% і розчинних – до 25%.

3. Фізико-хімічні. При цьому використовуються процеси коагуляції, окиснення, сорбції, екстракції, електролізу, іонообмінного очищення, зворотного осмосу. Це високопродуктивний спосіб очищення, що відрізняється високою вартістю. Дозволяє очистити стічні води від дрібно- і грубодисперсних часток, розчинених неорганічних домішок та органічних речовин, які погано окиснюються.

4. Біологічні. В основі цих методів лежить використання мікроорганізмів, що поглинають забруднювачі стічних вод. Застосовуються біофільтри з тонкою бактеріальною плівкою, біологічні ставки з їхніми мікроорганізмами, що

населюють, аеротенки з активним мулом з бактерій і мікроорганізмів [5]. Біологічні методи очищення стічних вод, засновані на здатності мікроорганізмів розкладати речовини, що містяться в стоках. Згідно з цим методом значна кількість органічних забруднень під впливом ферментів і мікроорганізмів окиснюється, перетворюючись на вуглекислоту, воду, азот та інші неорганічні речовини. Проте з іонами важких металів і з токсичними сполуками, що містяться в стоках, біологічне очищення є безсилим.[6]

Найбільшого застосування набули біофільтри, так як вони стійкі до великих перепадів концентрації органічних забруднень в процесі їх очищення. В аеротенках вміст органічних речовин знижується на 88-95%, проте для очищення необхідні аеротенки великої місткості, які вимагають значних капіталовкладень для будівництва.

Для очищення стічних вод дріжджових заводів широко використовують метод безкисневої ферментації, тобто анаеробного зброджування. Але це не забезпечує належного ефекту очищення і цей метод може служити тільки попереднім ступенем очищення.

Очищення стічних вод активним мулом знижує концентрацію органічних забруднень до 40%, але при дуже тривалому часі аерації [2]. Часто застосовуються комбіновані методи, які передбачають використання на декількох етапах різні методи очищення. Застосування того або іншого методу залежить від концентрації і шкідливості домішок.

Пивна промисловість характеризується високим споживанням води та великими її об'ємами з забрудненими стічними водами, які характеризуються великим вмістом органічних речовин та біологічних забруднень, що негативно впливають на навколишнє середовище.

Стічні води пивзаводів мають такий усереднений склад: рН = 5 – 10,5; завислі речовини (ЗР) = 1392 мг/дм³ ; хімічне споживання кисню (ХСК) = 4187 мгО₂ /дм³ ; біологічне споживання кисню (БСК5) = 2596 мгО₂ /дм³ ; нітроген амонійний = 14 мг/дм³ ; фосфати = 19 мг/дм³ ; жири – відсутні.

Дані стічні води характеризуються високими концентраціями органічних забрудників, але не містять токсичних домішок. У цьому випадку органічні

полютанти є компонентами рослинної сировини, що як і всі речовини біологічної природи, можуть бути окиснені. Здатність до біологічного окиснення органічних домішок оцінюють за співвідношенням $БСК_{повн.}/ХСК$ і якщо воно більше 0,5, то доцільно застосовувати аеробні біологічні процеси. Але під час застосування біологічного очищення СВ слід дотримуватися таких засадничих умов: необхідно враховувати продуктивність підприємства, його місце розташування, режим надходження СВ та їх склад (вміст біогенних елементів, завислих речовин, жирів, коливань рН тощо). У разі високих концентрацій забруднюючих речовин та їх різноманіття, з огляду на спроможність їх окиснення та різні швидкості окиснення окремих компонентів необхідно застосовувати крім аеробних процесів і анаеробні та аноксидні [17]. Інтесифікація виробничих процесів, а також вирішення проблем енерго- та ресурсозбереження в різних галузях промисловості останнім часом набуває все більш важливого значення. Одним з найбільш ефективних способів досягнення високих технологічних результатів є застосування у виробничих процесах комплексу очисних апаратів із імпульсними енергетичними впливами на оброблювані середовища. Наукова база процесів з такими впливами представляє собою актуальну проблему і знаходиться в стані активного розвитку і поширення на різні галузі промисловості.

3.2. Ідентифікація джерел екологічної небезпеки в зоні впливу крафтового пивоваріння

Джерела екологічної безпеки крафтового пивоваріння тісно пов'язані із локалізацією утворення твердих відходів, стічних вод та викидів в атмосферу. Типова принципова схема основних стадій крафтового пивоваріння із вказанням джерел екологічної небезпеки наведена на рис.3.2.

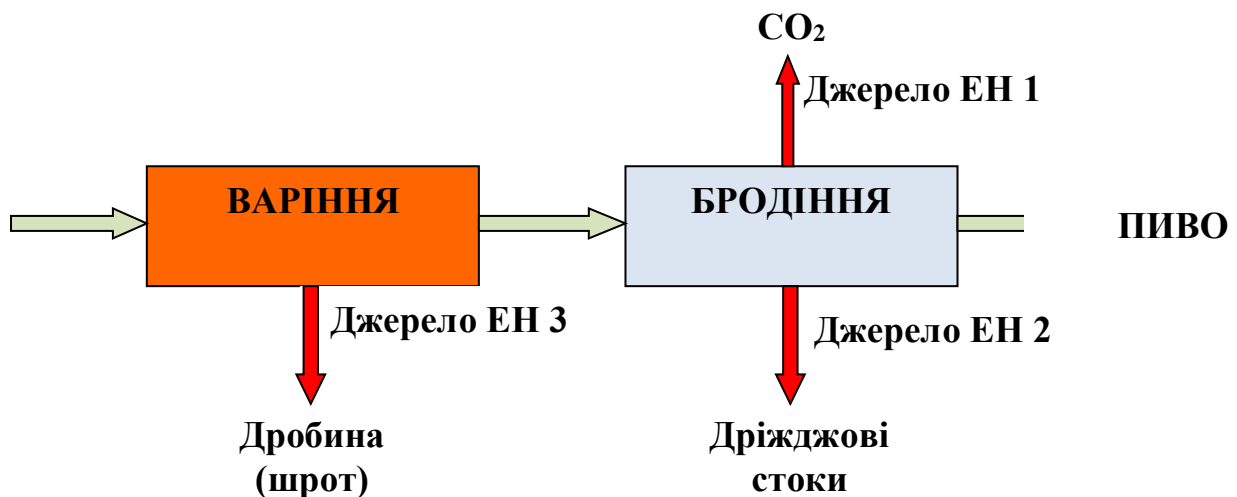


Рисунок 3.2. Типова принципова схема стадій крафтового пивного виробництва.

Згідно із наведеною на рис.3.2 схемою можна виділити три джерела екологічної небезпеки.

1. Джерело екологічної небезпеки 1 (ЕН 1). Забруднення атмосфери внаслідок виділення вуглекислого газу на стадії бродіння. На 1 т. пива, яке випускається на виробництві, виділяється $17\text{м}^3 \text{CO}_2$. Викиди вуглекислого газу на крафтових пивоварнях не складають критично високої величини, встановлювати спеціальне обладнання для вловлювання вуглекислого газу із викидів недоцільно. Управління викидами здійснюється із застосуванням вуглецевого податку або купівлі квот на викиди згідно із прийнятою в ЄС практикою.

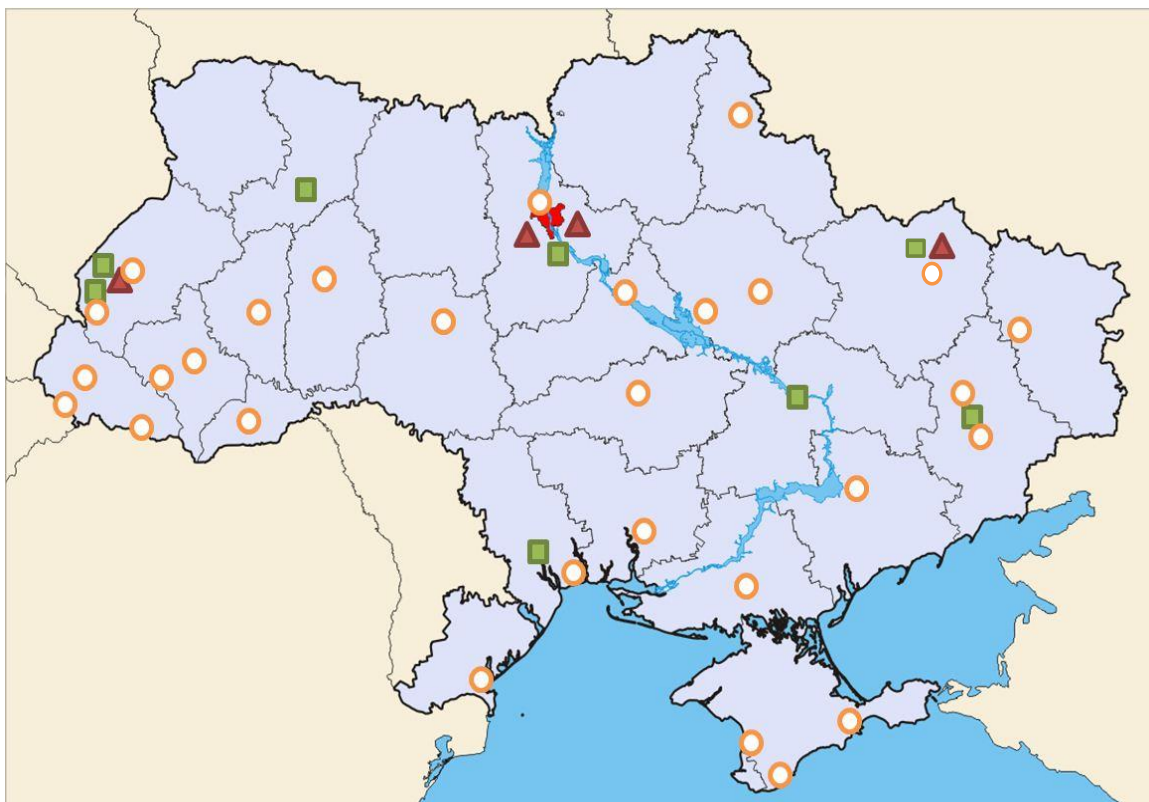
2. Джерело екологічної небезпеки 2 (ЕН 2). Дріжджові стоки, яких виділяється 150 кг. на 1 т випущеного пива. 25 кг стоків осаджується на стадії фільтрації (адсорбуються дробиною). Залишається 125 кг рідких стоків, які містять 3,75 кг дріжджів. ЕН 2 є найбільш небезпечними забрудненнями кравтового пивоваріння і створюють найбільш суттєву екологічну небезпеку в зоні впливу виробництва крафтового пива. Саме на мінімізацію цієї екологічної небезпеки направлені ці дисертаційні дослідження.
3. Джерело екологічної небезпеки 3 (ЕН 3). Дробина– твердий відхід крафтового пивоваріння. Утворюється 265 кг на 1 т випущеного пива із вологістю 40 -60%. Містить 15% протеїнів, 3,5% жирів та 6,5% клітковини. Традиційно використовується для корму сільськогосподарських тварин. В пропонованій технології використовується попередньо для фільтрування через шар дробини дріжджових стоків. Внаслідок цього реалізується перша стадія очищення стоків. Дробина збагачується додатково елементами живлення, її споживча якість для відгодівлі сільськогосподарських тварин покращується (Додаток 1). Використання її для відгодівлі сільськогосподарських тварин дозволяє повністю мінімізувати вплив на довкілля і мінімізувати це джерело екологічної небезпеки.

3.3. Аналіз динаміки розвитку розвитку крафтового виробництва пива в Україні

Незважаючи на помітний спад виробництва пива в Україні з 2008 до 2016 рр. з 320 до 194 млн дал на рік, пивний ринок України є достатньо потужним. Основними виробниками цього продукту є компанії ABInBev (35%), Carlsberg Ukraine (29%), Оболонь (22 %), Альянс EfesiSABMiller (7%), Альянс ППБіOasisCIS (4%). На долю інших дрібних виробників пива припадає всього 3 % об'єму пива. Однак необхідно зазначити, що якщо для великих компаній проблема використання та утилізації побічних продуктів (дробини, барди та дріжджів) не стоїть гостро, оскільки у них є необхідні приміщення та великий

надлишок теплової енергії і можливість її використання для сушіння є чисто технічною проблемою, яка вирішена, то для малих виробників це стає непосильною задачею не тільки в області технології, але й економічної доцільності та технічного стану виробництва (брак вільної площі).

За останнє десятиріччя в Україні широко розвивається крафтове (малотоннажне – 10 – 600т пива в місяць) пивоваріння (рис.3.3). І хоча масштаби його виробництва є незначними у порівнянні з великими пивзаводами, саме вони в міру своєї обмеженості в технологічному плані стають джерелом забруднень гідросфери.



▲ - 2008 р.; ■ - 2013 р; ○ - 2018 р.

Рисунок 3.3 – Тенденції розвитку крафтових пивоварень в Україні за 2008 – 2018 рр.

Загальний об'єм крафтового пива, яке випускається в Україні, станом на сьогоднішній день складає 180 000 т/рік.

3.4. Оцінка екологічної небезпеки в зоні впливу крафтового пивоваріння та перспективні шляхи мінімізації цієї екологічної небезпеки

Як вказувалось у розділі 3.1, на 1т випущеного пива крафтового виробництва у стоки виділяється 3,75 кг дріжджів (маса стоків в розрахунку на 1 т. випущеного пива складає 125 кг). Враховуючи, що в межах України загальний об'єм крафтового пива складає 180 000т/рік, кількість дріжджів, які потрапляють у стоки (і у випадку відсутності системи очищення забруднюють гідросферу) складає $180000 \times 3,75 = 675000\text{кг} = 675 \text{ т}$.

В дисертації запропоновано проводити фільтрування пива через дробину, при цьому 25 кг стоків (20% від маси стоків) осаджується на стадії фільтрації. Тоді загальна кількість дріжджів, які потрапляють у стоки, для 1 т крафтового пива становить $0,8 \times 3,75 = 3 \text{ кг}$, а для всього об'єму виробництва крафтового пива в Україні - $180000 \times 3 = 540000\text{кг} = 540 \text{ т}$.

Виходячи із даних приведених нижче досліджень (рис.5.6), застосування ультразвуку дозволяє досягти 90% очищення, віброрезонансний вплив дозволяє на 80% очистити стоки від дріжджів, а застосування насоса кавітатора – на 60%. Проведемо розрахунок кінцевої кількості дріжджів у стоках після реалізації цих альтернативних способів очищення. Тоді у розрахунку на 1 т. випущеного пива кількість дріжджів у стоках для цих альтернативних способів очищення складає:

- у випадку застосування ультразвуку – $3 \times 0,1 = 0,3 \text{ кг}$;
- для віброрезонансного впливу - $3 \times 0,2 = 0,6 \text{ кг}$;
- у випадку застосування насоса кавітатора - $3 \times 0,4 = 1,2 \text{ кг}$.

В масштабах України це складе

- у випадку застосування ультразвуку – $0,3 \times 180000 = 54000 \text{ кг}$;
- для віброрезонансного впливу - $0,6 \times 180000 = 108000 \text{ кг}$;
- у випадку застосування насоса кавітатора - $1,2 \times 180000 = 216000\text{кг}$.

У кожному конкретному випадку вибір конкретної схеми очищення стоків визначається комплексом техніко – економічних показників: умовами виробництва, вимогами до прийняття стоків у міську каналізацію чи відведенням їх у

інші види приймачів стоків, конкретними показниками забруднень, які відрізняються для інших виробництв і тощо.

Виходячи із приведених розрахунків проведемо оцінку зменшення ступеня екологічної небезпеки від забруднених стоків крафтового пивоваріння, умовно прийнявши випадок скидання неочищених стоків за 100% забруднення довкілля стоками крафтового пивоваріння. Оскільки аналізується вплив одного типу забруднення - вмісту дріжджів у стоках, умовно ототожнюємо ступінь очищення від цих забруднень із ступенем зменшення екологічної небезпеки. Оскільки аналізується вплив одного типу забруднення - вмісту дріжджів у стоках, умовно ототожнюємо ступінь очищення від цих забруднень із ступенем зменшення екологічної небезпеки від впливу стоків на довкілля. Результати оцінки екологічної небезпеки приведені на рис.3.4.

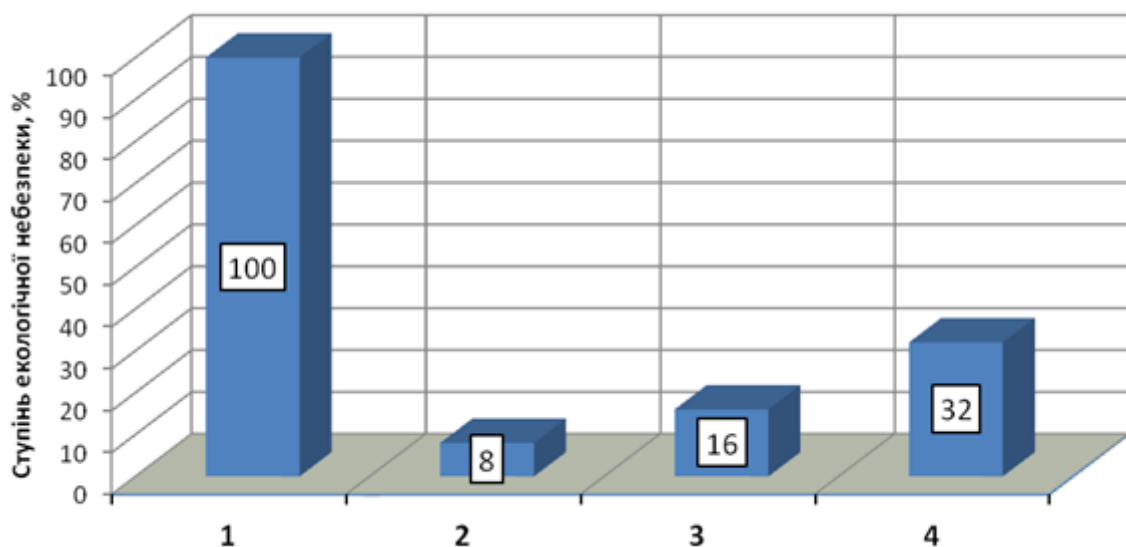


Рисунок 3.4. Ступінь екологічної небезпеки внаслідок впливу на гідросферу стоків крафтового пивоваріння для різних способів очищення стоків: 1 – без очищення; 2 – у випадку застосування ультразвуку; 3 - для віброрезонансного впливу; 4 - у випадку застосування насоса кавітатора.

Представляє інтерес аналіз комплексної 2-х стадійної технології (1 стадія – фільтрування на дробині; 2 стадія – кавітаційна обробка). Цей аналіз необхідний для вибору стратегії очищення стоків для кожного конкретного краф-

тового виробництва пива. Аналіз проведений в розрахунку на 1 т. крафтового пива, яке випускається на виробництві. Дані такого аналізу представлені на рис.3.5.

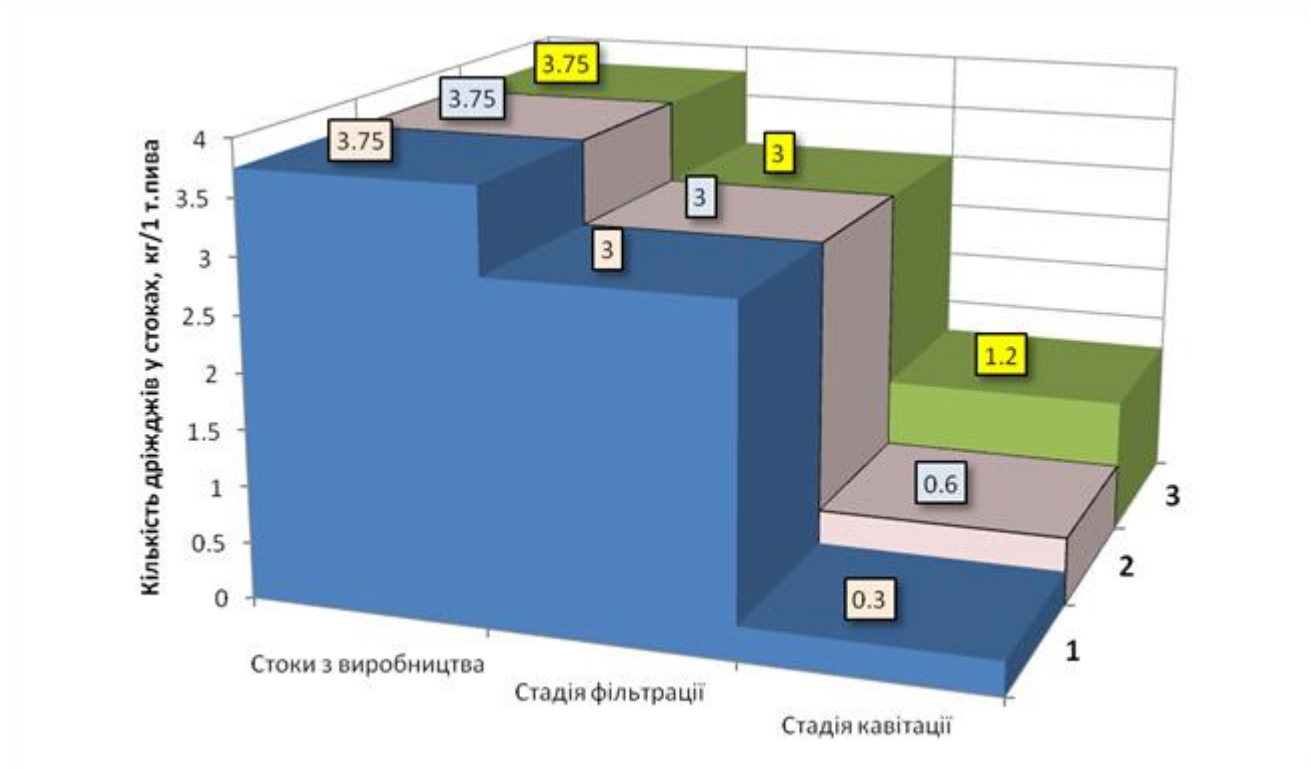


Рисунок 3.5 – Кількість дріжджів у стоках крафтового виробництва на різних стадіях очищення: 1 – у випадку застосування ультразвуку; 2 - для віброрезонансного впливу; 3 - у випадку застосування насоса-кавітатора.

Вибір конкретної стратегії очищення визначається на основі техніко-економічного аналізу для аналізованого підприємства крафтового виробництва пива.

3.5. Висновки і узагальнення до 3 розділу

Таким чином, на основі проведеної оцінки ступеня екологічної небезпеки від забруднення довкілля в зоні впливу крафтового пивоваріння встановлено, що стоки, які містять дріжджі, спричиняють значний негативний вплив на довкілля, спричиняючи забруднення гідросфери органічними сполуками та мікробіологічними забрудненнями.

Шляхом аналізу стадій виробництва крафтового пива проведена ідентифікація джерел екологічної небезпеки в зоні впливу крафтового пивоваріння. Встановлено, що найбільш небезпечним джерелом екологічної небезпеки є дріжджові стоки, яких виділяється 150 кг на 1 т випущеного пива. Саме ці стоки створюють найбільш суттєву екологічну небезпеку в зоні впливу виробництва крафтового пива, на мінімізацію цієї екологічної небезпеки направлені дисертаційні дослідження.

Проведений аналіз динаміки розвитку та локалізації крафтового пивоваріння в Україні. Встановлено, що розвиток крафтового виробництва пива в Україні за останнє десятиліття динамічно зростає. І хоча масштаби його виробництва є незначними у порівнянні з великими пивзаводами, саме вони в міру своєї обмеженості в технологічному плані стають джерелом забруднень гідросфери.

Проведена оцінка ступеня екологічної небезпеки від забруднення довкілля в зоні впливу крафтового пивоваріння, на основі якої встановлено, що перспективною є двохстадійна технологія очищення стоків: (1 стадія – фільтрування на дробині; 2 стадія – кавітаційна обробка). У випадку застосування різних способів створення кавітаційного поля досягається такий ступінь очищення стоків від дріжджів: для ультразвуку - 90%; для віброрезонансного впливу – 80%; для застосування насоса кавітатора – 60%. Побудовані залежності ступеня екологічної небезпеки внаслідок впливу на гідросферу стоків крафтового пивоваріння для різних способів очищення стоків та кількості дріжджів у стоках крафтового виробництва на різних стадіях очищення.

РОЗДІЛ 4

ЗАКОНОМІРНОСТІ ТА ОСОБЛИВОСТІ ОЧИЩЕННЯ СТОКІВ ПИВОВАРЕНЬ ВІД ОРГАНІЧНИХ ТА БІОЛОГІЧНИХ ЗАБРУДНЕНЬ В УМОВАХ КАВІТАЦІЇ

Стічні води « Пивоварні «Кумпель» містять як органічні, так і біологічні забруднення. Серед органічних - це спирти, кислоти, ізоспирти, аміносполуки. Серед біологічних - дріжджі роду *Saccharomyces* та бактерії (*Micrococcus*, *Bacterium*, *Pseudomonas* та *Sarcina*). Їх можна розділити на 2 групи: висококонцентровані, які утворюються при скиданні дріжджів (вміст ХСК = 1000 – 4500 мг $O_2/дм^3$ та МЧ = $16 \cdot 10^6$ – $22 \cdot 10^6$ КУО/ $см^3$) та низькоконцентровані, які утворюються при митті обладнання після бродіння (100- 450 мг $O_2/дм^3$ та МЧ $0.1 \cdot 10^6$ – $0.025 \cdot 10^6$ КУО/ $см^3$). Такі різні характеристики стічних вод ускладнюють їх очищення, тому постає задача звести їхні показники хоча б до одних порядків.

Найефективнішим методом зменшення вмісту дріжджів в стічній воді є центрифугування [47]. Однак на малотонажних виробництвах цей спосіб є економічно недоцільним. Тому нами було запропоновано метод фільтрування висококонцентрованих стоків.

4.1. Фільтрація висококонцентрованих стоків від дріжджів

Для фільтрації висококонцентрованих дріжджових стоків використовували експериментальну установку, описану в р.2.6. Необхідно зазначити, що розміри частинок дріжджів є досить малими і для їх виділення потрібні спеціальні матеріали [48] та низький тиск, що в умовах крафтових пивоварень є технологічно ускладнено. Наприклад, на ЗАТ «Ензим» навіть при фільтрації дріжджового розчину через спеціальні тканини, на які нанесено шар крохмалю, вміст дріжджових клітин після фільтрації складає 10 000 – 15 000 КУО. Тому нами вирішено як фільтруючий матеріал використати відходи першої стадії пивоваріння – так звану дробину, що утворюється на стадії варіння ячмінного солоду. Дробина – це висококалорійний продукт пивоваріння, який вико рис-

товують для годування тварин і яка містить у своєму складі білки, вуглеводи, протеїни та вологу (від 40 до 60%). Домішки дріжджів у дробині не зменшують її харчової цінності і можуть також бути використані як корм для тварин (додаток А) . Результати фільтрації дріжджових стоків наведені в табл.4.1.

Таблиця 4.1. Залежність ступеня фільтрації висококонцентрованих дріжджових стоків пивоварні від висоти фільтруючого шару дробини. Час фільтрації – 60с, P= 0.001 МПа, фільтруючий матеріал – дробина із вмістом вологи 47%,

M – маса дробини, m – маса дріжджів

№	$MЧ_0 \times 10^{-6}$ КУО/см ³	$MЧ_к \times 10^{-5}$ КУО/см ³	Висота фільтр. шару, мм	M/m, г/г	ХСК ₀ мгО ₂ /дм ³	ХСК _к мгО ₂ /дм ³
1	22	18	10	20/10	560	420
2	24	9	20	26/10	610	315
3	23	2	30	32/10	580	256
4	24	0.5	40	48/10	630	190
5	22	0.1	50	65/10	580	160
6	22.5	0.09	60	78/10	600	175
7	23	0.09	70	100/10	610	180

Таким чином, фільтрація висококонцентрованих дріжджових стоків через шар дробини дозволяє знизити вміст дріжджових клітин майже на 2 порядки. Необхідно зазначити, що високе значення МЧ ($10^6 - 10^7$ КУО/см³) обумовлює і додаткове значення ХСК від 600 до 1600мгО₂/дм³[31] і тому попереднє зменшення МЧ після фільтрації автоматично зменшує ХСК стічної води. Такі показники дають можливість звести МЧ і ХСК висококонцентрованих стоків і промивних вод до величин одного порядку, що значно полегшує їх подальше очищення. З іншого боку, усунення крупних агломератів дріжджових клітин на цьому етапі сприяє значному зменшенню забруднень води перед кавітаційною

обробкою, так як на її першому етапі відбувається диспергація агломератів на окремі клітини, в результаті чого МЧ дисперсії різко зростає [31].

Необхідно також зазначити, що кількість дробини, яка утворюється на стадії розварювання солоду, перевищує в сотні раз потребу в ній для проведення процесу фільтрації.

4.2. Дослідження закономірностей кавітаційного очищення дріжджових стоків

Оскільки вихідні значення ХСК та МЧ у досліджуваній воді знаходяться в досить широкому діапазоні і можуть відрізнитися навіть на порядок в залежності від умов роботи, тому для кращої наглядності експериментальні дані подано як відношення $X_{СК}/X_{СК0}$ та $MЧ/MЧ0$.

Використання акустичної кавітації дозволяє інтенсифікувати процеси очищення води від органічних і біологічних забруднень [29, 31, 49, 50]. Ультразвукові хвилі проявляють згубну дію на різні мікроорганізми: зумовлюють розпад високомолекулярних сполук, коагуляцію білка, інактивують ферменти, токсини, спричинюють розрив клітинної стінки тощо. Так, в роботі [31] показано, що ультразвукова кавітація досить ефективно дозволяє інактивувати дріжджові клітини в атмосфері кисню, в роботі [49] – вивчено вплив інертних газів (гелію та аргону), а також діоксиду вуглецю і кисню на ефективність кавітаційного знезараження води, а в роботі [50] – досліджено закономірності знезараження дріжджових стоків в атмосфері інертних газів. Тому було вирішено дослідити процес знезараження і очищення стічних вод пивоварні в атмосфері азоту, кисню та суміш азоту та кисню у співвідношенні 1:1 як найдоступніших і найдешевших реагентів. Швидкість процесу очищення забрудненої води під дією УЗ залежать від умов проведення процесу. Експерименти проводилися при сталих умовах: частоті - 22 кГц, температурі - 298 К, тиску - $1 \cdot 10^5$ Па, змінною була лише природа газу (викорисовували кисень, азот і їх суміш у співвідношення 1:1).

Дослідження впливу газів різної природи в кавітаційних умовах і без них проводилося на органічних забруднювачах і на окремих видах мікроорганізмів,

які містяться в стічних водах пивоварної промисловості. Ці стічні води є концентрованими за органічними і біологічними забрудненнями, що створює суттєві проблеми для їх ефективного очищення.

4.2.1. Дослідження впливу природи барботованого газу на процес очищення промислових стічних вод

Як видно з рис.4.1, впродовж перших 30 хв обробки досліджуваної води в атмосфері кисню, азоту і суміші газів азоту та кисню у співвідношенні 1:1 спостерігаємо практично ідентичне зменшення значення ХСК - при дії азоту з 4150 мг $O_2/дм^3$ до 4010 мг $O_2/дм^3$, при дії кисню з 4150 мг $O_2/дм^3$ до 4050 мг $O_2/дм^3$, при дії суміші газів з 1000 мг $O_2/дм^3$ до 930 мг $O_2/дм^3$.

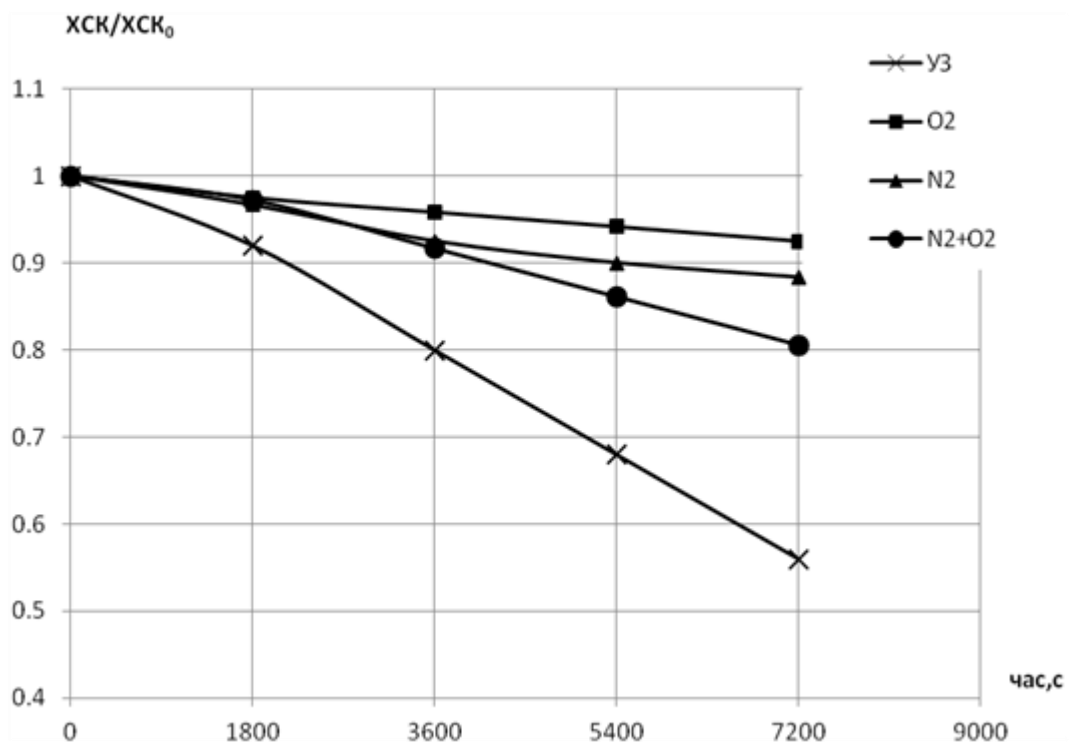


Рисунок 4.1. Залежність відношення $ХСК/ХСК_0$ від часу обробки стічної води «Пивоварні «Кумпель» в присутності різних газів.

Протягом однієї години проведення дослідів дана тенденція зберігається. З 90 хв результати, одержані при барботуванні кисню, мало змінились, але гірші (зменшення в 1,01 рази, тоді як при барботуванні азоту зменшення в 1,02

рази, а при барботуванні суміші газів в 1,1 рази). Впродовж двох годин барботування найбільш ефективним виявилася дія суміші кисню і азоту (зменшення до $830 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$), що лише в 1,2 рази менше, порівняно з початковим значенням.

Найменш ефективним є барботування кисню (зменшення до $3820 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$, що в 1,08 разів менше, порівняно з початковим значенням). Дія азоту є посередньою (зменшення до $3660 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$, що в 1,13 разів менше, порівняно з початковим значенням). Застосування самого УЗ вже з 30 хв є ефективнішим, ніж барботування газів (зменшення з $3630 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ до $2450 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$). Зі збільшенням часу озвучування до 2 годин вплив УЗ на органічні забруднення є глибшим, про що свідчать кінцеві результати - зменшення до $1950 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$, що в 1,9 разів менше, порівняно з початковим значенням.

При дослідженні стічної води на руйнування біологічних забруднень (рис.4.2), ми одержали приведені нижче дані.

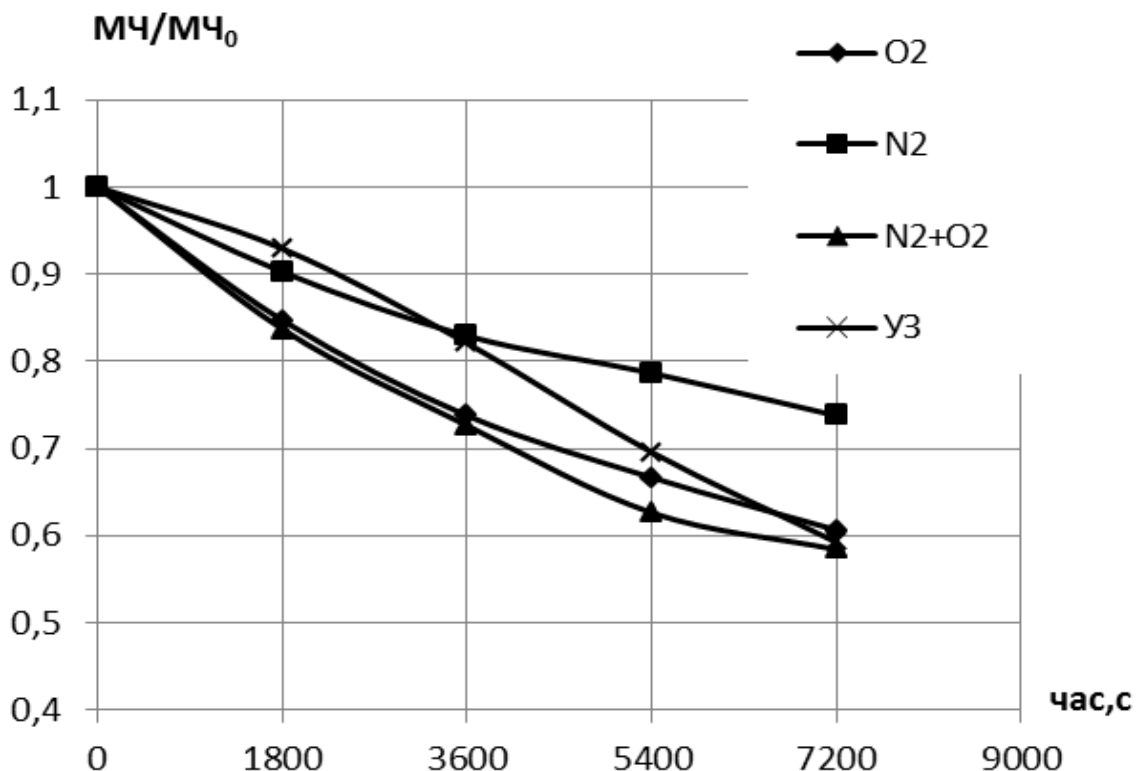


Рисунок 4.2. Залежність відношення $\text{МЧ}/\text{МЧ}_0$ від часу обробки стічної води «Пивоварні «Кумпель» при різних умовах процесу.

Приведені на рис.4.2 дані свідчать, що впродовж однієї години барботування азоту і при дії самого УЗ досягається однотипний ефект – зменшення з $16,4 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $13,6 \cdot 10^6$ КУО/см³ і з $18,4 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $15,1 \cdot 10^6$ КУО/см³ відповідно, що відповідає зменшенню в 1,2 рази в обох випадках. При барботуванні кисню і суміші газів, також впродовж однієї години, спостерігаємо ідентичні результати - МЧ зменшується з $18,3 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $13,5 \cdot 10^6$ КУО/см³ для кисню і з $19 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $13,8 \cdot 10^6$ КУО/см³ для суміші газів, що в 1,35 рази менше від початкового значення. При подальшій обробці води, барботування азоту проявляє найменшу знезаражувальну дію – зменшення до $12,1 \cdot 10^6$ КУО/см³ в 120 хв проведення досліду, що відповідає зменшенню лише в 1,35 разів.

Барботування кисню і дія самого УЗ впродовж наступної години проведення досліду проявляють наближені результати – зменшення в 1,64 і 1,68 рази відповідно. Дещо кращі результати при барботуванні суміші газів – зменшення в 1,72 рази, що відповідає кінцевому значенню $MЧ_k = 11,1 \cdot 10^6$ КУО/см³.

Таким чином, застосування самих газів, як і лише ультразвукової кавітації, не веде до значного покращення показників стічної води, потрібне їхнє спільне використання.

Наступним етапом роботи було паралельне дослідження кожного із вище згаданих газів окремо на руйнування органічних сполук і біологічних забруднень і порівняння його впливу як в кавітаційних умовах, так і без них.

На рис.4.3 наведено результати впливу азоту на руйнування органічних забруднень у стічній воді. Найнижчого ефекту досягнуто при використанні самого азоту. Протягом двогодинного барботування азоту спостерігається зменшення ХСК лише в 1,13 рази. Дія самого УЗ є значно ефективнішою - спостерігаємо зменшення в 1,9 разів. Проте найвищого ефекту, як і очікувалось, досягнуто за спільної дії азоту з УЗ – зменшення з 3660 мг O_2 /дм³ до 1590 мг O_2 /дм³, що відповідає зменшенню в 2,3 рази.

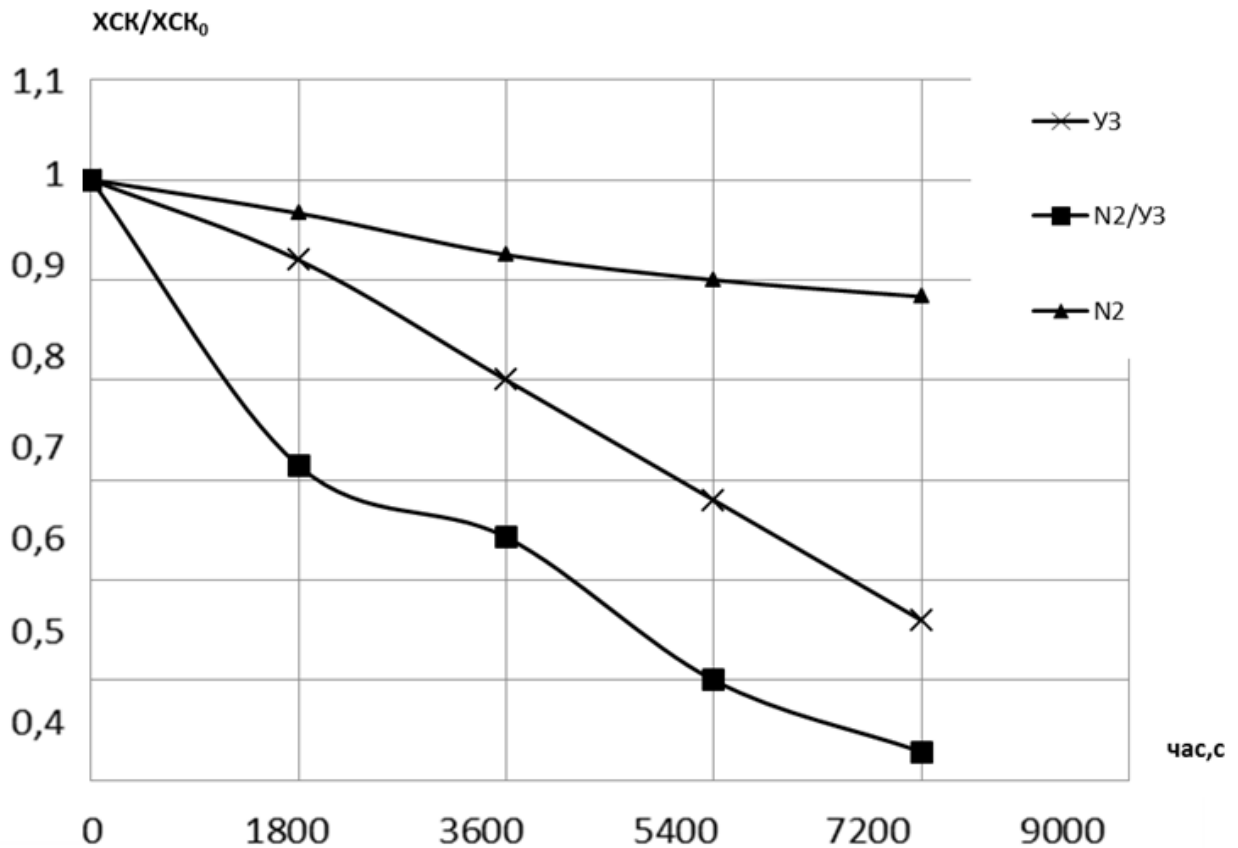


Рисунок 4.3. Залежність відношення $X_{СК}/X_{СК_0}$ від часу обробки стічних вод «Пивоварні «Кумпель» в атмосфері азоту при різних умовах процесу

Дослідження впливу азоту на знезараження води (рис.4.4.) показали, що в перших 30 хв дослідження спостерігаємо зменшення МЧ при дії самого азоту, дії УЗ і спільній дії газу з УЗ (в 1,1, 1,07 і 1,2 рази відповідно). Після години обробки води ефективність знезараження при барботуванні азоту і дії самого УЗ є однаковими – зменшення МЧ в 1,2 рази. Після однієї години озвучування води спостерігаємо значне пришвидшення знезаражувальної дії в атмосфері азоту - зменшення з $17 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $6 \cdot 10^6$ КУО/см³. Впродовж двогодинної сумісної дії УЗ та азоту значення МЧ зменшилося в 7,6 разів ($MЧ_k = 2,3 \cdot 10^6$ КУО/см³). Подача самого азоту в реакційне середовище і дія самого УЗ, впродовж двох годин, є найменш ефективними – зменшення спостерігається лише в 1,35 рази.

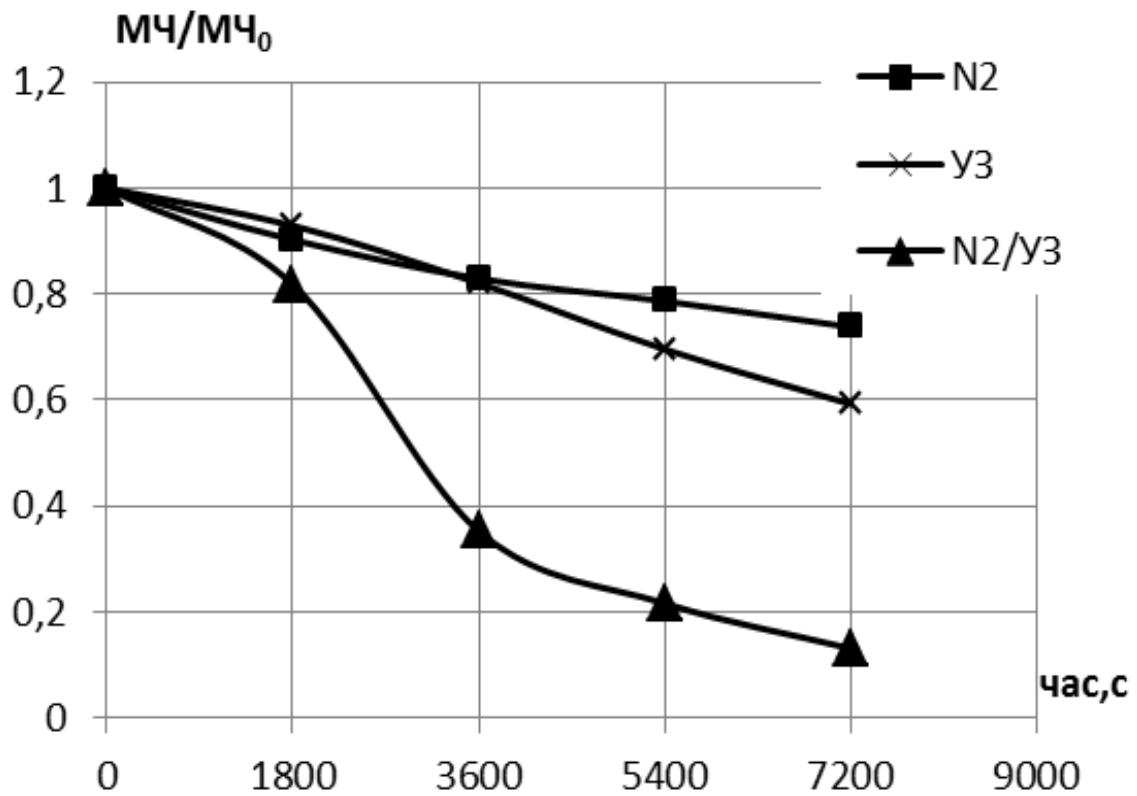


Рисунок 4.4. Залежність відношення $MЧ/MЧ_0$ від часу обробки стічних вод «Пивоварні «Кумпель» в атмосфері азоту за різних умов реалізації процесу.

Найвищого ефекту очищення від органічних домішок при дослідженні впливу кисню (рис.4.5.), досягається при використанні самого УЗ, як і у випадку з азотом. Спільне використання УЗ з киснем і окреме використання кисню до бажаного ефекту не привели. Вже після 90 хв дії самого УЗ проявляється збільшення очисної дії в порівнянні з спільною дією УЗ з киснем. Впродовж двох годин дії самого УЗ на досліджувану воду було досягнуто найкращого результату – зменшення ХСК в 1,9 рази. Щодо використання самого кисню, то протягом всього часу проведення досліду (120 хв) його дія була найменш ефективною – зменшення ХСК лише в 1,08 разів, в порівнянні з початковим значенням.

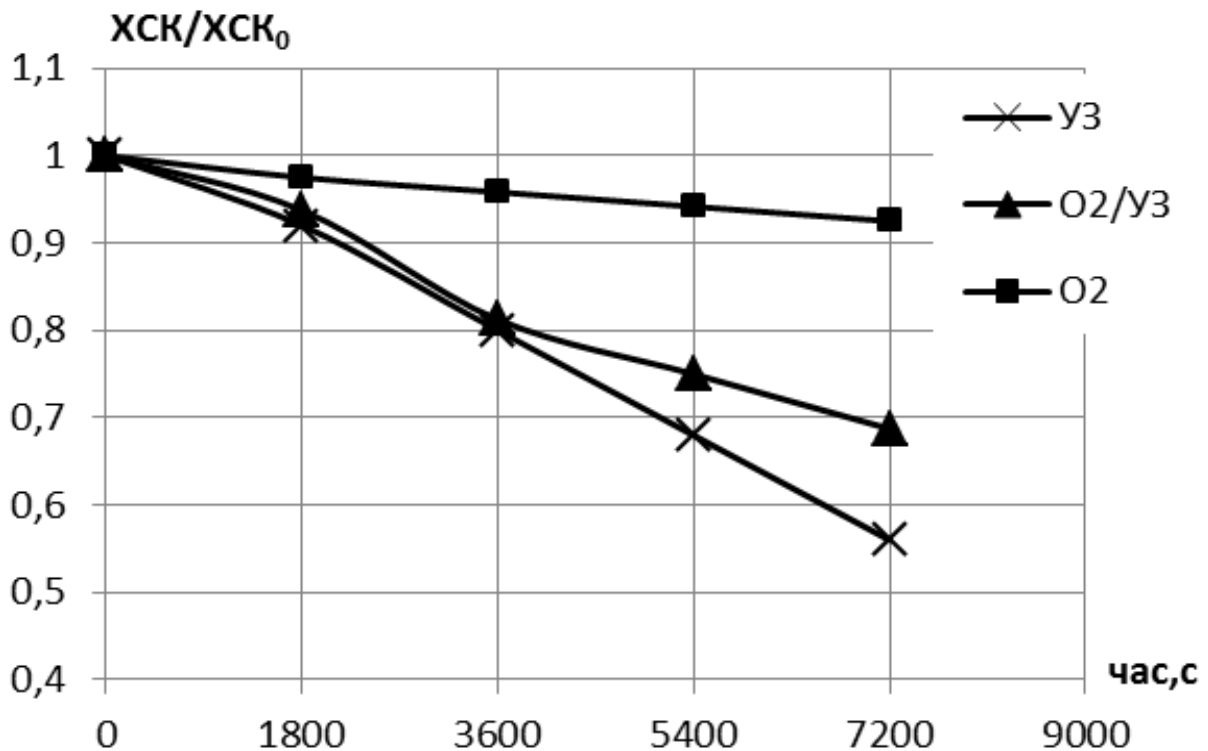


Рисунок 4.5. Залежність відношення XCK/XCK_0 від часу обробки стічних вод «Пивоварні «Кумпель» в атмосфері кисню при різних умовах процесу.

Під час озвучування стічної води пивоварні в атмосфері кисню (рис. 4.6.) спостерігається спад МЧ протягом усього процесу. Вже протягом перших 30 хв. настає зменшення мікроорганізмів в 1,5 рази, а через 60 хв. спостерігаємо зменшення у 2 рази. Впродовж двох годин спільної дії УЗ з киснем відбулося зменшення МЧ в 5,27 разів . Дія самого УЗ не є настільки ефективною -після першої години озвучування спостерігаємо спад МЧ в 1,2 рази, а після двох годин озвучування – в 1,68 рази.

Хоча в атмосфері суміші газів азоту і кисню (рис.4.7.), деструкція органічних забруднень спостерігається протягом всього часу проведення дослідження, барботування суміші газів не дає бажаного результату, оскільки після першої години спостерігаємо зменшення початкового значення ХСК в 1,1 рази, а кінцеве значення після двохгодинної обробки лише в 1,2 рази менше від початкового значення. Кращого ефекту досягнуто при спільній дії УЗ з газами – після першої години відбувається зменшення ХСК з $544 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ до $448 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$, через дві години ХСК зменшилося в 1,54 рази. Найвищий ступінь

очищення одержали при використанні самого УЗ – зменшення ХСК в 1,9 разів від початкового значення.

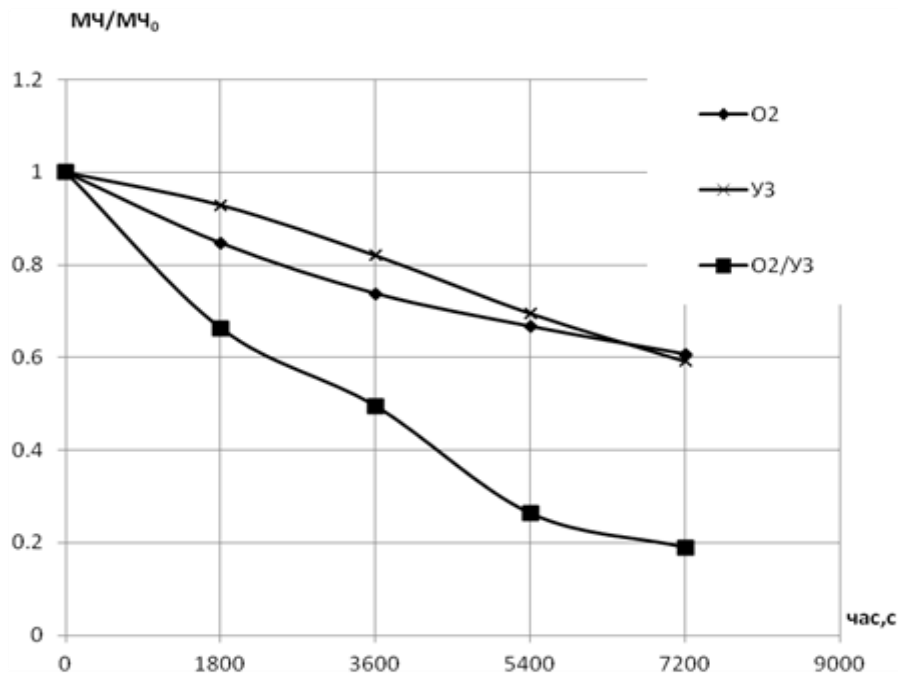


Рисунок 4.6. Залежність відношення $MЧ/MЧ_0$ від часу обробки стічних вод «Пивоварні «Кумпель» в атмосфері кисню при різних умовах процесу.

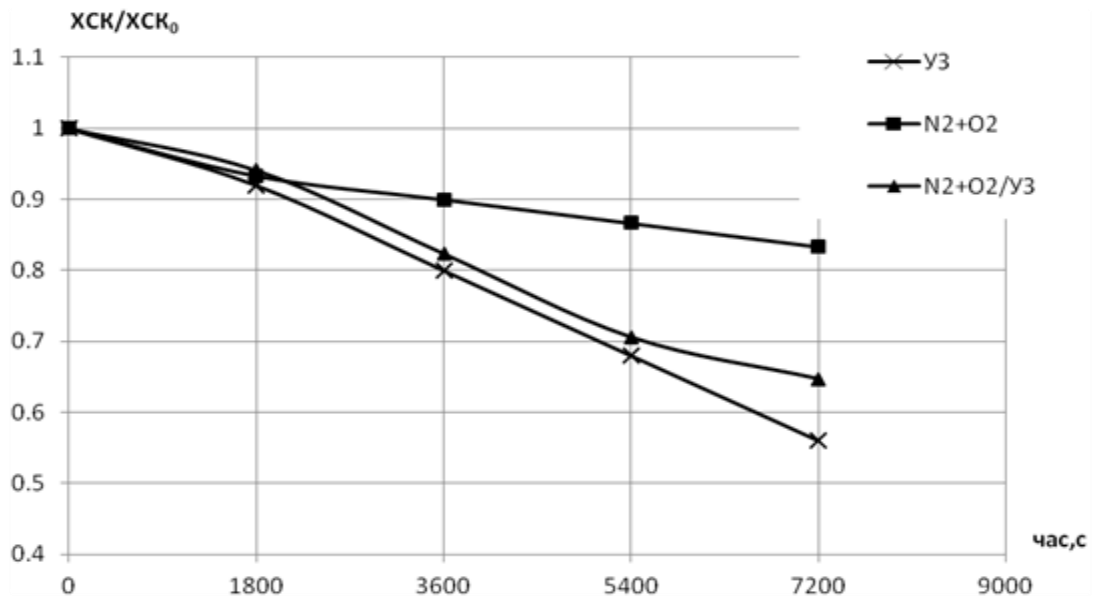


Рисунок 4.7. Залежність відношення $ХСК/ХСК_0$ від часу обробки стічних вод «Пивоварні «Кумпель» в атмосфері суміші газів при різних умовах процесу.

Аналізуючи дані, одержанні при вивченні впливу суміші газів на загибель мікроорганізмів (рис.4.8) можна зробити висновок, що при різних умовах проведення експерименту, дія самої суміші газів, озвучування води і спільна дія суміші газів з УЗ, досягаються близькі за значеннями кінцеві результати – $MЧ_k=11,1 \cdot 10^6$ КУО/см³ (в атмосфері суміші газів), $MЧ_k=10,9 \cdot 10^6$ КУО/см³ (при дії самого УЗ), $MЧ_k=14,1 \cdot 10^6$ КУО/см³ (при озвучуванні води в атмосфері суміші газів).

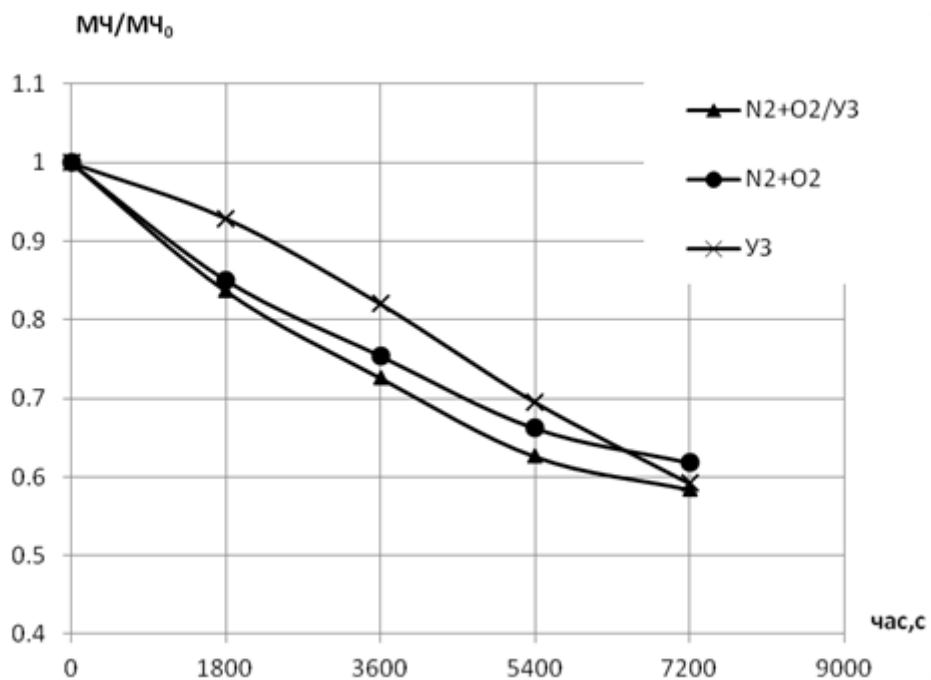


Рисунок 4.8. Залежність відношення $MЧ/MЧ_0$ від часу обробки стічних вод «Пивоварні «Кумпель» в атмосфері суміші газів при різних умовах процесу.

В процесі барботування газів різної природи в озвучуване середовище (рис.4.9) спостерігаємо руйнування органічних забруднень протягом всього часу проведення досліду. Сумісна дія кисню з УЗ, суміші газів з УЗ, а також дія самого УЗ проявили наближені результати впродовж однієї години обробки (зменшення в 1,3, 1,2 і 1,4 рази відповідно). Проте вже з 90 хв вплив кисню в озвучуваному середовищі є менш ефективним (зменшення з 532,48 мг $O_2/дм^3$ до 399,36 м $гO_2/дм^3$), ніж при барботуванні суміші газів (зменшення з 544 мг $O_2/дм^3$ до 384 мг $O_2/дм^3$) і при дії самого УЗ (зменшення з 632,32 мг $O_2/дм^3$ до

366,08 мг $O_2/дм^3$). Дана тенденція зберігається і до 120 хв. , де отримали такі результати: дія кисню з УЗ – зменшення в 1,45 рази ($XSK_K=366$ мг $O_2/дм^3$); дія суміші газів з УЗ – в 1,54 рази ($XSK_K=352$ мг $O_2/дм^3$); дія самого УЗ – в 1,9 разів ($XSK_K=332$ мг $O_2/дм^3$). Обробка досліджуваної води УЗ в присутності азоту є найбільш доцільною, оскільки вже з 30 хв спостерігаємо значний спад ХСК (в 1,4 рази від початкового значення, $XSK_P=465,92$ мг $O_2/дм^3$), що свідчить про зниження концентрації органічних сполук. Двогодинний вплив азоту з УЗ підтверджує доцільність застосування саме їх доповнюючої дії – вдалося досягти очищення води до $XSK_K=199,68$ мг $O_2/дм^3$, що відповідає зменшенню в 2,3 рази від початкового значення і наближається до значень санітарних норм при скидуванні стічних вод.

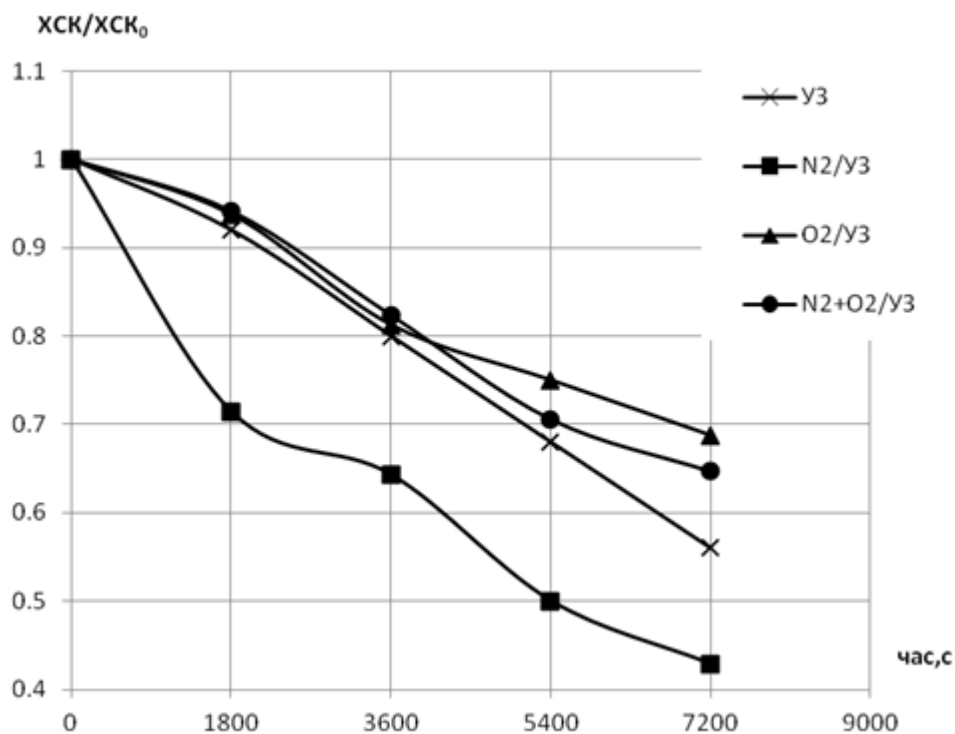


Рисунок 4.9. Залежність відношення XSK/XSK_0 «Пивоварні «Кумпель» від умов реалізації процесу

Порівнюючи одержані результати знезараження води від мікробіологічного забруднення (рис.4.10), можна зробити висновок, що озвучування води без подачі газу і спільне використання УЗ з сумішшю газів є близькими за значеннями (зменшення МЧ в 1,6 разів від початкового значення) і найменш

ефективними, а найкращі результати отримані при сумісній дії азоту та ультразвуку.

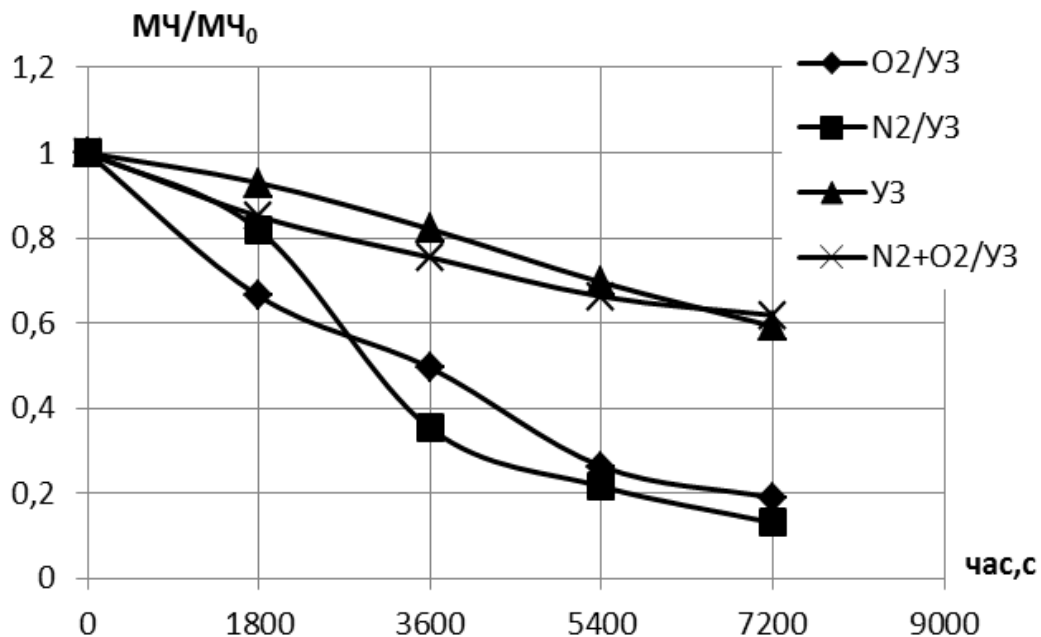


Рисунок 4.10. Залежність відношення $MЧ/MЧ_0$ «Пивоварні «Кумпель» від умов процесу

Як видно з наведених результатів (рис.4.10), сумісна дія кисню з УЗ і азоту з УЗ протягом двох годин проведення дослідів є різною. Впродовж перших 30 хв кращого ефекту досягнуто при барботуванні кисню (зменшення з $19 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $12,6 \cdot 10^6$ КУО/см³, тоді як при барботуванні азоту з $17,6 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $14,4 \cdot 10^6$ КУО/см³). З 60 хв спостерігаємо кардинально інші результати – при дії кисню зменшення в 2 рази, до $9,4 \cdot 10^6$ КУО/см³, а при дії азоту в 2,8 разів, до $6,2 \cdot 10^6$ КУО/см³. Через 30 хв азот проявляє вищу знезаражувальну дію (зменшення в 4,6 разів), ніж кисень (зменшення в 3,8 рази) в УЗ умовах. У кінцевому результаті після 120-ї хв дослідження, найвищого бактерицидного ефекту було досягнуто при спільній дії азоту з УЗ ($MЧ_k=2,3 \cdot 10^6$ КУО/см³), що в 7,6 разів менше від початкового значення. Барботування кисню в кавітаційних умовах не є настільки ефективним, оскільки кінцеве $MЧ_k=3,6 \cdot 10^6$ КУО/см³, що відповідає зменшенню лише в 5,2 рази.

4.3. Дослідження динаміки зміни вмісту органічних та біологічних забруднень стічних вод «Пивоварні «Кумпель» після кавітаційної обробки

У попередньому розділі було показано доцільність використання різних газів в кавітаційних умовах з метою підвищення ефективності очищення стічних вод пивоварних виробництв і можна зробити висновок, що двогодинна дія азоту в поєднанні з УЗ дає можливість ефективніше очистити стічні води, адже вдалося досягти очищення води до $X_{СКк} = 199,68 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$.

В результаті двогодинної обробки стічної води найвищого бактерицидного ефекту було досягнуто за спільної дії азоту з УЗ, що дозволило зменшити значення МЧ в 7,6 разів від початкового значення [27].

Як слідує із наведених вище результатів, найвищого очисного і знезаражуючого ефекту було досягнуто в атмосфері азоту. Тому подальші дослідження були спрямовані на встановлення закономірностей змін ХСК і МЧ при довготривалому зберіганні очищених стічних вод при доступі повітря і без нього.

Для дослідження використовували два зразки стічних вод: воду, оброблену лише в атмосфері азоту впродовж двох годин та воду, яку одночасно обробляли дією УЗ та азоту також впродовж двох годин. Тобто кінцеві значення одержаних ХСК і МЧ у подальших дослідженнях було прийнято за вихідні значення. Надалі кожну із вод зберігали як з доступом повітря, так і без нього, і впродовж певного часу періодично фіксували відповідні значення ХСК та МЧ.

На рисунку 4.11 показано залежність зміни ХСК від часу для стічної води, попередньо очищеної звукохімічним методом в присутності азоту при $T=313 \text{ К}$. Початкове значення ХСК становило $1330 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ для досліджуваної води без доступу повітря та $1040 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ з доступом повітря, яке надалі протягом всього дослідження зменшується. Без доступу повітря спад ХСК відбувається протягом перших 8 діб, а впродовж 8 та 20 доби змінюється незначно, тільки після 20 і до 26 доби ХСК знову зменшується.

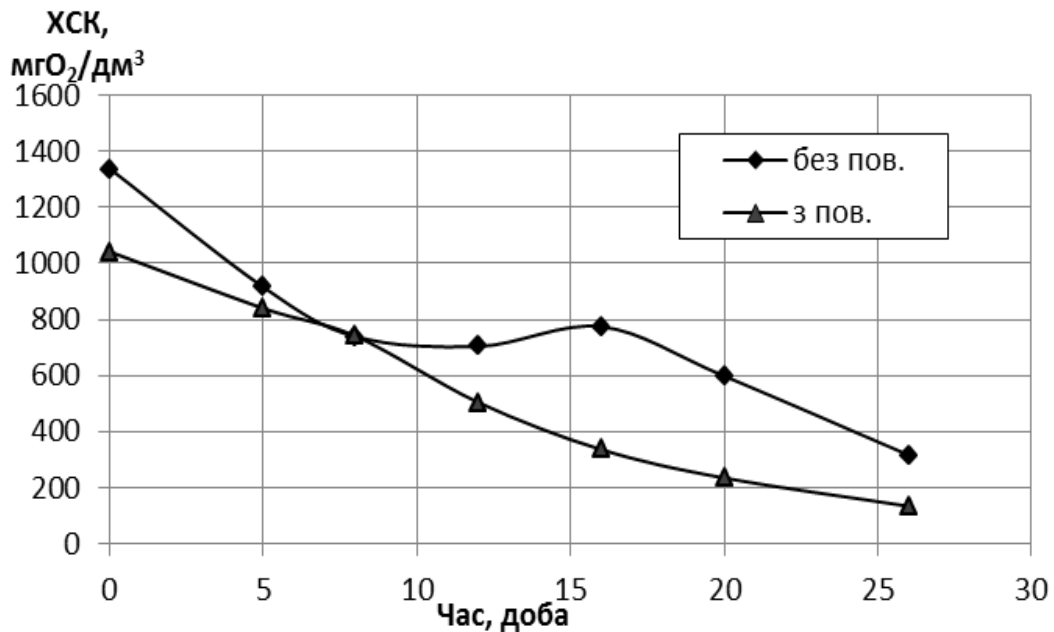


Рисунок 4.11. Залежність зміни ХСК від часу для стічної води пивоварні, попередньо очищеної звукохімічним методом в присутності азоту

При доступі повітря відбувається значне зменшення ХСК, що досягає значення 500 мг О₂/дм³ на 12 добу (для порівняння без доступу повітря на 12 добу ХСК становить 700 мг О₂/дм³) і до кінця дослідження суттєво змінюється, аж до значення ХСК 130 мг О₂/дм³ на 26 добу.

Отже, спостерігаємо зменшення ХСК, причому в умовах доступу повітря цей процес більш ефективний, ніж за умови, коли досліджувана вода знаходиться без доступу повітря. Очевидно, що в присутності кисню повітря в обробленій воді продовжують перебігати окислювальні процеси, що веде до зменшення ХСК.

Паралельно із визначенням ХСК було також проведено визначення загальної кількості МО у стічній воді з метою здійснення бактеріологічного її дослідження.

Щодо зміни МЧ спостерігаємо обернену картину. На рисунку 4.12 зображено залежність зміни МЧ від часу для стічної води пивоварні, попередньо очищеної звукохімічним методом в присутності азоту.

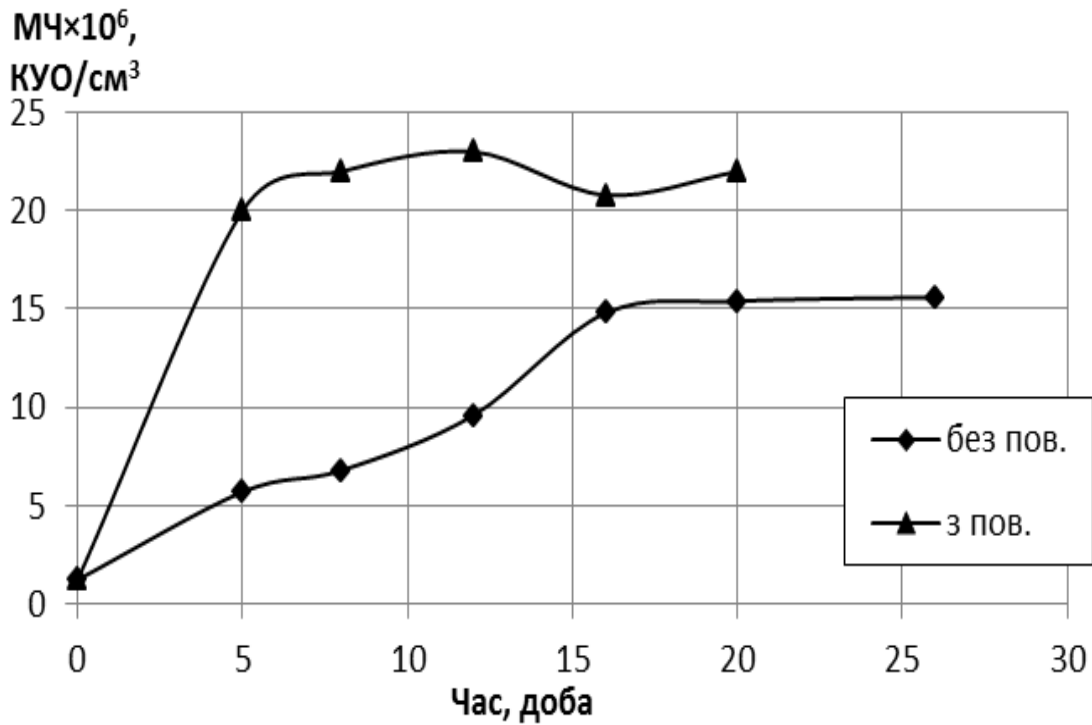


Рисунок 4.12. Залежність зміни МЧ від часу для стічних вод пивоварні, попередньо очищеної звукохімічним методом в присутності азоту.

Початкове значення МЧ становить $1,236 \times 10^6$ КУО/см³, яке надалі впродовж дослідження постійно зростає. Вже на 5 добу після очищення у воді з доступом повітря МЧ стрімко зросло до 20×10^6 КУО/см³ тобто більш, ніж у 20 раз з доступом повітря та в 5 раз без доступу повітря (на 5 добу МЧ становить $5,7 \times 10^6$ КУО/см³, без доступу повітря). Впродовж наступних 15-ти діб значення МЧ зростало для води без доступу повітря і практично не змінювалось з доступом повітря. Після 16 доби і до 26 доби спостерігається незначне збільшення МЧ як за умови доступу повітря так і без нього.

У досліджуваній воді, яка була аерована самим азотом при $T = 313$ К, початкове значення ХСК становило 1040 мг О₂/дм³ та 1340 мг О₂/дм³ відповідно без та з доступом повітря, і впродовж 25 діб в присутності повітря дане значення стрімко зменшувалось, що подано на рис. 4.13.

Вже на п'яту добу ХСК становило 580 мг О₂/дм³, а з 14 доби значення ХСК зменшилось до 390 мг О₂/дм³. В проміжку з 14 по 25 доби ХСК змінювалось незначно до кінцевого значення 215 мг О₂/дм³.

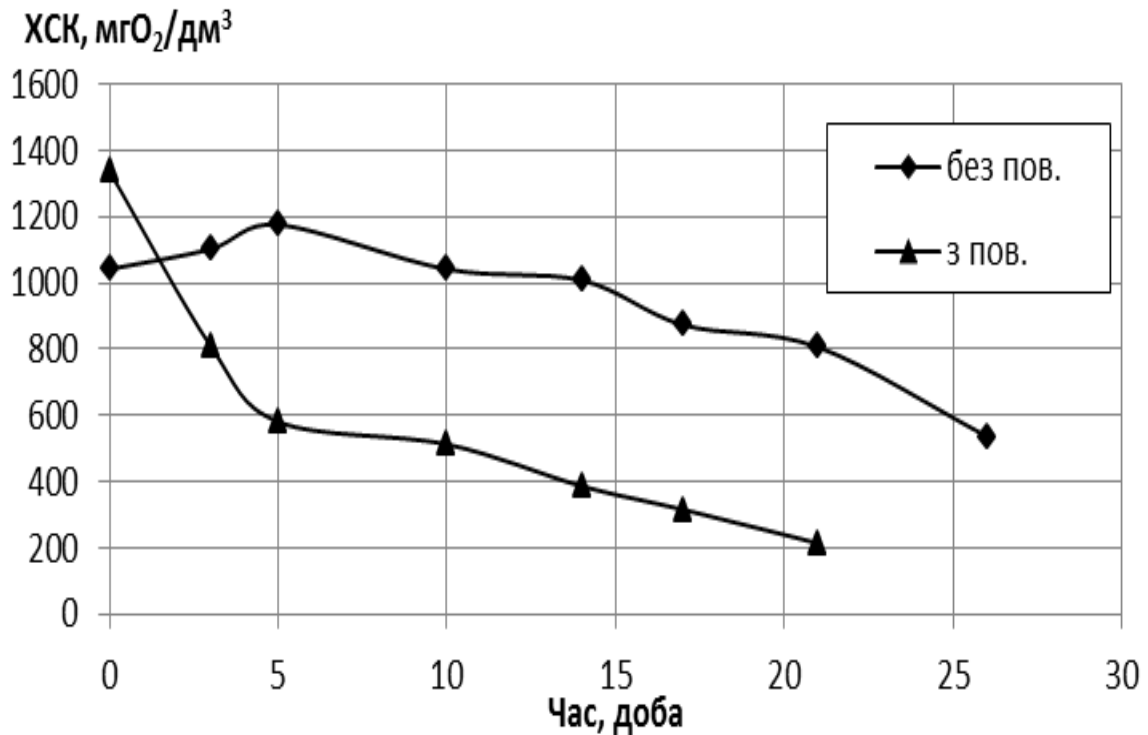


Рисунок 4.13. Залежність зміни ХСК від часу для стічних вод пивоварні, попередньо аерованої азотом без дії ультразвуку.

Але без доступу повітря спостерігається зростання ХСК на початку досліду до п'ятої доби, а надалі воно поступово зменшується аж до 25-ої доби з кінцевим значенням ХСК = 540 мг О₂/дм³, та це спадання є повільнішим, ніж в умовах доступу повітря.

Зміна МЧ даної досліджуваної води теж зростає як і у випадку води, підданої кавітаційній обробці, однак це зростання є меншим. За весь період досліду МЧ поступово збільшувалось, починаючи з $6,8 \times 10^6$ КУО/см³, що є початковим значенням. На кінець досліду МЧ становило $11,6-12,8 \times 10^6$ КУО/см³, тобто кількість мікроорганізмів зросла в 2 рази і майже однаково як з, так і без доступу повітря, що наведено на рис. 4.14.

Очищення проходило в присутності азоту та стічної води попередньо барботованої азотом за температури $T = 313$ К, без доступу повітря. Протягом

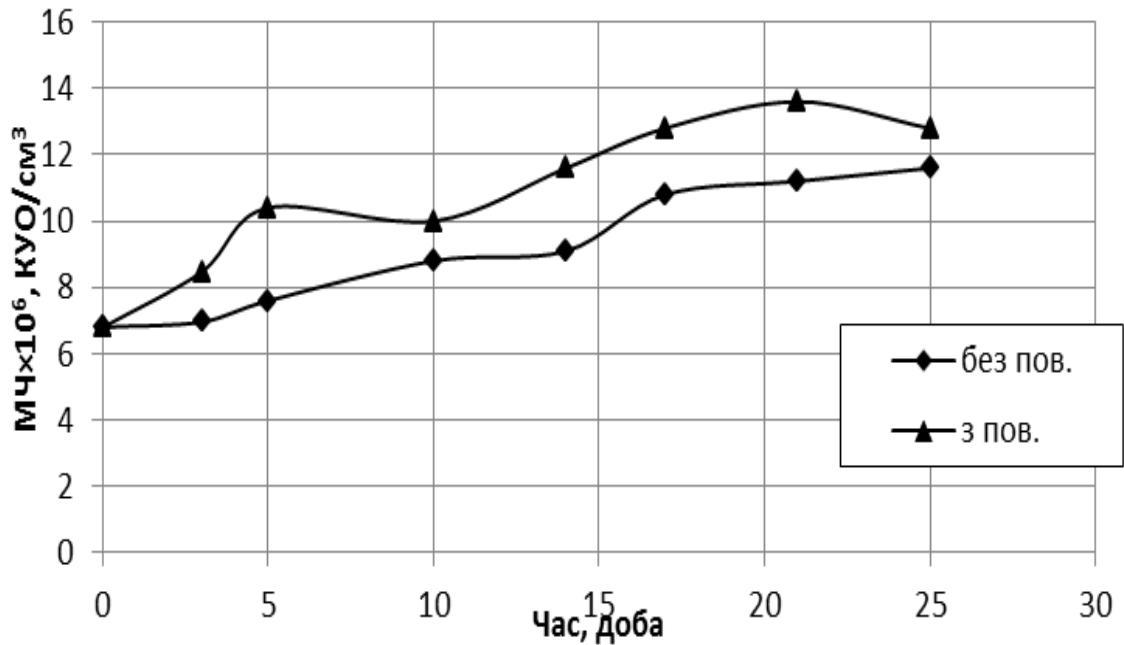


Рисунок 4.14. Залежність зміни МЧ від часу для стічних вод пивоварні, попередньо аерованої азотом.

На рисунку 4.15 зображено залежність зміни ХСК від часу для стічної води, попередньо очищеної звукохімічним методом.

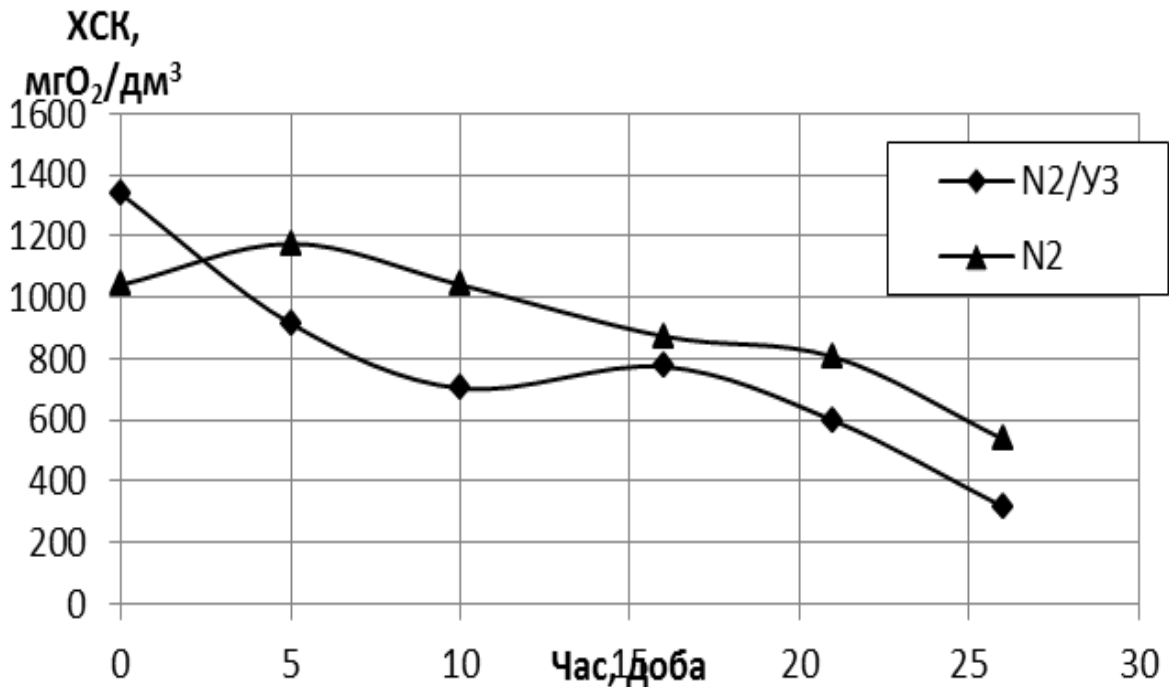


Рисунок 4.15. Залежність зміни ХСК від часу для стічних вод пивоварні, попередньо обробленої в атмосфері азоту і витриманої без доступу повітря

перших 5 діб ХСК збільшується у воді обробленій азотом і зменшується у воді підданій кавітаційній обробці.

Поступове зменшення ХСК відбувається у двох випадках практично однаково з 5 доби по 21 добу. Проте більшого ефекту досягається з водою попередньо обробленою ультразвуком в присутності азоту, кінцеве значення ХСК становить $320 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$.

Зменшення значення ХСК з $1340 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ до $390 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ відбувається за умови доступу повітря до стічної води, попередньо барботованої азотом (рис. 3.16).

Також за умови доступу повітря для досліджуваної води спостерігаємо зменшення значення ХСК і у стічній воді, попередньо очищеній звукохімічним методом в присутності азоту, що досягає найнижчого значення $134,4 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$.

На рис. 4.16 простежуються позитивні зміни значення ХСК досліджуваної води на відміну від значень ХСК, які отримано без доступу повітря до стічної води.

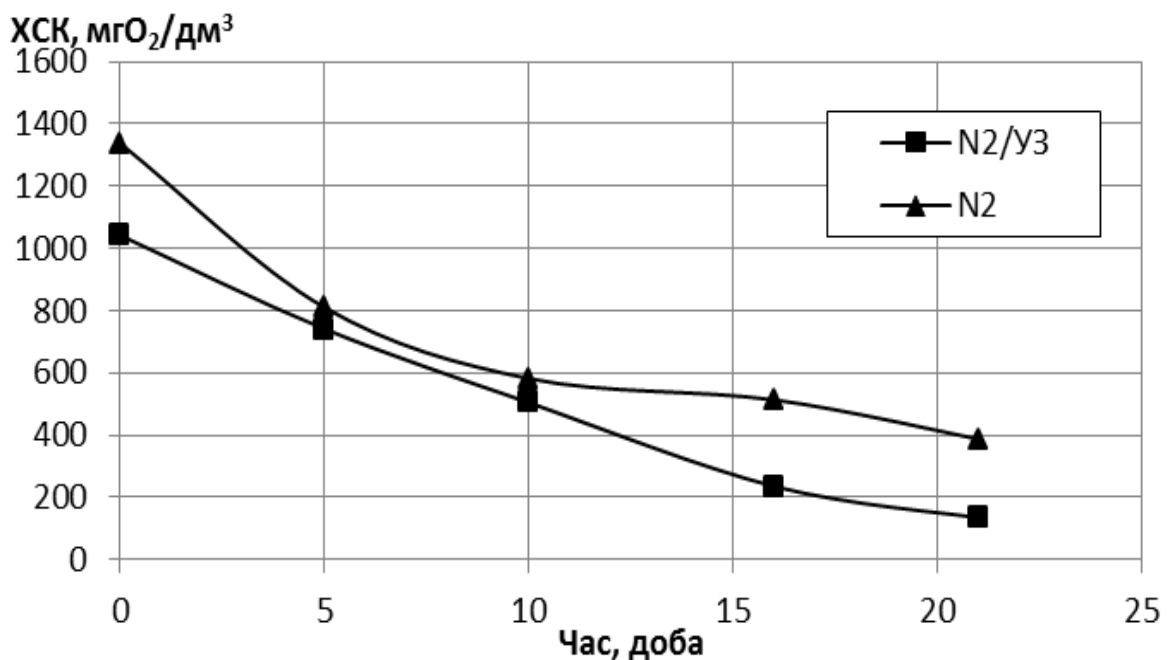


Рисунок 4.16. Залежність зміни ХСК від часу для стічних вод пивоварні, попередньо обробленої в атмосфері азоту і витриманої з доступом повітря.

Протягом всього періоду дослідження стічної води пивоварні за умови доступу повітря було прослідковано зменшення значення ХСК, що при використанні азоту в озвучуваному середовищі досягало зменшення в 2,3 рази ніж у воді, витриманій без доступу повітря. А при самому барботуванні азотом ця різниця становить лише в 1,3 рази. Тому можна зробити висновок, що ефективнішим, для очищення води буде використання сумісної дії азоту з ультразвуком за умови доступу повітря.

Незважаючи на метод очищення стічних вод та умови, при яких було проведено експеримент, досягнуто зменшення значення ХСК у всіх випадках, що представлено на рис. 4.17.

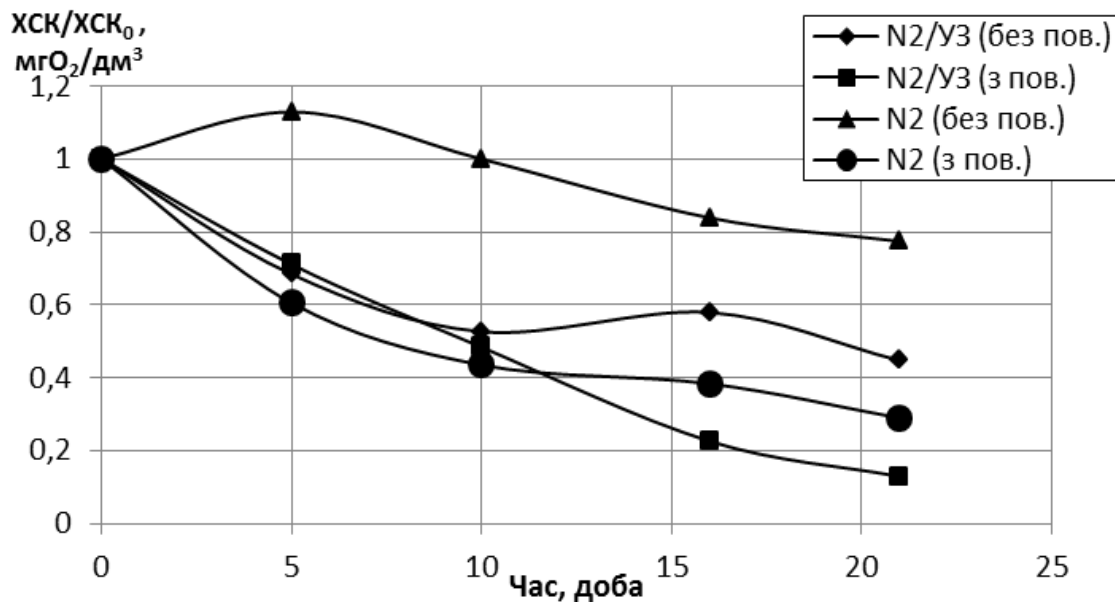


Рисунок 4.17. Залежність відношення ХСК/ХСК₀ від часу для стічних вод «Пивоварні «Кумпель», для різних умов експерименту

Найменш ефективним було використання обробленої барботуванням азоту стічної води і витримкою без доступу повітря, адже зменшення відбулось з 1041,6 м О₂/дм³ до 806,4 мг О₂/дм³, що відповідає зменшенню в 1,2 рази. Але за аналогічних умов сумісно з дією УЗ досягнуто кращих значень – зменшення з 1337,6 мг О₂/дм³ до 598,4 мг О₂/дм³, тобто в 2,2 рази. Середніх результатів отримано при використанні води, попередньо барботованої азотом за умови

доступу повітря – ХСК зменшилось з 1337,6 мг $O_2/дм^3$ до 387,1 мг $O_2/дм^3$, що відповідає зменшенню в 3,4 рази. Найефективніший результат показала сумісна дія азоту з УЗ в умовах доступу повітря, адже досягнуто зменшення ХСК в 7,7 разів від початкового значення (з 1041,6 мг $O_2/дм^3$ до 134,4 мг $O_2/дм^3$).

Обернену ситуацію спостерігаємо з МЧ (рис. 4.18), бо найменша кількість МО, яку було досягнуто в даному дослідженні здійснено в результаті довготривалого зберігання води попередньо аерованої азотом без доступу до неї повітря, зменшення не відбулося, а навпаки МЧ зросло з $6,8 \cdot 10^6$ КУО/см³ до 11,2 КУО/см³, тобто в 1,6 разів.

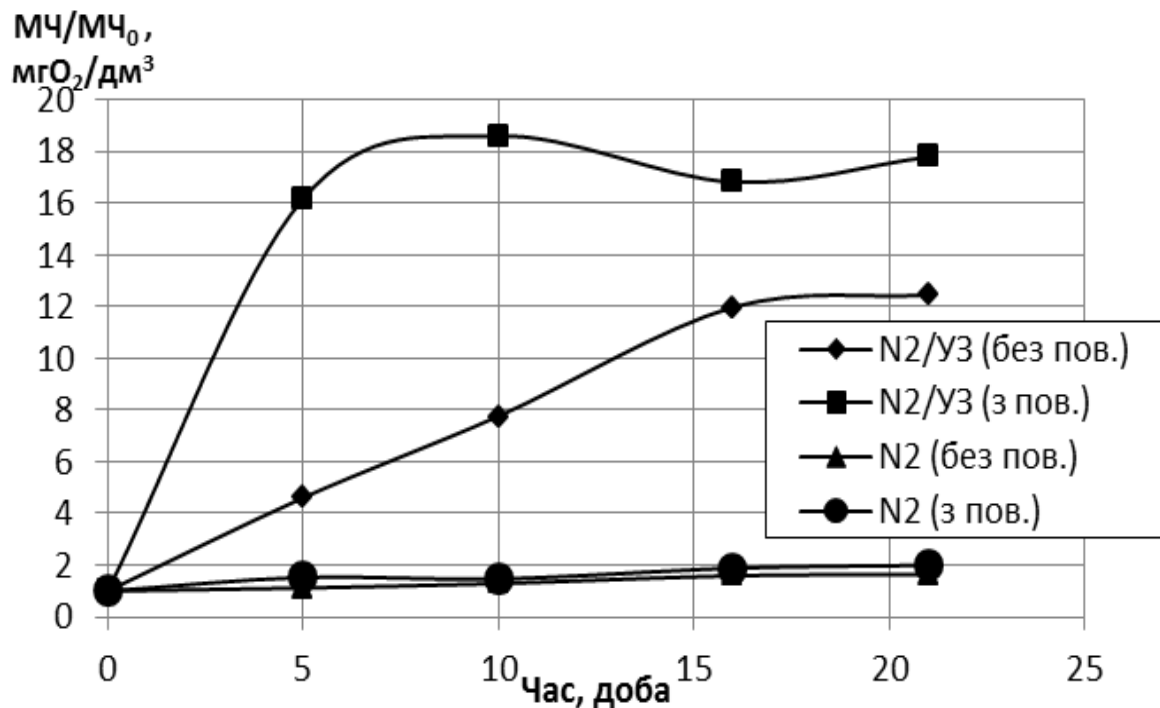


Рисунок 4.18. Залежність відношення МЧ/МЧ₀ від часу для стічних вод «Пивоварні «Кумпель», за різних умов експерименту.

При дослідженні СВ, попередньо аерованої азотом в умовах доступу повітря, також відбувається зростання значення МЧ з $6,8 \cdot 10^6$ КУО/см³ до $13,6 \cdot 10^6$ КУО/см³, що відповідає зростанню в 2 рази.

Сумісна дія УЗ та азоту як у випадку з доступом повітря до досліджуваної води, так і без нього сприяла ще більшому зростанню МЧ (з повітря з $1,2 \cdot 10^6$

КУО/см³ до 22*10⁶ КУО/см³, без повітря з 1,2*10⁶ КУО/см³ до 15,4*10⁶ КУО/см³) в 18 та 12 разів відповідно.

4.5. Дослідження кінетики процесу очищення стічних вод «Пивоварні «Кумпель»»

При аналізі кінетики процесу очищення стічної води від органічних сполук в напівлогарифмічних координатах можемо помітити (рис. 4.19), що криві спрямляються в логарифмічних координатах, тобто для його опису ми можемо застосувати кінетичне рівняння реакції першого порядку, що дає можливість визначити ефективну константу швидкості реакції.

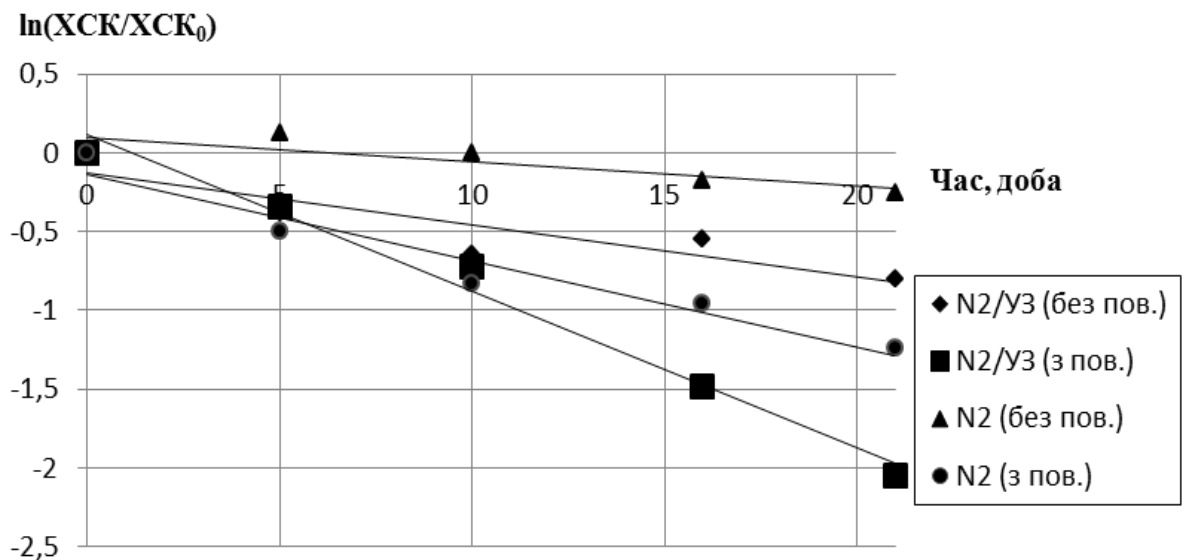


Рисунок 4.19. Напівлогарифмічна залежність $X_{СК}/X_{СК_0}$ від часу для стічних вод «Пивоварні «Кумпель»» за різних умов експерименту.

Відповідно ефективні константи швидкості водоочищення становлять – $6,36 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$ для попередньо барботованої води азотом та $11,48 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$ для СВ при використанні азоту в озвучуваному середовищі.

Щодо СВ які були в умовах без доступу повітря, то значення ефективної константи є дещо меншим. Адже, у випадку використання самого азоту було досягнуто значення ефективної константи швидкості – $1,79 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$, що в 3,6 разів нижче, ніж в умовах доступу повітря. Барботування азоту в озвучуваному

середовищі дозволило зменшити кількість органічних забруднювачів і його ефективна константа швидкості становить $3,81 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$.

Попередня дія УЗ в присутності N_2 і дія самого N_2 як в присутності повітря, так і без нього впродовж усього терміну пролонгованої дії газів (з повітрям та без повітря), сприяє зростанню МЧ для усіх вище наведених експериментальних даних. В той час, як аналогічні умови сприяють зменшенню органічних забруднень в СВ пивоварні «Кумпель» з одержаних експериментальних даних видно, що попередня дія N_2 і $\text{N}_2/\text{УЗ}$ сприяє зменшенню ХСК впродовж 25 діб витримки досліджуваної води як з повітрям так і без повітря.

Залишкове значення МЧ у попередньо оброблених стічних водах «Пивоварні «Кумпель» (рис.4.20) з N_2 і $\text{N}_2/\text{УЗ}$ спричинило наявність репродуктивних клітин дріжджів та бактерій, які при подальшому зберіганні води з доступом повітря та без нього мали наявне поживне середовище для можливості росту і розмноження.

Найменшої ефективною константи швидкості при очищенні води від біологічних забруднень (рис.4.20) одержано у випадку барботування азоту – $0,4 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$. Дія самого УЗ і вплив кисню є ідентичними – ефективна константа швидкості загибелі МО $0,7 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$ в обидвох випадках. Незначно вище значення константи швидкості водоочищення за спільної подачі азоту та кисню – $0,8 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$.

Тому можна зробити висновок, що найбільшої величини ефективною константи швидкості для руйнування органічних сполук в порівнянні з іншими результатами (табл. 4.2) досягнуто у випадку використання УЗ та азоту в умовах доступу повітря.

В порівнянні з результатами, які отримано за умов без доступу повітря у випадку барботування самим азотом або його спільна дія з УЗ, то останні відзначаються меншою ефективною константою швидкості.

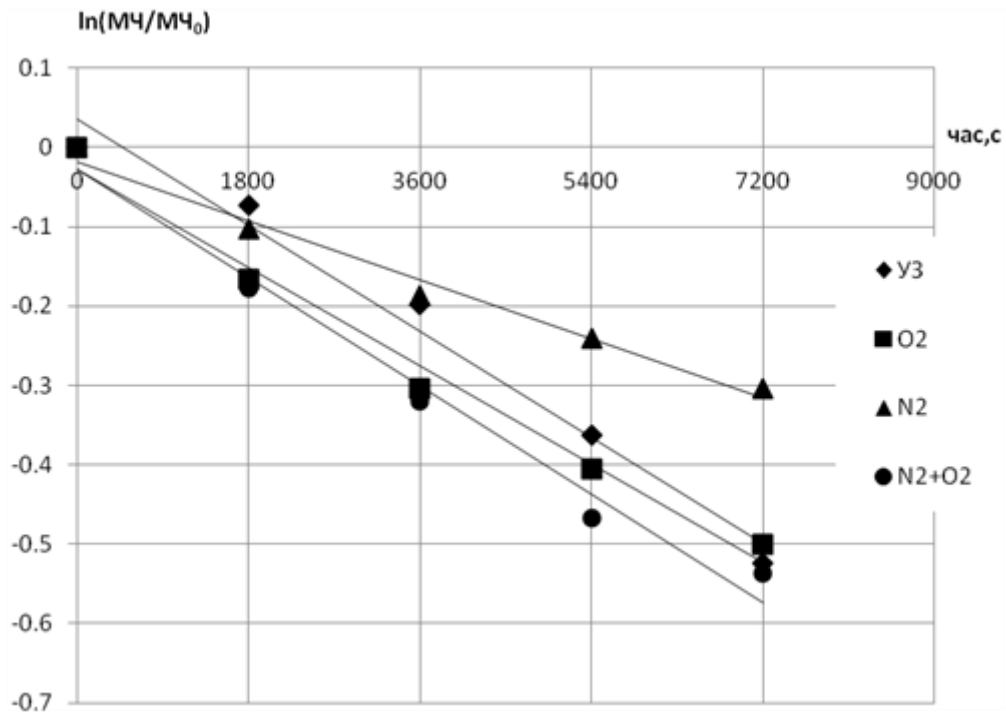


Рисунок 4.20. Напівлогарифмічна залежність МЧ/МЧ₀ стічних вод «Пивоварні «Кумпель» від часу в атмосфері газів різної природи.

Таблиця 4.2

Порівняльна характеристика ефективних констант швидкостей процесу очищення стічних вод від органічних забруднень за різних умов експерименту

Умови процесу	ХСК			
	З повітрям		Без повітря	
	$k \cdot 10^5, c^{-1}$	R	$k \cdot 10^5, c^{-1}$	R
N ₂	6,36	0,94	1,79	0,73
N ₂ /УЗ	11,48	0,98	3,81	0,81

В результаті дослідження стічних вод «Пивоварні «Кумпель», в яких спостерігається підвищений вміст органічних речовин та мікробіологічних забруднень, було проведено розрахунок ступеня руйнування органічних забруднень і ступеня знезараження води за різних умов процесу. Ступені

очищення розраховувалися для кінцевих значень ХСК і МЧ (в останню добу проведення дослідю).

Порівнюючи одержані результати руйнування органічних речовин за умови доступу повітря та без нього (рис.4.21) найнижчого ступеня очищення води досягнуто при барботуванні азоту без доступу повітря – 48,38%. Дещо кращий результат отримано при барботуванні азоту в озвучуваному середовищі без доступу повітря – 76,31 %. Найвищий ступінь руйнування органічних сполук було досягнуто як при спільній дії азоту з УЗ, так і при самому барботуванні азотом за умов доступу повітря – 87,09% та 83,94 відповідно.

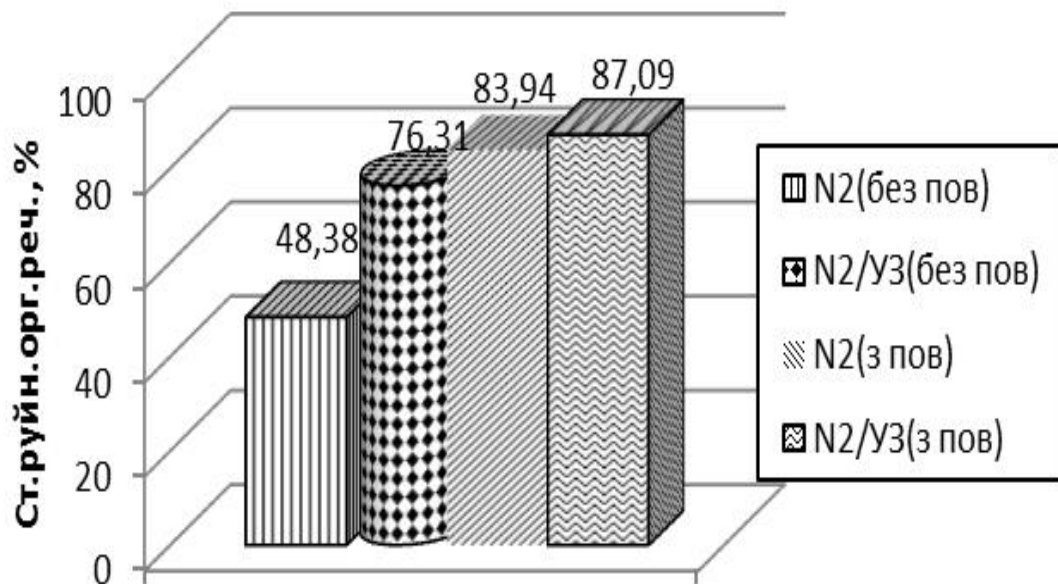


Рисунок 4.21. Ступінь руйнування органічних речовин на кінець експерименту за різних умов.

Відносний ряд активності впливу газів на процес руйнування органічних сполук у СВ «Пивоварні «Кумпель» виглядає так:



Попередня дія УЗ сприяла руйнуванню МО та розбивання їх на поодинокі агломерати. З доступом повітря значення МЧ зростало як при барботуванні самим азотом, так і при його спільній дії з УЗ в результаті залишкової кількості органічних сполук наявних в досліджуваній воді. За умов без доступу повітря також спостерігалось зменшення кількості МО у СВ попередньо оброблених азотом та в озвучуваному середовищі.

Паралельно із збільшенням значення МЧ зменшувалась кількість органічних речовин, тобто значення ХСК падало і досягло найнижчого значення – 134,4 мг О₂/дм³, що в 7,75 разів менше за початкове значення.

Можна зробити висновок, що в умовах доступу повітря руйнування органічних речовин відбувається краще, ніж без доступу до нього. Також спостерігається вищий ступінь руйнування за умови спільної дії азоту з УЗ шляхом пролонгованої дії.

4.6. Висновки та узагальнення до 4 розділу

1. Досліджено вплив кавітації в атмосфері азоту, кисню та суміші газів азоту і кисню в співвідношенні 1:1 на руйнування органічних речовин та біологічних забруднень, які містяться у стічних водах «Пивоварні «Кумпель».
2. Доведено ефективність впливу природи барботованого газу на руйнування органічних забруднень в досліджуваній воді та загибель МО. Найвищого очисного ефекту для руйнування органічних забруднень (зменшення ХСК в 2,3рази) та знезараження води від мікроорганізмів (зменшення МЧ в 7,6 рази) було досягнуто в кавітаційному полі в атмосфері азоту.
3. Показано, що процес руйнування органічних сполук та знезараження стічних вод пивоварні можна описати кінетичним рівнянням першого порядку, розраховано ефективні константи швидкості руйнування органічних сполук при довготривалому впливі повітря на попередньо кавітаційно оброблені стічні води в атмосфері азоту.
4. Досліджено довготривалий вплив повітря на попередньо очищені в кавітаційних умовах стічні води «Пивоварні «Кумпель» та розраховано ступені руйнування органічних речовин – 87,09 % та ступені знезараження води – 88,23 %, а також встановлений ряд активності впливу газів на органічні і біологічні забруднення в умовах кавітації.

Результати експериментальних досліджень, описані в даному розділі, опубліковані у наукових працях і апробовані на науково-технічних конференціях [52-54, 56, 58, 60].

РОЗДІЛ 5

УСТАТКУВАННЯ ДЛЯ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ПИВОВАРИННЯ ТА ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ПРОЦЕСУ

5.1. Опис конструкції вібраційного насоса-кавітатора

Для якісного знезараження стічних вод пивоваріння від біологічних та органічних забруднювачів, у тому числі і від пивних дріжджів виду *Saccharomyces*, пропонується використання комплексу очисного обладнання, технологічна схема якого відображена на рис.5.7. Згідно цієї схеми забруднені пивними дріжджами технологічні стічні води спершу подають на позицію грубого очищення, пропускаючи їх через решітку для затримання грубих домішок та шар дробини. У подальшому грубо очищені до (10^4-10^5) КУО/см³ стічні води поступають у відстійник, де важча фракція осідає на днище. Після 2-годинного відстоювання частково очищені пивні стічні води із відстійника подаються на позицію завершального тонкого очищення.

Основним очисним елементом позиції тонкого очищення є віброрезонансний електромагнітний насос-кавітатор, конструктивна будова якого відображена на рис. 5.1 - 5.4. У основу його роботи закладено загальновідомий принцип руйнівного впливу кавітаційних явищ на органічні та дріжджові забруднювачі води. Результати експериментальних досліджень впливу кавітації на наявні у воді дріжджі описані у багаточисельних роботах дослідників кавітації, зокрема в роботах [25, 33, 40, 45, 47]. Переважаючи більшість дослідників при цьому схиляються до думки, що першопричиною руйнівного впливу кавітації на дріжджові клітини є механічне руйнування оболонок їх клітин енергією сплескування кавітаційних мікро-бульбашок у поєднанні із згубним впливом на внутріклітинний вміст дріжджів, самоутворюваних у кавітаційному полі радикалів ОН та пероксиду водню (H_2O_2), які володіють підвищеною окисною здатністю, а в атмосфері азоту утворюються нітрозильні радикали.

Однак, незважаючи на доволі обнадійливі результати експериментальних досліджень, промислового устаткування для кавітаційного очищення стічної води від дріжджів все ще не створено. Слід зазначити, що певні надії тут покла-

далися на гідродинамічні лопатеві кавітатори [41]. Однак, через недостатню інтенсивність формованого ними кавітаційного поля та осідання продуктів загибелі бактерій на роторі та щілинах статора від їх використання для очищення висококонцентрованих пивних дріжджових стоків довелося відмовитись. Недостатньо ефективними виявились у використанні для очищення пивних стічних вод і віброрезонансні кавітатори [47]. У випадку їх використання причиною незначної ефективності виявилось швидкоплинне у часі забруднення дріжджами дек-збурювачів кавітації, потреба у частому їх очищенні від дріжджових відходів. Це стрімко підвищило непродуктивні затрати часу на обслуговування віброкавітаторів, а відповідно і понизило до несприйнятної їх продуктивність.

Тому нами створено власну конструкцію електромагнітного вібронасоса-кавітатора, позбавленого вище означених недоліків. Вібраційний електронасос-кавітатор містить корпус 1, у якому встановлено набране із листового електро-технічного заліза осердя 2 електромагніта із обмоткою котушки 3 (рис.5.1).

Над осердям 2 із повітряним проміжком на виготовлених із еластичного матеріалу пружних елементах 4 розміщено із можливістю коливних зворотно-поступальних переміщень вздовж геометричної осі корпусу 1 якір 5 електромагніта із жорстко прикріпленим до нього стрижнем 6. Від потрапляння перепомповуваної рідини у повітряний проміжок між осердям 2 та якорем 5 електромагніт захищено пружним елементом 4, еластична мембрана якого герметично прилягає до стрижня 6, не обмежуючи його коливні переміщення. На стрижні 6 зафіксовано поршень 7 для проштовхування перепомповуваної рідини у додаткову кавітаційну камеру 8 та рухомі деки-збурювачі кавітації 9. Над крайнім верхнім у коливному русі поршня 7 положенням у кришці 12 корпусу облаштовано впускні клапани 10 для забезпечення однонаправленого перетікання перепомповуваної рідини всередину корпусу 1 (рис.5.2) та підшипник ковзання 11, що охоплюючи коливний стрижень 6 унеможливорює його радіальні паразитні коливання.

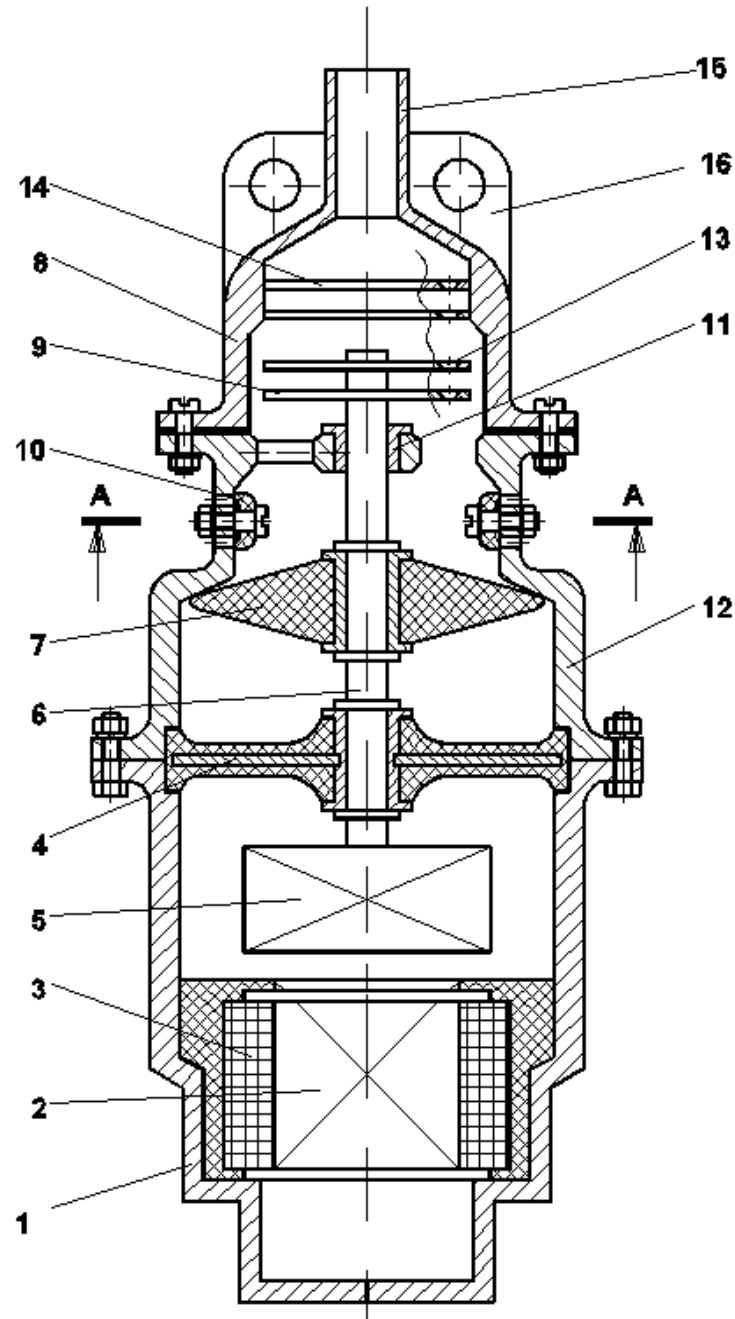


Рисунок 5.1. Принципова схема електромагнітного вібронасоса-кавітатора для очищення стічної води пивоваріння від дріжджових забруднень

Підшипник ковзання 11 закріплено у кришці 12 корпусу, яка одним торцем приєднана до корпусу 1, іншим - до додаткової кавітаційної камери 8. У кавітаційній камері 8 на хвостовику стрижня 6 закріплено рухомі деки-збурювачі кавітації 9, виконані у формі диска із пронизуючими його поверхню конічними отворами 13. Конічні отвори максимально щільно вкривають поверхню дек-збурювачів кавітації 9, вершини всіх їх конічних поверхонь спрямовано до осердя 2 електромагніта. Діаметр меншої основи зрізаних конічних поверхонь

цих отворів 13 рівний амплітуді коливань якоря 5 електромагніта, а величина конусності 2 : 1. Над рухомими деками-збурювачами кавітації 9 у кавітаційній камері 8 додатково закріплено аналогічні нерухомі деки-збурювачі кавітації 14, а над ними – відвідний патрубок 15 для з'єднання електронасоса-кавітатора із трубопроводом відведення перепомповуваної рідини. Там же на додатковій кавітаційній камері 8 облаштовано провущини 16 для кріплення чи підвішування на тросах електронасоса-кавітатора у ємності із перепомповуваною рідиною.

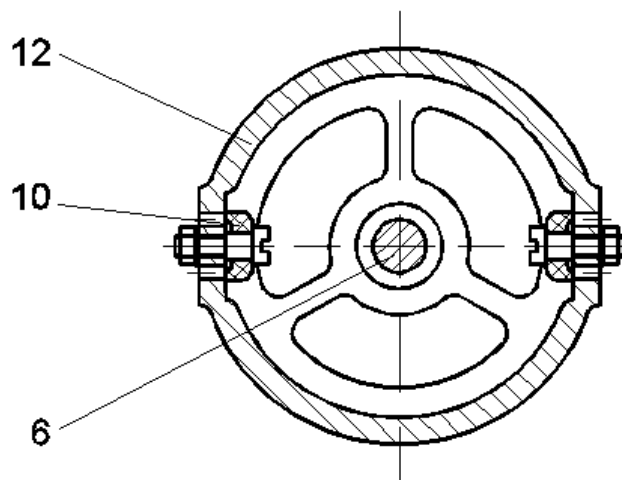


Рисунок 5.2. Розріз А – А (рис.4.1) на ділянці облаштування впускних клапанів

Робота електронасоса-кавітатора здійснюється наступним чином. Його опускають у ємність із перепомповуваною рідиною і закріплюють чи підвішують на тросах за допомогою провущин 16. Подають змінну напругу живлення, як правило 220 В при частоті 50 Гц, на обмотку котушки осердя його електромагніта. При цьому намагнічується осердя 2 електромагніта і якор 5 разом із стрижнем 6 та закріпленими на стрижні поршнем 7 і рухомими деками-збурювачами кавітації 9 притягується до осердя (рис.5.1). У рідині над поршнем 7 понижується тиск, що супроводжується відкриттям впускних клапанів 10 (рис.5.2) і порція перепомповуваної рідини через забірні отвори проникає всередину кришки корпуса 12 (рис.5.3).

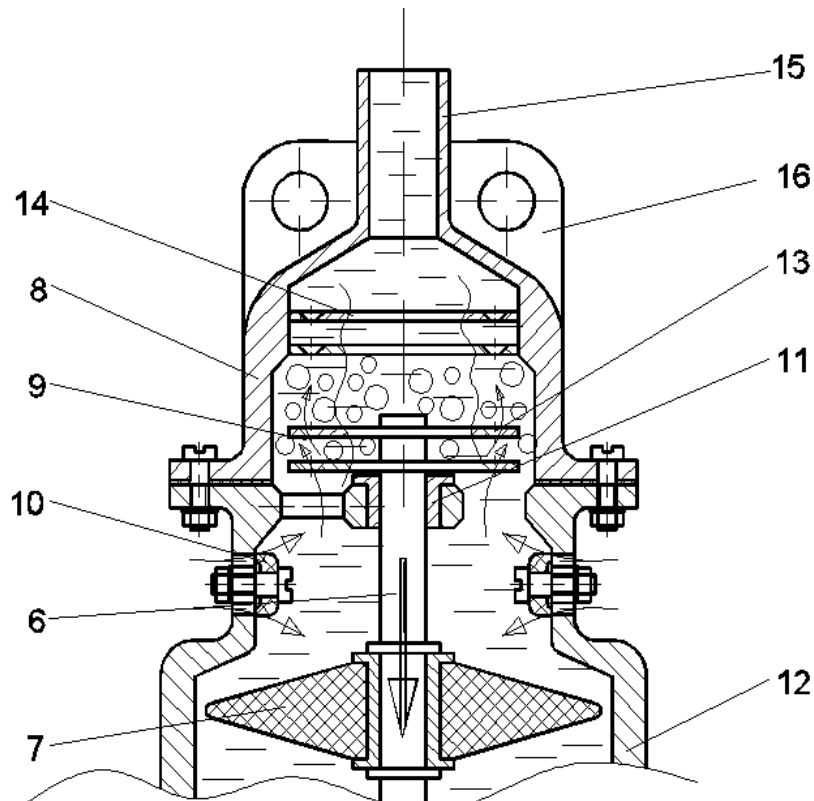


Рисунок 5.3. Формування кавітаційного поля та рух перепомповуваної рідини при переміщенні якоря до осердя електромагніта

При досягненні синусоїдою змінної напруги живлення півперіоду сила протягування якоря 5 до осердя 2 електромагніта понижується до нуля і пружний елемент 4 переміщає якорь 5 у крайнє віддалене від осердя положення. Разом із якорем віддаляються від осердя і прикріплені до якоря стрижень 6 та зафіксовані на ньому поршень 7 і рухомі деки-збурювачі кавітації 9. Тиск рідини над поршнем 7 при цьому наростає, закриваються впускними клапанами 10 забірні отвори, а чергова порція перепомповуваної рідини проштовхується поршнем спершу в додаткову кавітаційну камеру 8, а у подальшому через відвідний патрубок 15 у кавітаційній камері 8 в трубопровід подачі перепомповуваної рідини (рис.5.4).

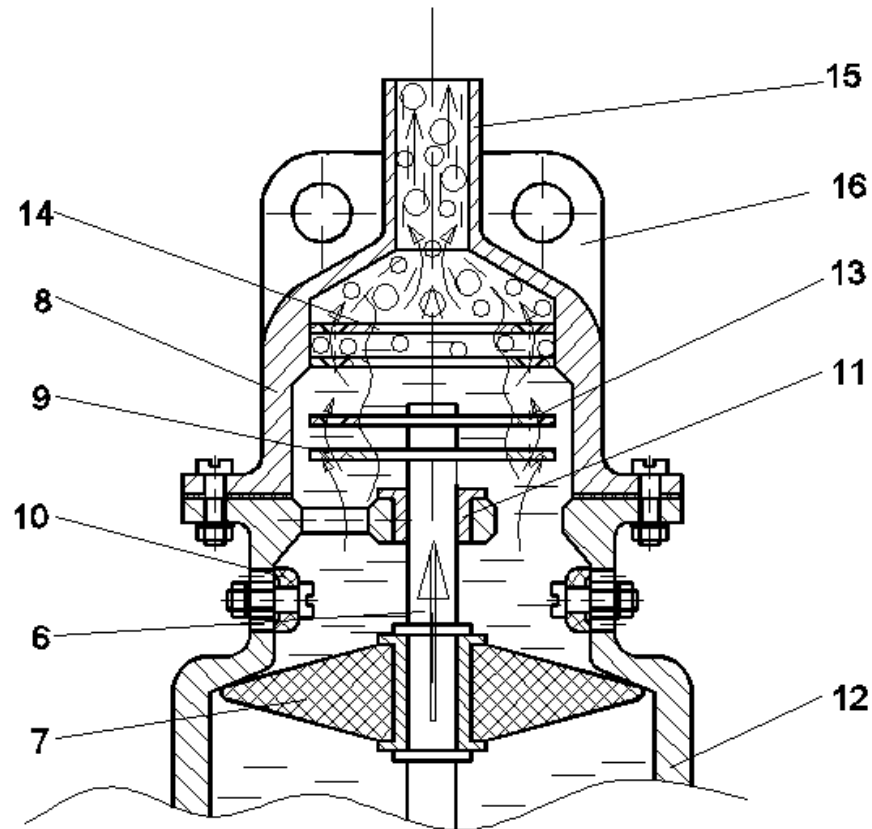


Рисунок 5.4. Формування кавітаційного поля та рух перепомповуваної рідини при переміщенні якоря від осердя електромагніта

Всі описані вище переміщення якоря 5, стрижня 6, поршня 7, рухомих деки-збурювачів кавітації 9 та впускних клапанів 10 повторюються і у від'ємний та всі подальші півперіоди змінної напругу живлення обмотки котушки 3 електромагніта, що забезпечує неперервний струмінь подачі перепомповуваної рідини під певним тиском, залежним від потужності електромагніта, розмірів та амплітудо-частотних характеристик коливних рухів поршня 7. Частота вібрацій якоря 5 електромагніта при цьому вдвічі перевищує частоту змінної напруги живлення обмотки котушки 3, тобто при частоті напруги 50 Гц частота переміщень якоря 5 та всіх приєднаних до нього елементів рівна 100 Гц.

У процесі коливних переміщень якоря 5 із стрижнем 6 у рідинному потоці, що наповнює простір над пружним елементом 4, у тому числі і простір додаткової кавітаційної камери 8, переміщуються прикріплені до стрижня 6 рухомі деки-збурювачі кавітації 9 (рис.5.3, рис.5.4). Амплітуда цих коливних

переміщень якоря 5, залежно від технічних характеристик електромагніта вібронасоса, знаходиться в межах 2,0 -:- 2,5 мм. При цьому при русі дек 9 в напрямі до осердя 2 електромагніта перепомповувана рідина із значною до 0,4 -:- 0,5 м/с швидкістю перетікає через конічні отвори 13 в кожному із дисків дек-збурювачів кавітації 9 в напрямі від отвору меншого діаметра, рівного амплітуді коливань якоря 5, до отвору основи конуса більшого діаметра. При вище вказаних значеннях конусності отворів та швидкостях рідинних струменів завдяки стрімкій зміні геометрії рідинного потоку на виході із конічних отворів понижується тиск у рідині, втрачається її щільність та понижується міцність. Це сприяє появі у рідині мікробульбашок, наповнених розчиненими у рідині повітрям та газами, нарощуванню їх кількості та розмірів із подальшим сплескуванням, що супроводжується виділенням певної енергії. Тобто, при переміщенні дек 9 в напрямі вершин пронизуючих їх поверхню конічних отворів 13 над рухомими деками 9 формується гідродинамічне кавітаційне поле певної інтенсивності, залежної від фізико-механічних та хімічних властивостей перепомповуваної рідини та геометрії конічних отворів у цих деках (рис.5.3).

При переміщенні якоря 5 і закріплених на ньому дек-збурювачів кавітації 9 у зворотньому напрямі від осердя 2 електромагніта кавітаційне поле над рухомими деками 9 завдяки підвищенню тиску в рідині щезає, перепомповувана рідина проштовхується поверхнями поршня 7 та рухомих дек 9 через конічні отвори у дисках нерухомих дек-збурювачів кавітації 14 і кавітаційне поле формується над їх поверхнями (рис.5.4). Таким чином, під час коливного руху якоря 5 до осердя 2 електромагніта кавітаційне поле у перепомповуваній рідині формується над поверхнею рухомих дек-збурювачів кавітації 9, а при русі якоря 5 від осердя 2 – над поверхнями нерухомих дек-збурювачів кавітації 14.

Наявність у додатковій кавітаційній камері кавітаційного поля забезпечує неперервний позитивний кавітаційний вплив у вібраційному електронасосі-кавітаторі на перепомповувану рідину, що проявляється у окисному знезараженні формованими в кавітаційному полі радикалами *ОН*, нітро-

кисильними радикалами та пероксиду водню органічних та біологічних забруднювачів води та рідин на її основі.

У вібраційному електронасосі-кавітаторі, завдяки облаштуванню додаткової кавітаційної камери із рухомими та нерухомими деками-збурювачами кавітації, перепомповувані рідини на основі води, проходячи через кавітаційну камеру, неперервно піддаються знезаражувальній кавітаційній обробці, що забезпечує покращення їх споживчих властивостей.

5.2. Визначення оптимальних режимів роботи кавітатора

Як відомо з попередніх досліджень [47], ефективність роботи вібраційних кавітаційних пристроїв залежить від таких факторів: амплітуди, частоти коливань дек-збурювачів кавітації та фізико-хімічних характеристик оброблюваного середовища (температура, тиск, в'язкість тощо). Оскільки кавітаційну обробку стоків проводили при температурах, близьких до кімнатної, та при атмосферному тиску, з метою пошуку оптимальних умов роботи змінювали тільки амплітуду коливань та частоту.

На рис. 4.5 наведена залежність споживання електроенергії від зміни частоти коливань дек-збурювачів при максимальній амплітуді коливань 2мм.

Як видно з результатів вимірювання споживаної потужності в діапазоні 10-100 Гц спостерігаємо 3 мінімуми споживання : при 37, 63 та 85 Гц. Ці режими відповідають резонансу, коли частота коливань зародків кавітації (бульбашок азоту) є кратною частоті коливань дек-збурювачів кавітації. Зазначимо, що без барботування газів енергоспоживання зростає, так як кавітація за декілька секунд повністю дегазує рідину, що веде до зниження ефективності утворення кавітаційних бульбашок і як наслідок, до затухання кавітації. Таким чином, оптимальною частотою при застосуванні вібраційного електронасоса-кавітатора є частота 37 Гц, при якій його енергоспоживання є мінімальне.

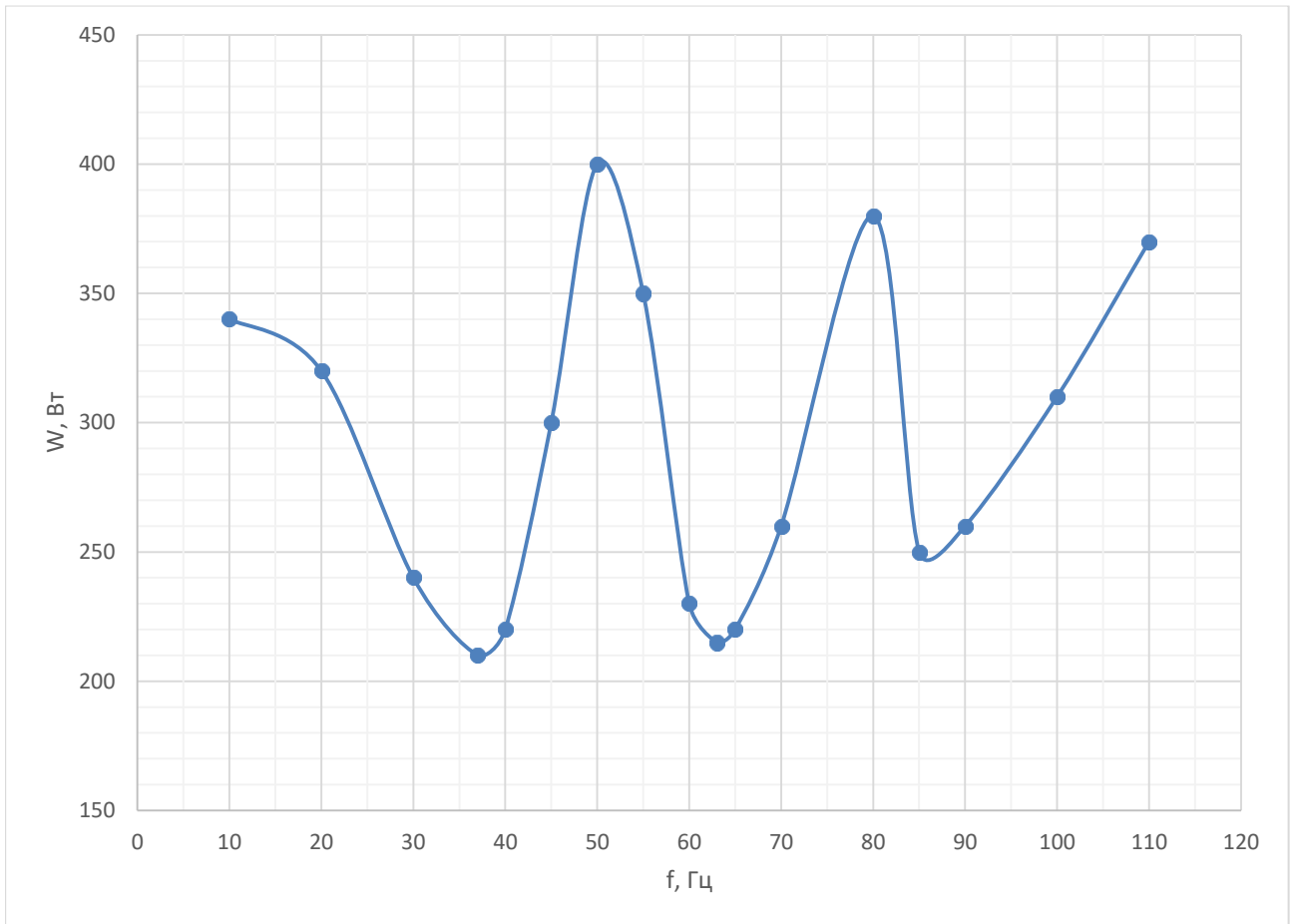


Рисунок 5.5. Залежність енергоспоживання кавітатора від частоти коливань дек-збурювачів кавітації. Амплітуда – 2мм, середовище – стічні води пивоварні, барботований газ – азот.

Нами було встановлено (рис.5.6), що незалежно від того, яким способом збурювалась кавітація (ультразвуковим, віброрезонансним чи за допомогою електронасоса-кавітатора) спостерігається майже однаковий ефект при очищенні дріжджових стоків – константи деградації біологічних забруднень є величинами одного порядку і відрізняються на 10 – 15 %.

Таким чином, незалежно від способу збурення кавітації, спостерігаються однакові очисні ефекти – деградація органічних та біологічних забруднень в кавітаційному полі.

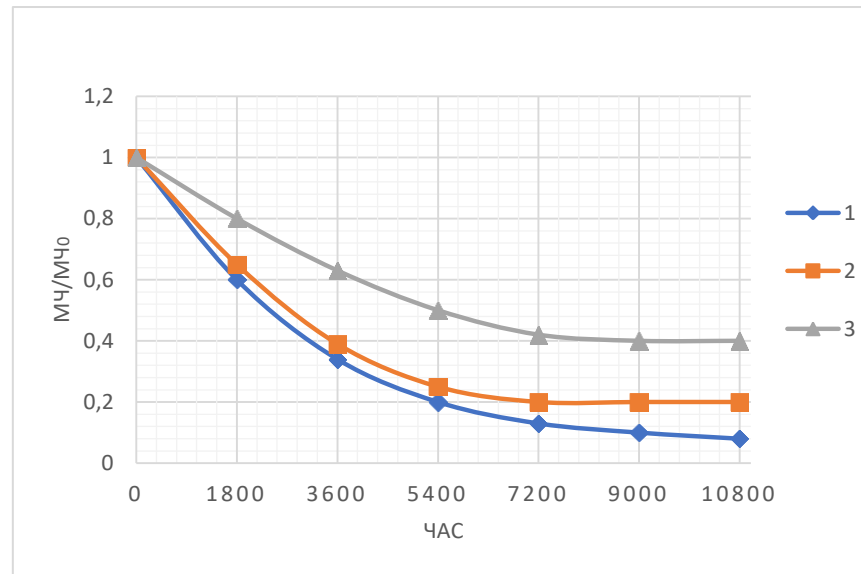


Рисунок 5.6. Криві зміни мікробного числа дріжджових стоків пивоварні при різних способах збурення кавітації, приведеними на 100Вт споживаної енергії : 1 – ультразвуковий ($k_d = 1.15 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$), 2 – віброрезонансний ($k_d = 1.24 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$), 3 – за допомогою електронасоса-кавітатора ($k_d = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$) в атмосфері азоту

5.3. Технологічна схема очищення дріжджових стоків пивоварні

Принципова технологічна схема очищення дріжджових стоків пивоварних підприємств наведена на рис. 5.7.

Високонцентровані стоки дріжджів подаються через решітку 1 для вловлювання крупних агломератів дріжджів та інших завислих речовин (дробини) на фільтр 2, фільтруючим шаром якого є шар дробини висотою 50мм. Далі грубо очищені стоки подаються через відстійник 4 в ємність 5, де проходить змішування із стоками, які утворились при митті обладнання. Суміш дробини і дріжджів скидається у ємність 3 і утилізується. Усереднені стоки із ємності 5 через теплообмінник 7 подаються в робочу зону вібраційного електронасоса-кавітатора 8, куди також поступає рециркулюючий азот.

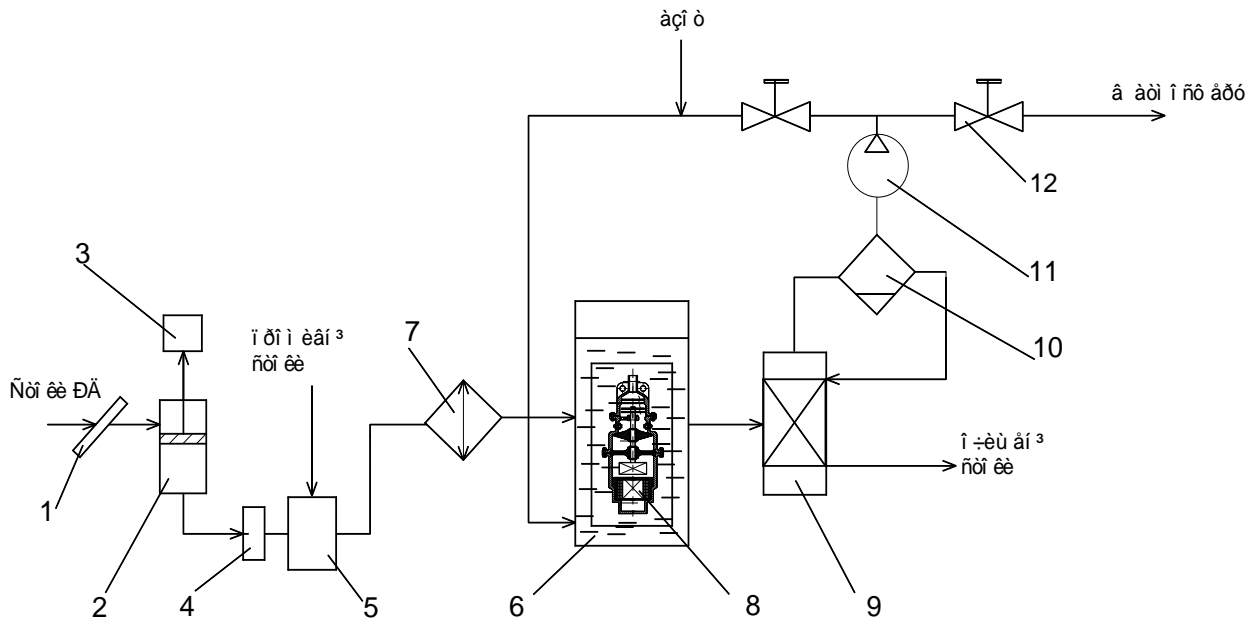


Рисунок 5.7 - Принципова технологічна схема очищення дріжджових стоків пивоварних підприємств: 1 – решітка, 2 – фільтр з дробини, 3 – ємність для скидання суміші дробини і дріжджів; 4 – відстійник, 5 – ємність для усереднення стоків, 6 – ємність, 7 – теплообмінник, 8 – вібраційний електронасос-кавітатор, 9 – адсорбер, 10 – сепаратор, 11 – компресор, 12 – вентелі.

Після знезараження вода поступає в адсорбер 9, заповнений природними цеолітами (глауконітом, палигорськітом) для адсорбції неконвертованих органічних забруднень, а гази (азот із сумішшю вуглекислого газу) проходять через сепаратор 10 і компресором 11 частково повертаються в робочу зону вібраційного електронасоса-кавітатора 8, а частково скидаються в атмосферу.

5.4. Узагальнення та висновки до 5 розділу

1. Спроековано та наведено опис конструкції електромагнітного вібраційного насоса-кавітатора для процесу очищення стічних вод із підвищеним вмістом органічних та біологічних забруднень.

2. Встановлено оптимальна частота - 37Гц, при якій електроспоживання є мінімальним при роботі електромагнітного вібронасоса-кавітатора.
3. Створено технологію очищення стічних вод пивоварних підприємств від органічних та біологічних забруднень, зорієнтовану на використанні електромагнітного вібронасоса-кавітатора, що дозволяє підвищити ефективність процесів очищення на 25%-85% в залежності від природи барботованого газу та умов застосування.

Результати експериментальних досліджень, описані в даному розділі, опубліковані в наукових працях і апробовані на науково-технічних конференціях [57, 63-65].

РОЗДІЛ 6

ПОШУК ШЛЯХІВ РОЗШИРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Спиртова промисловість – одна з найбільших галузей народного господарства за кількістю утворюваних відпадків і стічних вод у харчовій галузі. Стічні води спиртових заводів характеризуються нестабільним вмістом органічних речовин. Єдина відмінність стоків спиртових підприємств – дуже низький вміст біологічного забруднення (практично на межі визначення) в порівнянні із стоками пивних підприємств. Тому пошук нових шляхів очищення стічних вод від органічних забруднень і на сьогодні є актуальною задачею. Одним із таких способів може бути застосування енергії акустичної кавітації, про що свідчать результати наших попередніх досліджень.

На вільно радикальний ланцюговий характер процесів окиснення органічних сполук впливає багато чинників: температура, тиск (парціальний тиск кисню), наявність ініціаторів чи інгібіторів, природа розчинника, вплив води та ін. Введення до такої системи ще одного фактора – акустичної кавітації, - ефективність якої, своєю чергою, також залежить від температури, тиску, природи газу, фізико – хімічних характеристик субстрату, потужності, частоти УЗ – веде до ускладнення експерименту та одержання позитивних результатів. Тому для визначення оптимальних умов процесу необхідно вивчати вплив кожного із вищеперечислених чинників окремо.

6.1. Дослідження впливу природи газу на кавітаційне очищення стічних вод спиртзаводу

Об'єктом дослідження були стічні води спиртзаводу. Досліджуючи вплив газів на кавітаційне очищення модельних розчинів використовували азот, кисень і суміш азоту та кисню у співвідношенні 1:1. Розрахунки проводилися для одержаних експериментальних даних в атмосфері газів з

використанням УЗ і без нього при $T=308\text{ К}$, $P=1 \cdot 10^5\text{ Па}$, $\nu=22\text{ кГц}$, аналогічно як і при дослідженнях стічних вод пивоварні.

Органічні сполуки в промислових стічних водах спиртзаводу представлені різними класами, наявність яких залежить від багатьох факторів. Такі сполуки під впливом фізико-хімічних процесів постійно перетворюються, тому краще використовувати їх сумарний вміст, який характеризується показником ХСК.

Оскільки початкові значення ХСК_0 у досліджуваному середовищі були різними ($4000\text{-}500\text{ мгО}_2/\text{дм}^3$), аналіз отриманих експериментальних даних, як видно з рис.6.1, показує, що при постійній температурі $T=308\text{ К}$ спостерігається зменшення ХСК. Тому подальші дослідження проводилися при початкових значеннях ХСК_0 ($1000\text{-}500\text{ мгО}_2/\text{дм}^3$), а для порівняння зміни вмісту органічних забруднень протягом процесу обробки приведено залежність зміни $\text{ХСК}/\text{ХСК}_0$.

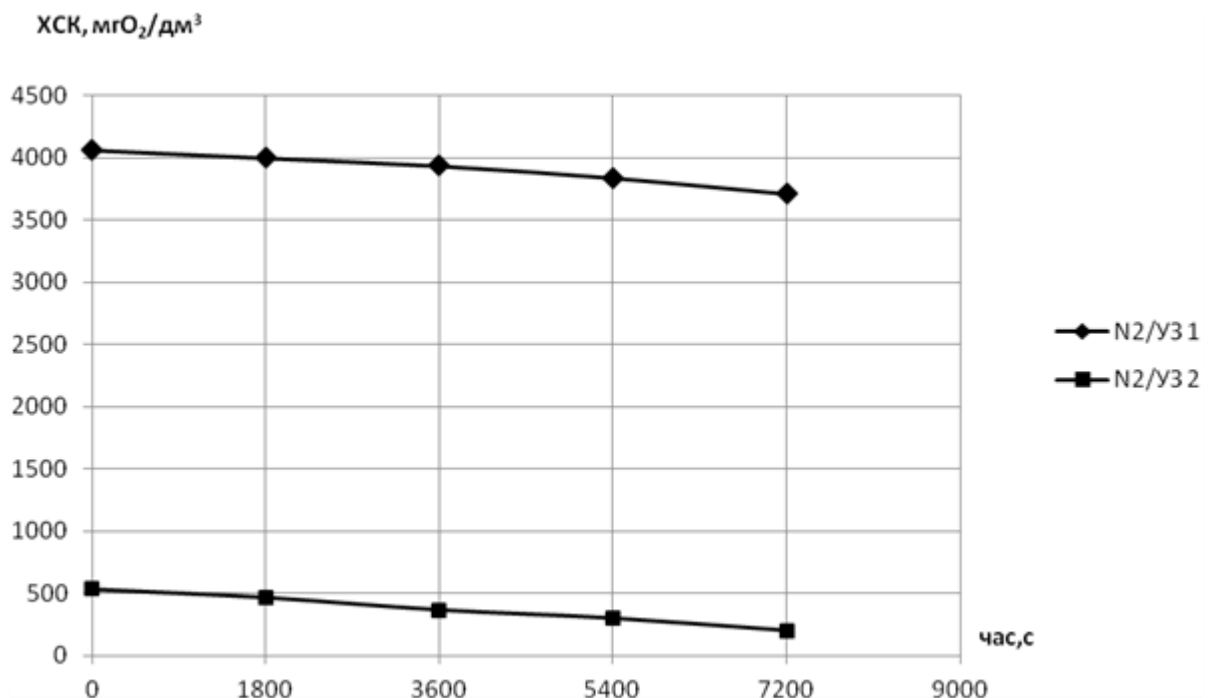


Рисунок 6.1. Залежність ХСК стічної води спиртзаводу від часу обробки

На рисунку 6.2 показана залежність співвідношення $X_{СК}/X_{СК_0}$ в залежності від тривалості озвучування. Як слідує з рис. 6.2, найбільшого очисного ефекту від органічних домішок досягається при спільному використанні УЗ з газом. Вже після першої години дії УЗ в присутності азоту проявляється збільшення очисної дії в порівнянні з окремою дією УЗ чи азоту.

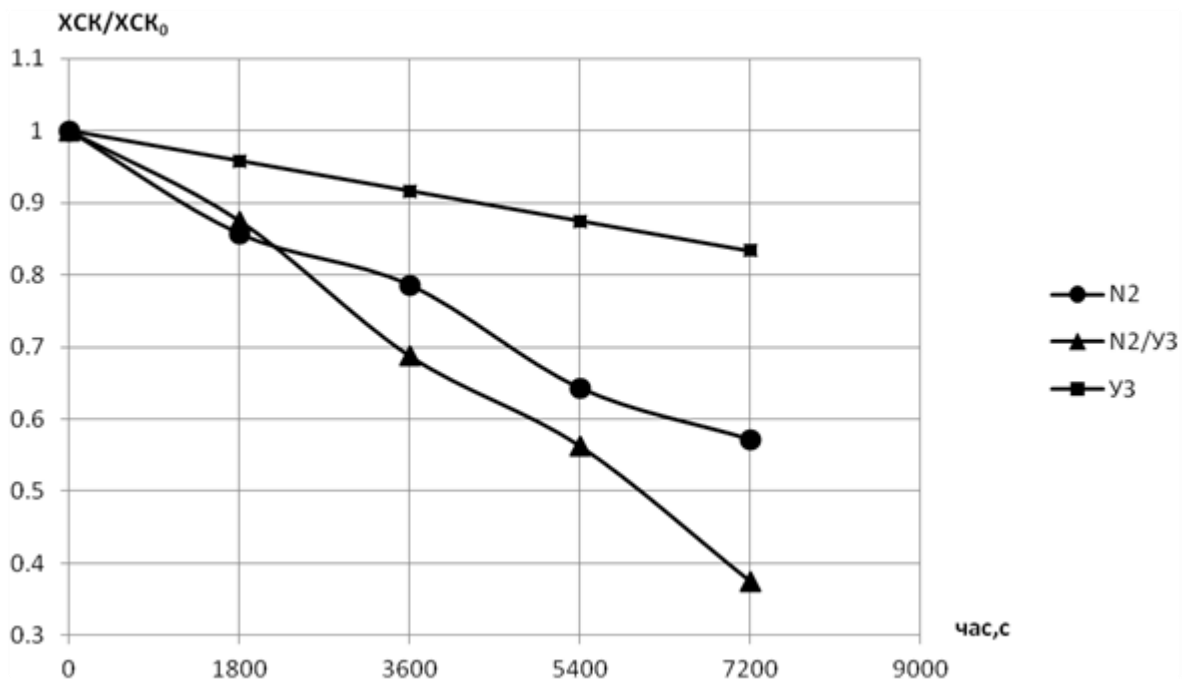


Рисунок 6.2. Залежність $X_{СК}/X_{СК_0}$ стічної води спиртзаводу від часу обробки при різних умовах експерименту

Після двогодинного озвучування стічної води в присутності азоту настає зменшення вмісту органічних речовин – до $199 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$, що в 2,67 разів менше порівняно з початковим значенням $X_{СК_{Поч}}=532 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$, при дії азоту до 266, що в 1,74 разів менше порівняно з $X_{СК_{Поч}}=465 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$, УЗ – зменшення ХСК на $133 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$, що в 1,2 разів менше з $X_{СК_{Поч}}=798 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$. Самостійне використання УЗ на 56 % менш ефективно, ніж спільне його використання з газом. Очисна дія самого азоту від дії азоту з ультразвуком в перші 30 хв є майже однаковою, проте вже через годину відбувається значне руйнування органічних домішок в УЗ полі.

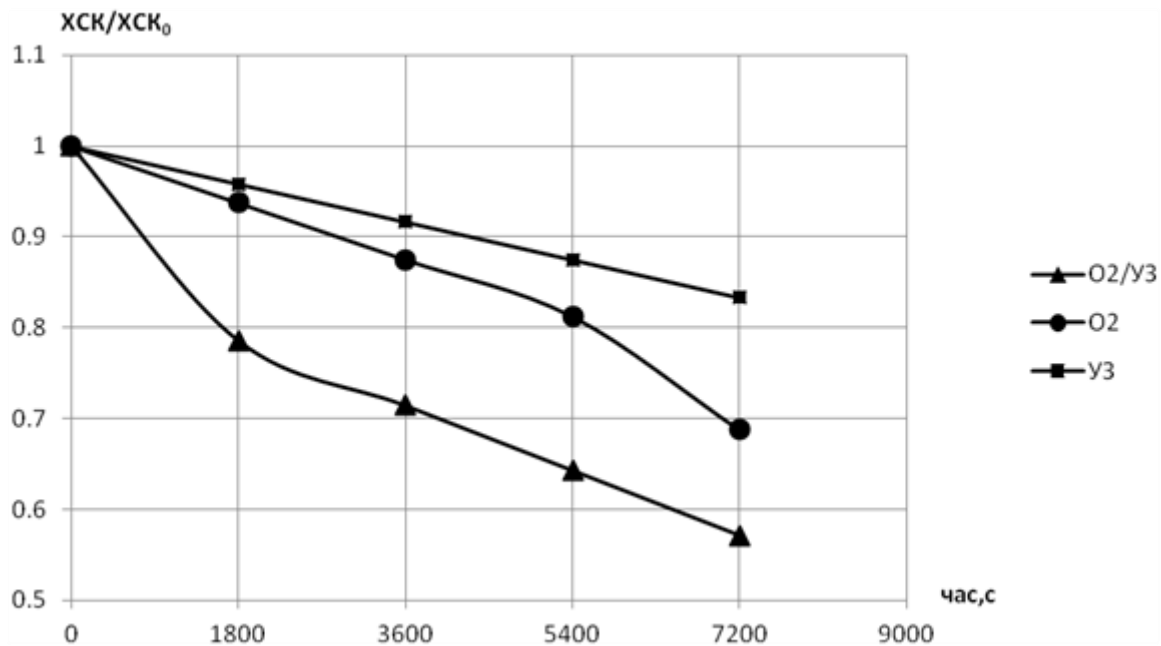


Рисунок 6.3 Залежність XSK/XSK_0 стічної води спиртзаводу від часу обробки

При дослідженні впливу кисню доведено (рис. 6.3), що найефективнішим є очищення від органічних домішок за спільного використання УЗ з цим газом, а окреме використання кисню або УЗ дає значно нижчий ефект. Уже після першої години дії УЗ у присутності кисню проявляється збільшення очисної дії порівняно з дією самого лише УЗ. Щодо кисню, то він ефективний лише в поєднанні з УЗ. Як і безпосередньо сам лише УЗ є на 32% менш ефективним порівняно із сумісною дією $O_2/УЗ$.

Аналізуючи результати експериментів, бачимо, що протягом двох годин озвучування стічної води в присутності кисню ХСК зменшується до $266 \text{ мг } O_2/\text{дм}^3$, що в 1,74 разів менше порівняно з початковим значенням $XSK_0 = 465 \text{ мг } O_2/\text{дм}^3$. Самостійне використання УЗ на 31% менш ефективне, ніж спільне його використання з газом. Очисна дія самого кисню від дії УЗ мають наближені результати, проте в останні пів години кисень показав кращий результат руйнування органічних сполук.

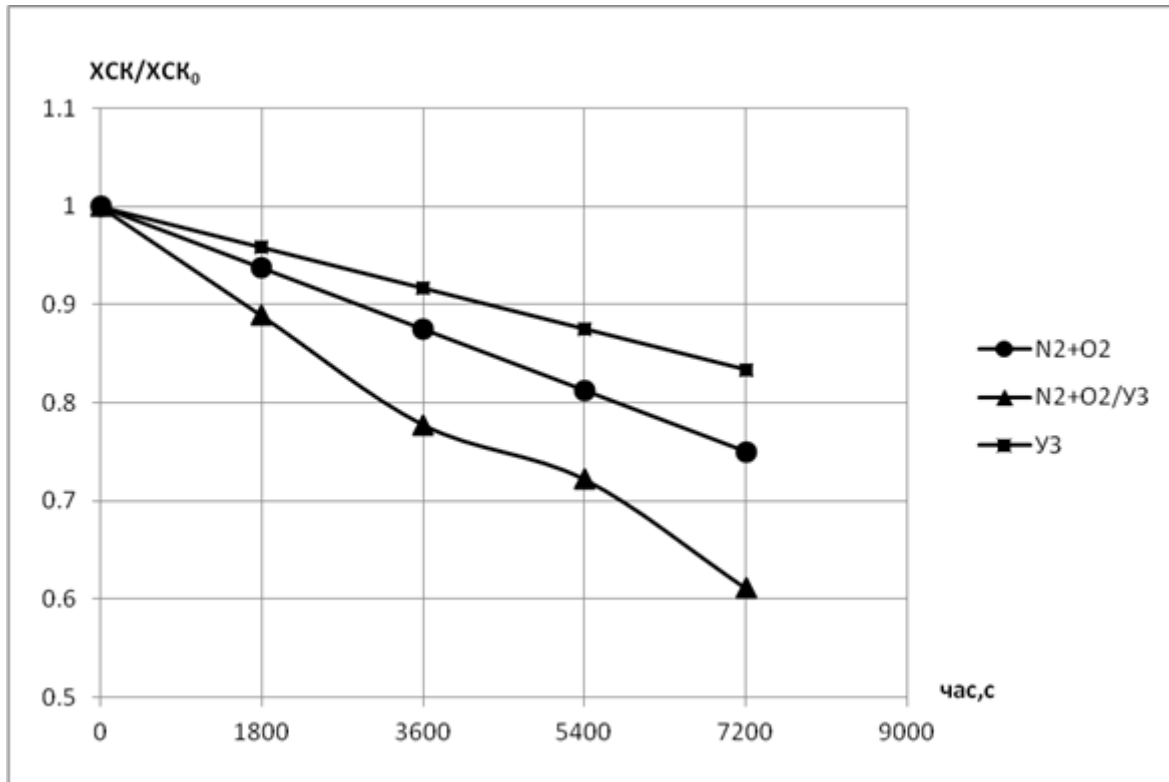


Рисунок 6.4. Залежність XSK/XSK_0 стічної води спиртзаводу від часу обробки

Подальші дослідження проводилися при спільному барботуванні азоту і кисню як в УЗ полі, так і без нього. Як і в попередніх дослідах, найдоцільнішим є спільне використання суміші газів і ультразвуку. При пропусканні самої суміші газів через досліджувану стічну воду, спостерігаємо зменшення XSK до $399 \text{ мг } O_2/\text{дм}^3$, що в 1,33 разів менше порівняно з початковим значенням $XSK_{\text{Поч}} = 532 \text{ мг } O_2/\text{дм}^3$ і має наближений результат до дії УЗ, який веде до зменшення XSK у 1.2 рази.

Після двогодинного озвучування стічної води в присутності суміші газів настає зменшення вмісту органічних речовин – до $352 \text{ мг } O_2/\text{дм}^3$, що в 1,63 разів менше порівняно з початковим значенням $XSK_{\text{Поч}} = 576 \text{ мг } O_2/\text{дм}^3$. Самостійне використання УЗ на 26 % менш ефективно, ніж спільне його використання з газом.

Отже, згідно з проведеними дослідженнями, можна зробити висновок, що спільне використання газів (азот, кисень, суміш цих газів) і ультразвуку є значно доцільнішим, ніж використання даних газів окремо.

Аналізуючи отримані результати експериментів, спостерігаємо що руйнування органічних речовин відбувається у всіх випадках, відмінність полягає лише в ефективності окиснення залежно від барботованого газу (рис. 6.5). Було встановлено, що протягом двогодинної обробки найвищого ступеня очищення досягнуто при використанні азоту, ХСК зменшилося в 1,74 рази порівняно з початковим значенням $XSK_0=465 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$, для кисню – в 1,45 разів ($XSK_0=532 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$), суміш цих газів– в 1,33 раз ($XSK_0=532 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$). Найменше видалення органічних домішок з модельного розчину спостерігали для окремої дії УЗ – в 1,2 раз ($XSK_0=798 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$). У присутності азоту очищення від органічних забруднень явно виражена вже на перших хвилинах барботування, чого не спостерігається у інших газів, особливо при дії УЗ. Як видно з рис. 6.5 при дії кисню та суміші газів до 90 хв дослідів, процес окиснення є практично однаковий після чого відбувається значне падіння ХСК в присутності кисню на $66 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ порівняно з сумішшю газів – $33 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$. За цих умов ефективна константа швидкості окиснення органічних сполук за дії кисню становить $0,5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ проти $0,4 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ в атмосфері азоту і кисню (табл. 6.1).

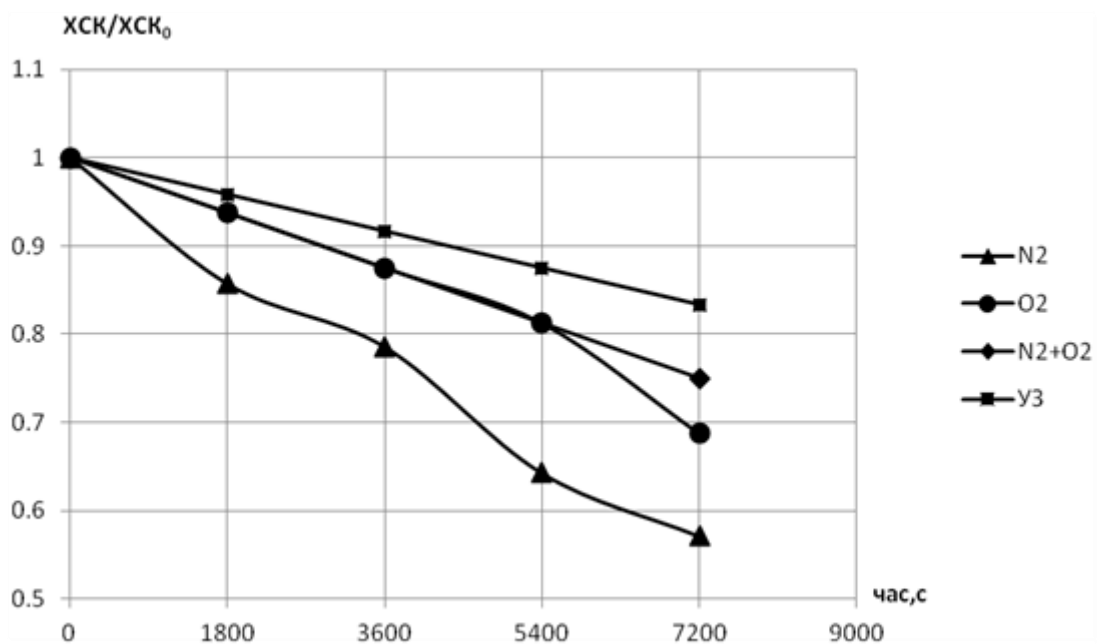


Рисунок 6.5. Залежність XSK/XSK_0 стічної води спиртзаводу від часу обробки в атмосфері різних газів.

Аналізуючи отримані результати експериментів (рис 6.6) озвучування протягом двох годин стічної води в присутності азоту, кисню, суміші $N_2 + O_2$ спостерігаємо зменшення ХСК впродовж усього процесу для всіх досліджуваних газів.

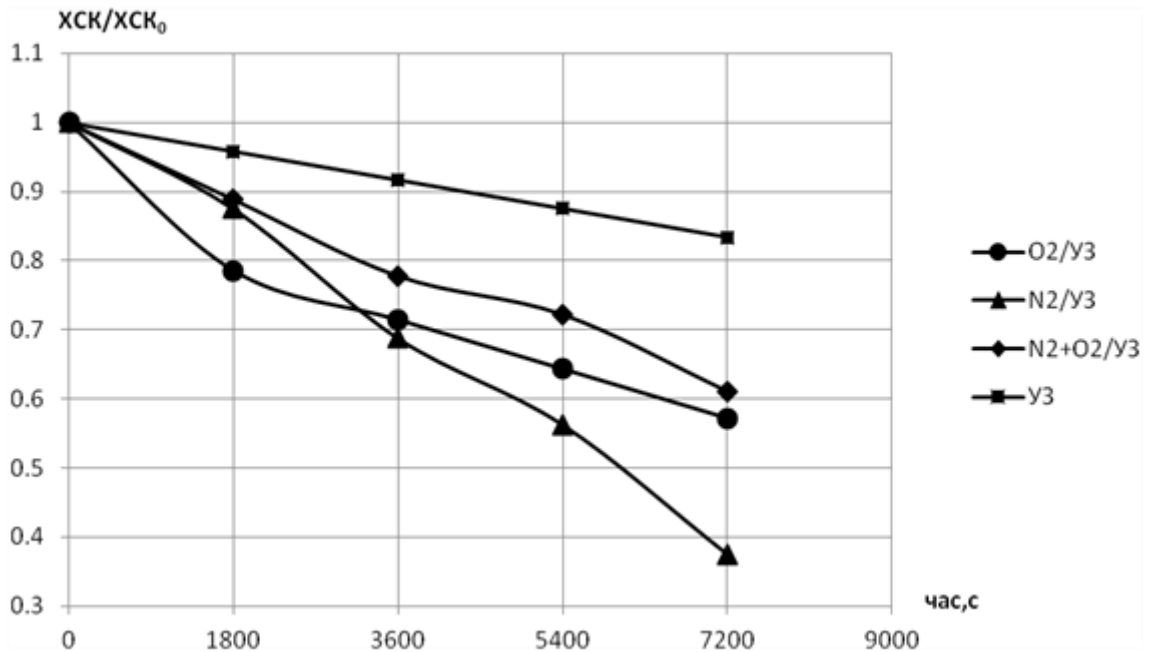


Рисунок 6.6. Звукохімічна залежність XCK/XCK_0 стічної води спиртзаводу від часу обробки в атмосфері різних газів.

В результаті можна зробити висновок, що протягом перших 30 хв дії УЗ на досліджувану воду найбільшу ефективність проявляє кисень, потім крива набуває плавно спадного характеру. Як видно з рис. 6.6, при дії $N_2 + O_2$ і окремо взятого кисню досягають майже однакового кінцевого значення ХСК, відмінність полягає лише в швидкості окиснення органічних сполук. Але зі збільшенням тривалості процесу найвищої ефективності досягають під час барботування азоту в умовах кавітації, при цьому значення ефективної константи швидкості окиснення органічних речовин становить $1,2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, ступінь очищення досягає 62,5%. Найнижчий результат спостерігається при дії УЗ, ХСК зменшується до $665 \text{ мг } O_2/\text{дм}^3$, що в 1,2 разів менше порівняно з початковим значенням $XCK_0 = 798 \text{ мг } O_2/\text{дм}^3$.

Спрямлення в координатах $\ln(X_{СК}/X_{СК0}) - \tau$ (рис. 6.7 і 6.8) підтверджує протікання процесу деструкції органічних забруднень стічних вод спиртзаводу за кінетичним рівнянням першого порядку.

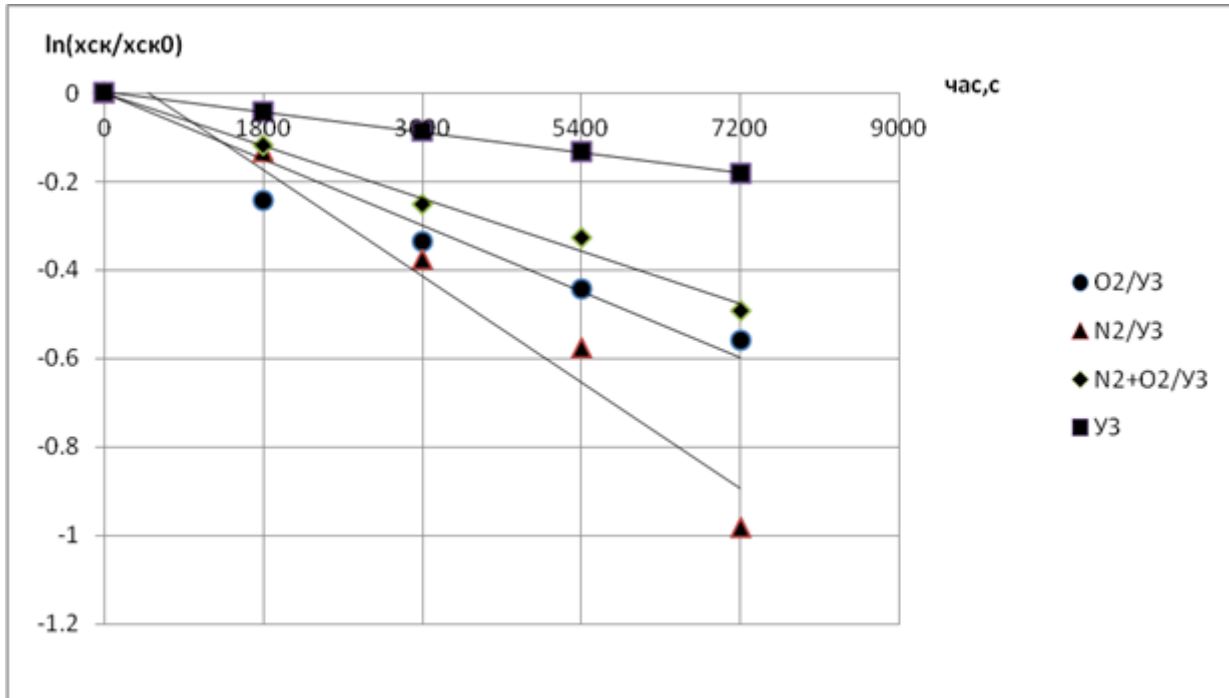


Рисунок 6.7 Напівлогарифмічна залежність $\ln(X_{СК}/X_{СК0})$ стічної води спиртзаводу від часу озвучування в атмосфері різних газів.

Порівнюючи величини ефективних констант швидкості руйнування органічних сполук в стічних водах спиртзаводу (табл.6.1), спостерігаємо, що для азоту в умовах кавітації ефективна константа швидкості має найвище значення $1,2 \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$.

На основі наведених вище експериментальних даних були розраховані ефективні константи швидкості руйнування органічних сполук в модельних розчинах (табл.6.1).

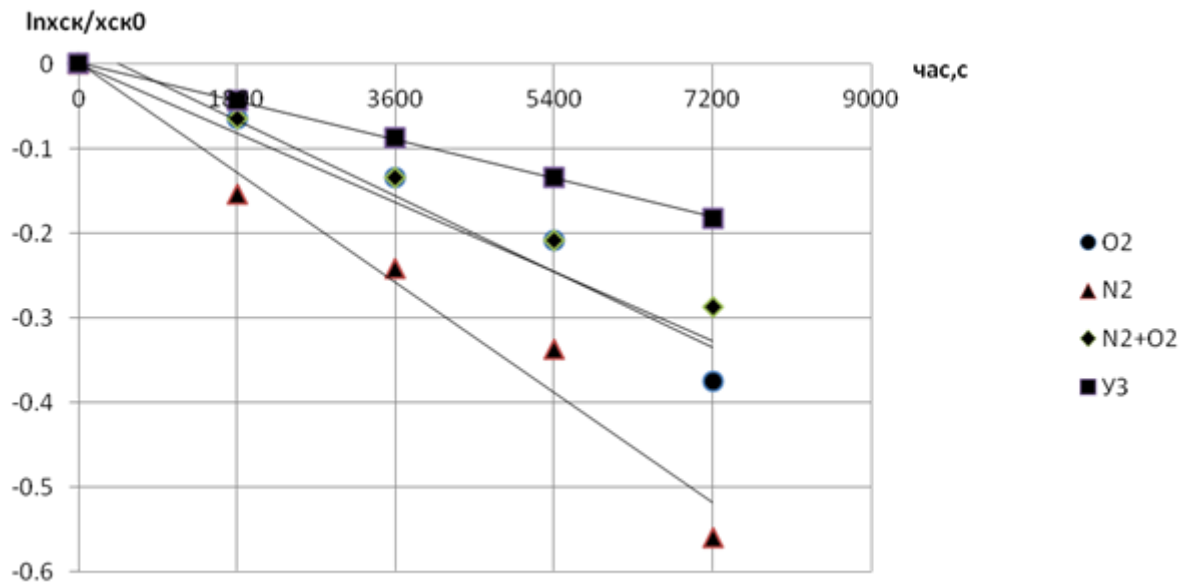


Рисунок 6.8. Напівлогарифмічна залежність $\ln(XСК/ХСК_0)$ стічної води спиртзаводу від часу в атмосфері різних газів.

Таблиця 6.1.

Зведена таблиця ефективних констант швидкостей руйнування органічних сполук в стічних водах спиртзаводу.

Барботований газ	$k \cdot 10^4, c^{-1}$	
	Без УЗ	з УЗ
N ₂	0,7	1,2
O ₂	0,5	0,8
N ₂ +O ₂	0,4	0,7
УЗ	0,2	-

Кисень і суміш кисню з азотом в УЗ полі мають практично однакові значення констант $-0,8 \cdot 10^4 c^{-1}$ і $0,7 \cdot 10^4 c^{-1}$, проте це майже в 4 рази вище порівняно із самим УЗ $-0,2 \cdot 10^4 c^{-1}$. Ефективні константи швидкості руйнування органічних речовин підтверджує високу ефективність азоту з УЗ. Її значення в 1,5 рази вищі порівняно з киснем, і в 1,71 рази порівняно з

сумішю газів. Під час барботування лише газів без використання УЗ домінує атмосфера азоту що становить $0,7 \cdot 10^4, c^{-1}$, в атмосфері кисню - $0,5 \cdot 10^4, c^{-1}$, суміші газів - $0,4 \cdot 10^4, c^{-1}$. Також, встановлено, що ефективна константа швидкості очищення стоків при барботуванні азоту в УЗ полі є більшою, ніж сума ефективних констант швидкості очищення при впливі цих чинників одноосібно, що свідчить про синергізм дії УЗ і газу на очищення стоків від органічних забруднень:

$$k_{(N_2/UZ)} > k_{(UZ)} + k_{(N_2)}; (7,40 \cdot 10^{-4} c^{-1} > 1,98 \cdot 10^{-4} c^{-1} + 0,35 \cdot 10^{-4} c^{-1})$$

Пропускання газу через озвучувану стічну воду сприяє глибшому руйнуванню органічних речовин, оскільки бульбашки газу відіграють роль додаткових зародків, які інтенсифікують процес утворення радикалів $H \cdot$ і $HO \cdot$, що в свою чергу є сильними окисниками або ініціаторами радикального процесу.

Таблиця 6.2. Зведена таблиця ступенів очищення стічних вод спиртзаводу в кавітаційних умовах в атмосфері різних газів.

Барботований газ	Ступінь руйнування . D,%	
	Без УЗ	З УЗ
N ₂	42	63
O ₂	31	43
N ₂ +O ₂	25	39
УЗ	-	17

Одержані результати свідчать про ефективність застосування УЗ при обробці стічних вод спиртової промисловості. Барботування газу в УЗ полі веде до зменшення кількості сполук органічного походження, що сприяє підвищенню ступеня очищення стічних вод. Порівняльний аналіз показав, що в процесі водоочищення найбільш ефективним є вплив УЗ і газу одночасно.

Природа газу, яким насичують воду при озвучуванні, згідно даних досліджень, відіграє важливу роль. Розчинений у воді газ, з однієї сторони, забезпечує надлишок зародків для утворення кавітаційних бульбашок, покращує умови руйнування бульбашок за рахунок підвищення температури при їх стисненні, що веде до збільшення очисного ефекту, а з іншої – підвищує тиск в бульбашках і зменшує швидкість їх кавітації.

Залежно від природи газу досягають різного ступеня руйнування органічних домішок. Вищого ступеня руйнування органічних речовин досягають під час обробки УЗ в атмосфері азоту (63 %) (рис. 6.9). Після двогодинного озвучування і барботуванні кисню досягнуто нижчого ефекту – 42 %, порівняно з сумішшю газів 38,8 %. Найнижчий ефект спостерігається при застосуванні окремо УЗ – тільки 17 %.

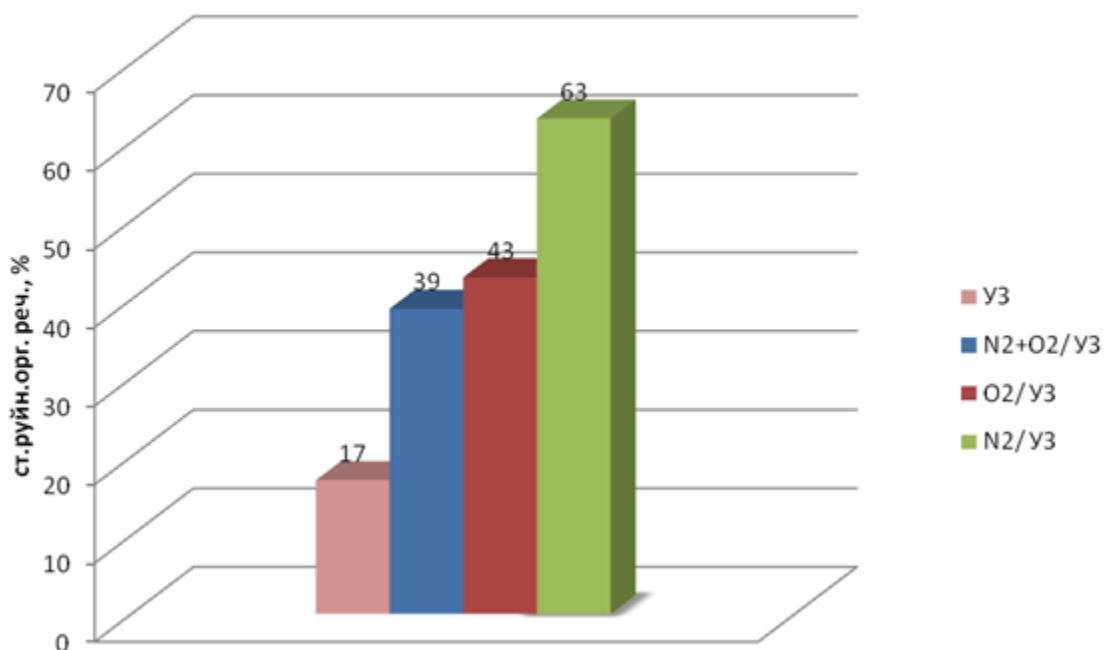
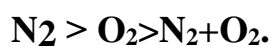


Рисунок 6.9 . Ступінь руйнування органічних речовин стічної води спиртзаводу після двох годин озвучування в атмосфері різних газів

Одержані дані дозволили встановити ряд ефективності впливу природи досліджуваних газів на швидкість руйнування органічних сполук, які містяться у стоках спиртзаводу під час їх обробки в умовах кавітації:



Таким чином, при спільному застосуванні кавітації і газу (азоту) досягається значне зниження вмісту органічних речовин у стічних водах, де найбільшу ефективність проявив азот в кавітаційних умовах.

6.2. Дослідження впливу температури на процес руйнування домішок органічних сполук

Швидкість руйнування органічних речовин під дією УЗ визначається двома складовими: швидкостями термічного та звукохімічного ініціювання, які по-різному залежать від умов проведення процесу .

Тому для встановлення оптимальних умов автоокиснення та звукохімічного руйнування домішок органічних сполук вивчено залежність ефективності дії УЗ від температури в реакційній системі. На рисунку 6.10 показана залежність співвідношення $X_{СК}/X_{СК_0}$ в залежності від тривалості озвучування в умовах кавітації та барботуванні азоту при 298К і 308К.

Аналіз експериментальних даних, як видно із рис. 6.10, показує, що за постійної температури $T=298K$ при барботуванні азоту та в кавітаційних умовах спостерігається незначне зменшення $X_{СК}$, що не дуже ефективно впливає на руйнування органічних сполук, порівняно при $T= 308K$. Тому досліди по деструкції домішок проводили при температурах $T=308-323K$ та атмосферному тиску для неочищеної стічної води спиртзаводу, підбираючи однакові умови експерименту для проведення процесу як в ультразвуковому полі, так і без нього в атмосфері найбільш ефективного газу. Відповідно готувалися вихідні розчини з однаковими початковими значеннями $X_{СК}$.

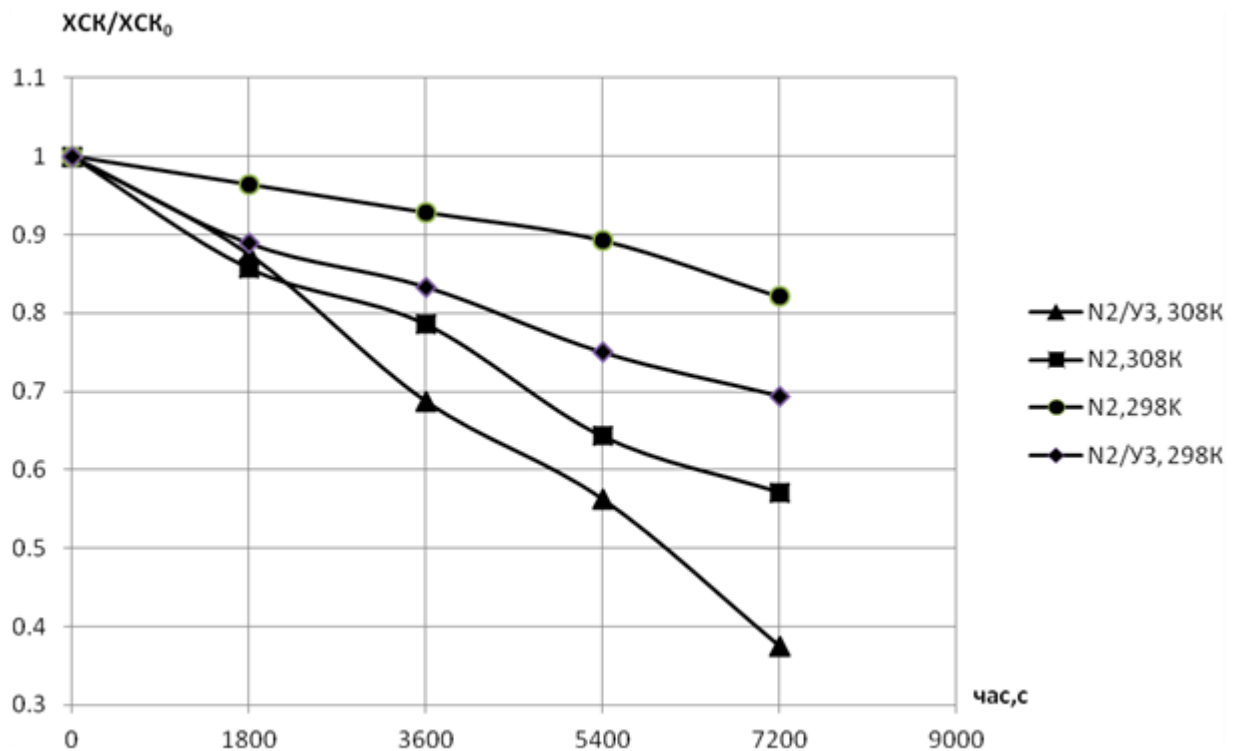


Рисунок 6.10. Залежність XSK/XSK_0 стічної води спиртзаводу від часу обробки при дії азоту та різних температур

Аналіз отриманих експериментальних даних, як видно з рис.6.10, показує, що при постійній температурі $T=308K$ спостерігається зменшення XSK . Відомо, що підвищення температури полегшує виникнення кавітації, але ефективність розтріскування бульбашок при цьому зменшується.

На рисунку 6.11 показана залежність співвідношення XSK/XSK_0 в залежності від тривалості озвучування в умовах кавітації та барботуванні азоту при $318K$.

Аналізуючи отримані результати експериментів вже після 30 хвилин дії УЗ в присутності азоту проявляється збільшення очисної дії в порівнянні з окремою дією азоту. Після двогодинного озвучування стічної води в присутності азоту з УЗ настає зменшення вмісту органічних речовин – до $299 \text{ мг } O_2/\text{дм}^3$, що в 3 рази менше порівняно з початковим значенням $XSK_0=898 \text{ мг } O_2/\text{дм}^3$, при окремій дії азоту до 199 , що в 2,8 рази менше порівняно з

$XSK_0 = 565 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$. Очисна дія самого азоту від дії азоту з ультразвуком на 60 хв є майже однаковою і спостерігається такою до кінця досліду. Це пояснюється зростанням термічного руйнування органічних сполук. В кінцевому результаті було встановлено що дія азоту з УЗ є на 7% ефективнішою ніж окрема дія азоту.

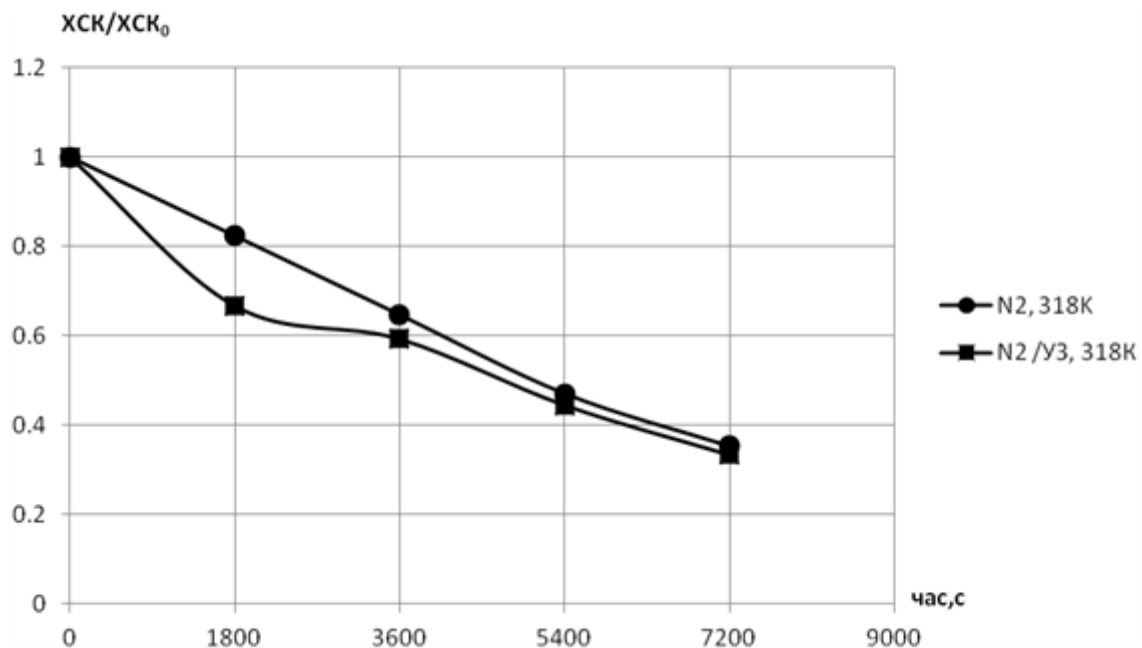


Рисунок 6.11 . Залежність XSK/XSK_0 стічної води спиртзаводу від часу обробки при температурі 318К в атмосфері азоту

На рисунку 6.12 показана залежність співвідношення XSK/XSK_0 в залежності від тривалості озвучування в умовах кавітації при 323К. Обидві криві мають спадний характер, що вказує на постійне зменшення XSK , тим самим руйнування органічних сполук.

На 30 хв очищення стічної води спостерігаємо накладання точок на графіку (рис. 6.12) , відповідно зменшення XSK у 1,60 і 1,62 разів. Проте протягом двох годин барботування азоту у модельному розчині XSK зменшується до $100 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$, що в 5,32 разів менше порівняно з початковим

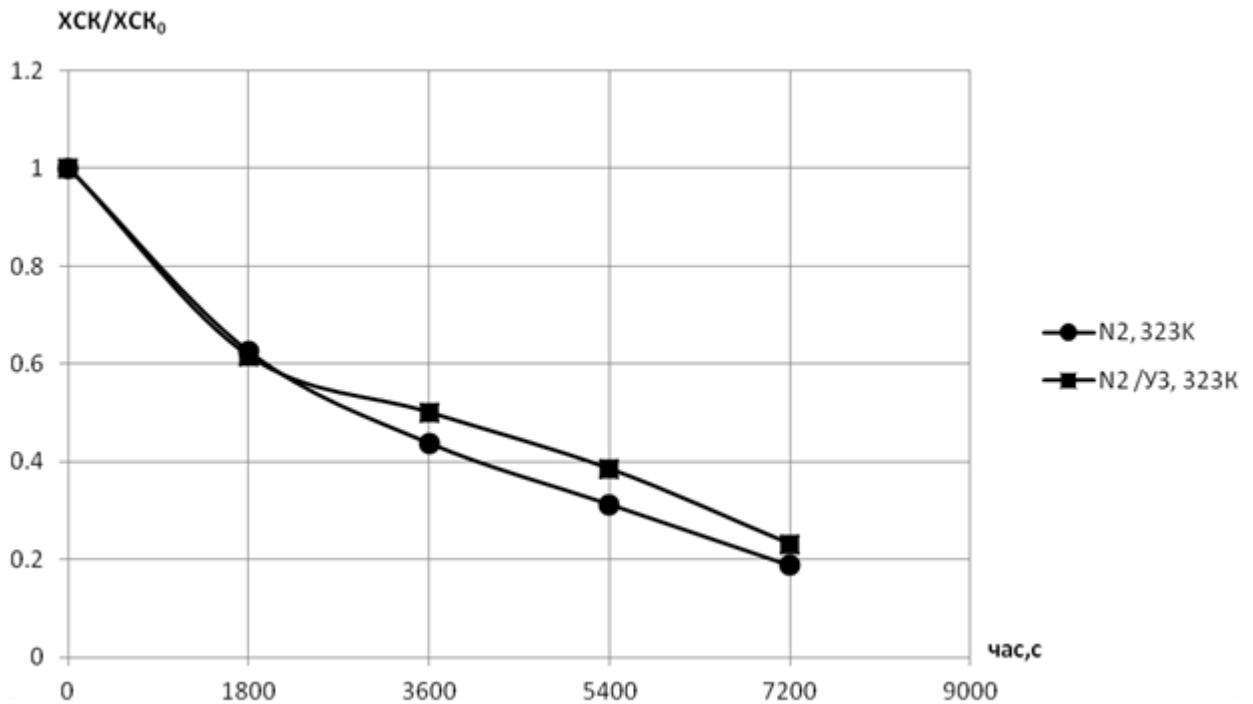


Рисунок 6.12. Залежність XSK/XSK_0 стічної води спиртзаводу від часу обробки при температурі 323К в атмосфері азоту

значенням $XSK_0 = 532 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$, окрема дія азоту з УЗ зменшує ХСК до 199 мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$, що в 4,37 разів менша порівняно з початковим значенням, тобто самостійне використання азоту при $T = 323\text{K}$ на 18% ефективніше, ніж спільне його використання з УЗ, це вказує на перевагу термічного руйнування органічних сполук над кавітаційним руйнуванням.

Вихідне значення ХСК знаходилося в діапазоні 900 – 600 мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$. Швидкість окиснення органічних речовин під дією УЗ зростає у всьому досліджуваному інтервалі температур (рис. 6.13). У перші 30 хвилин при температурах 318, 323 К досягається кращий результат очищення, ніж при 308К, це пов'язане із зростанням швидкості випаровування рідини, зменшенням її в'язкості, що в свою чергу, зменшує інтенсивність заплескування кавітаційних бульбашок.

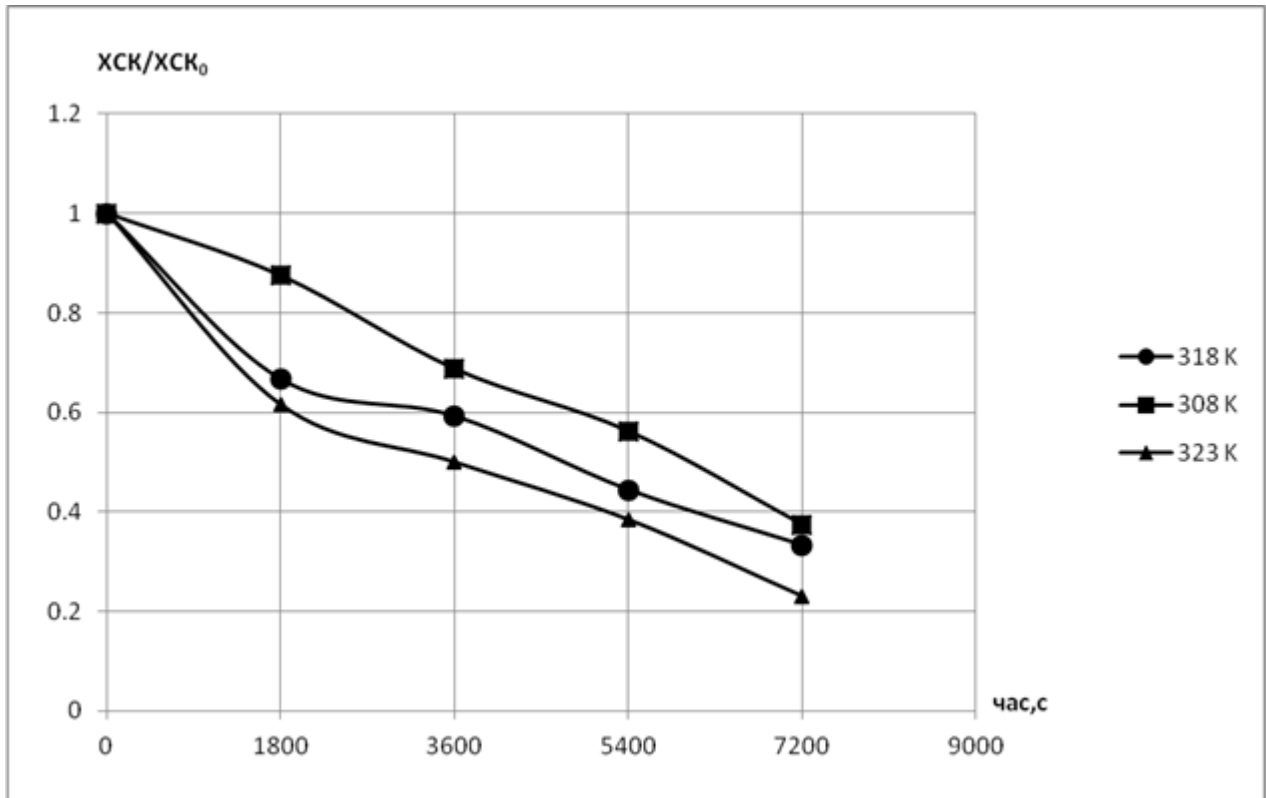


Рисунок 6.13. Залежність XSK/XSK_0 стічної води спиртзаводу від часу обробки при дії азоту з УЗ та різних температур

Аналізуючи експериментальні дані, протягом двох годин озвучування в атмосфері азоту найкращого результату очищення досягається при температурі 323К, ХСК зменшується до 199 мг $O_2/дм^3$, що в 4,34 разів менше порівняно з початковим значенням $XSK_0 = 865$ мг $O_2/дм^3$, при температурі 318К зменшує ХСК до 299 мг $O_2/дм^3$, що в 3 рази менша порівняно з початковим значенням $XSK_0 = 898$ мг $O_2/дм^3$, при температурі 308К ХСК зменшується до 210 мг $O_2/дм^3$, що в 2,67 разів менша з початковим значенням, тобто очищення від органічних сполук при $T = 323K$ на 38% ефективніше, ніж за температури 308К в кавітаційних умовах. Як свідчать результати проведених досліджень (табл.6.3), при збільшенні температури від 308 до 323 К збільшується ефективна константа швидкості очищення промислових стоків. З цього слідує, що підвищення температури процесу сприяє зростанню ефективності руйнування органічних сполук і зменшенню кавітаційного впливу.

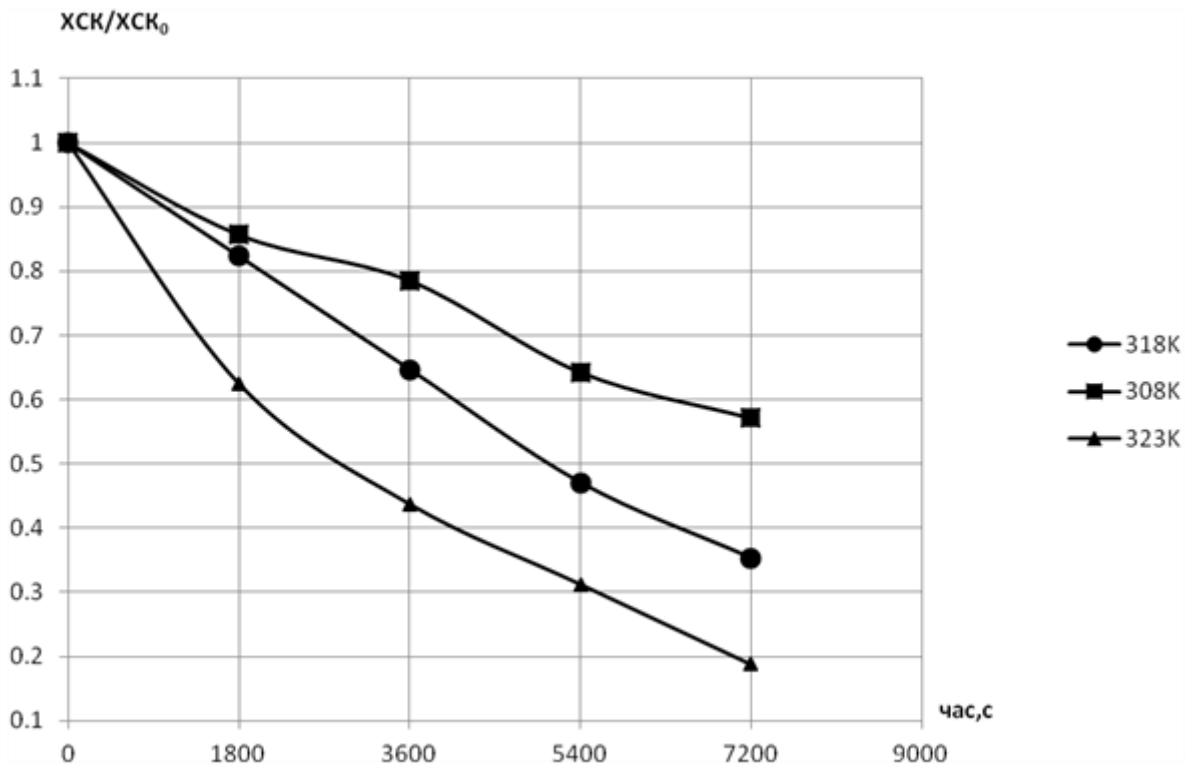


Рисунок 6.14. Залежність XSK/XSK_0 стічної води спиртзаводу від часу обробки при дії азоту та різних температур

Аналізуючи експериментальні дані, з рис. 6.14 видно, що дія азоту при різних температурах позитивно впливає на окиснення органічних речовин. Протягом 30 хв барботування азоту у досліджуваній пробі найбільшого очисного ефекту спостерігаємо при температурі 323К, відбувається зменшення ХСК на 37 %, відповідно при температурі 318К – на 18%, 308К – 14%. Через годину подавання азоту спостерігається значний скачок при температурі 318К, що характеризує зменшення ХСК на 31%, порівняно з 308К на 21%. В кінцевому результаті через дві години барботування азоту ми досягли такого найкращого результату при температурі 323К, ХСК зменшується до 100 мг $O_2/дм^3$, що в 5,32 разів менше порівняно з початковим значенням $XSK_0 = 532$ мг $O_2/дм^3$, при температурі 318К зменшує ХСК до 199 мг $O_2/дм^3$, що в 2,83 разів менша порівняно з початковим значенням, при температурі 308К ХСК зменшується до 266 мг $O_2/дм^3$, що в 1,74 разів менша з початковим значенням,

тобто очищення від органічних сполук при $T = 323\text{K}$ на 67 % ефективніше, ніж за температури 308K в кавітаційних умовах.

Як показали наші експерименти, при трьох досліджуваних температурах швидкість руйнування домішок в ультразвуковому полі і без нього мають розрізнений характер (рис. 6.15).

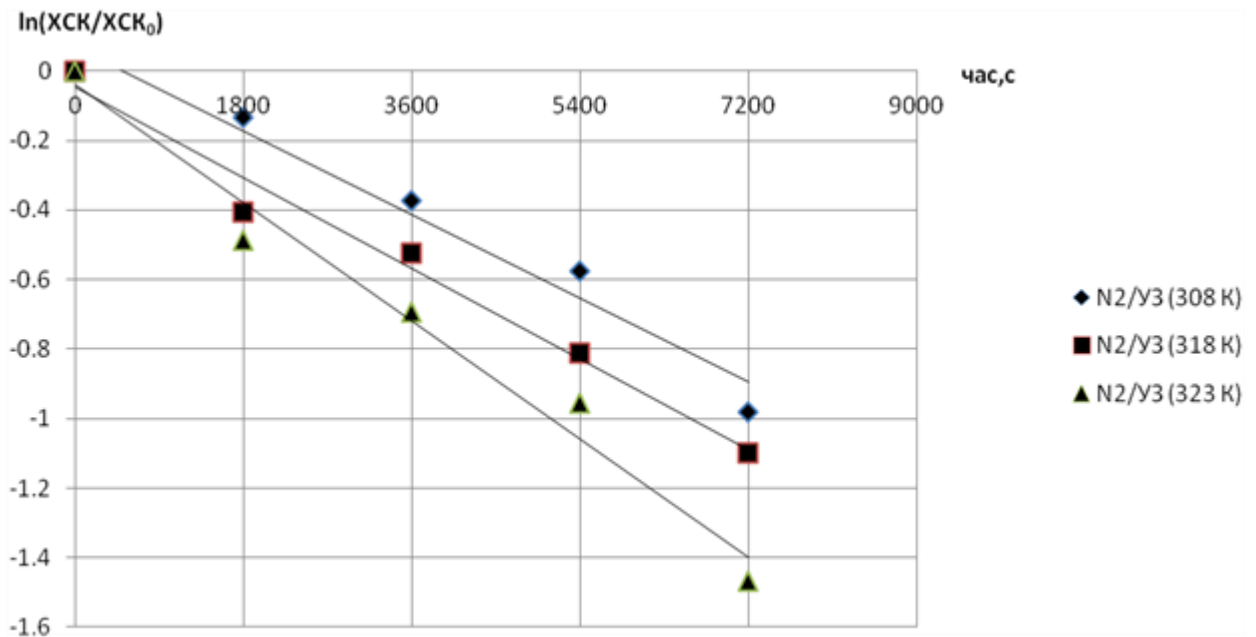


Рисунок 6.15. Напівлогарифмічна залежність $\ln(X_{СК}/X_{СК_0})$ стічної води спиртзаводу від часу озвучування в атмосфері азоту

На основі наведених вище експериментальних даних були розраховані ефективні константи швидкості руйнування органічних сполук в модельних розчинах.

Порівнюючи величини ефективних констант швидкості руйнування органічних сполук від температури в стічних водах спиртзаводу (табл.6.3), спостерігаємо, що для азоту в умовах кавітації ефективна константа швидкості має найвище значення $2,0 \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$.

З досліджень виявлено, що при температурі 323K в присутності азоту в ультразвуковому полі константа становить $2,0 \cdot 10^4 \text{с}^{-1}$, що у 1,66 більше від константи при температурі 308K . При дії азоту без УЗ константа швидкості при 323K у 3,28 разів більша від константи швидкості при 308K .

Залежність ефективної константи швидкості окиснення органічних складових стоків спиртзаводу при дії азоту від температури в умовах кавітації

№ з/п	Т,К	$(1/T)*10^3, K^{-1}$	$k*10^4, c^{-1}$	
			без УЗ	з УЗ
1	308	3,25	0,7	1,2
2	318	3,14	1,4	1,5
3	323	3,10	2,3	2,0

Спадання швидкості звукохімічної реакції з ростом температури характерне для всіх процесів, що протікають в ультразвуковому полі. Наприклад, з ростом температури зменшується швидкість утворення азотної і азотистої кислот [25], окиснення фенолу, сонолізу води в присутності різних газів, а також окиснення органічних сполук [33, 40, 45]. Це пояснюється тим, що хімічна дія ультразвуку пов'язана з явищем кавітації, що виникає в рідині при проходженні через неї коливань достатньої потужності. З ростом температури підвищується швидкість випаровування рідини і її парціальний тиск в середині кавітаційної порожнини, що полегшує стадію її росту і підвищує ефективність кавітаційних процесів. Дальше зростання температури, хоча і полегшує стадію утворення та росту кавітаційних бульбашок, але внаслідок різкого зростання парціального тиску рідини в середині кавітаційної порожнини затрудняється стадія їх сплескування, що знижує ефективність кавітації. Таким чином, залежність швидкості звукохімічної реакції окиснення домішок в УЗ полі від температури не описується рівнянням Арреніуса, а визначається фізичними властивостями рідини (в'язкість, температура кипіння) та умовами проведення процесу (природа газу та його тиск). Ось чому подальші підвищення температури при окисненні домішок в УЗ полі є недоцільними, оскільки швидкість термічної реакції окиснення з ростом температури підвищується швидше, ніж звукохімічної.

Залежність ступенів руйнування стічних вод спиртзаводу від температури в кавітаційних умовах при барботуванні азоту

Температура, К	Ступінь руйнування, D, %	
	без УЗ	з УЗ
308	42	63
318	65	67
323	81	77

Неочищені стічні води спиртзаводу, які були об'єктом дослідження, містять велику кількість органічних домішок. Руйнування органічних речовин значною мірою залежить від температури середовища, що озвучується.

Як показали наші експерименти (рис. 6.16), з ростом температури збільшується ефективна константа швидкості реакції.

За досліджуваних температур 318К та 323К у присутності азоту в ультразвуковому полі ступінь очищення через 120 хв є на 7% та 22 % вищим, ніж при температурі 308К за цей самий час. Тобто результати досліджень, проведених при $T = 323\text{К}$, є кращий порівняно з даними, одержаними при $T = 308\text{К}$.

Щоб встановити оптимальну температуру очищення спиртових стоків, проводилися досліди як в атмосфері самого азоту, так і при барботуванні азоту в кавітаційних умовах (рис. 6.17).

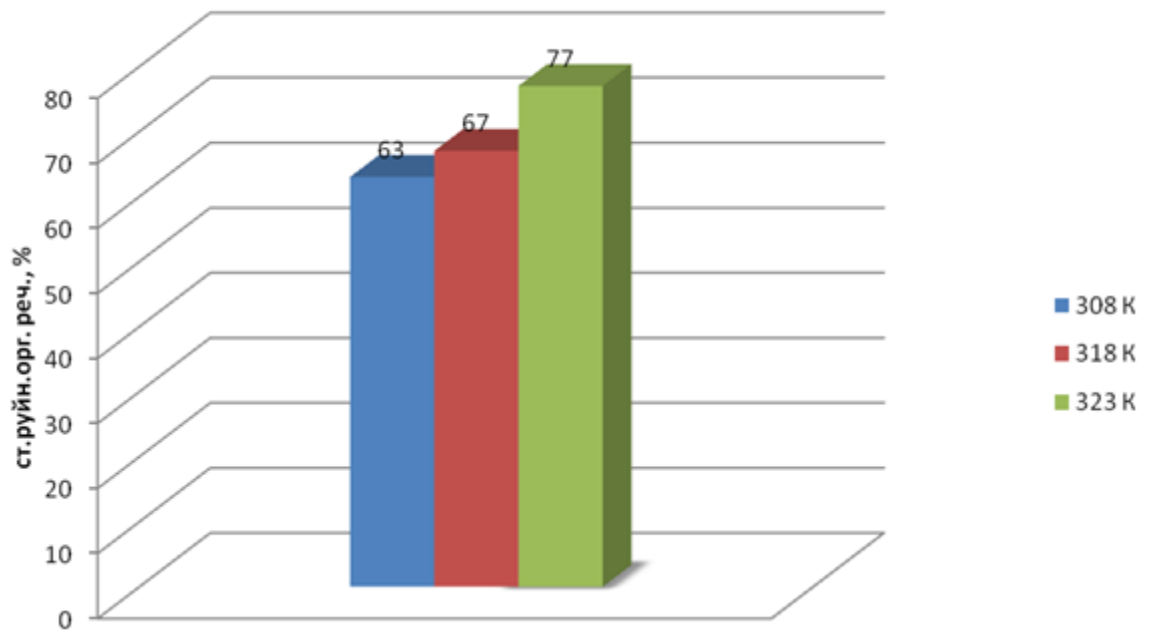


Рисунок 6.16. Ступінь руйнування органічних речовин стічної води спиртзаводу після двох годин озвучування в атмосфері азоту при різних температурах

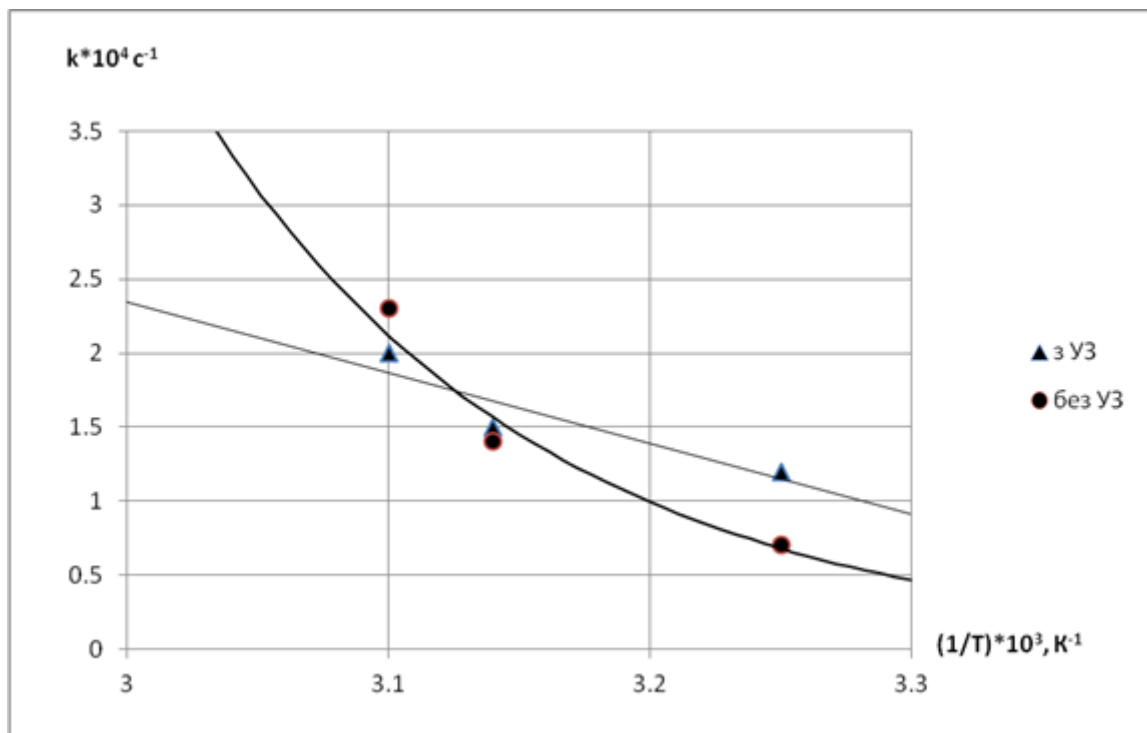


Рисунок 6.17. Залежність ефективної константи швидкості руйнування органічних речовин стічної води спиртзаводу в атмосфері азоту від температури за різних умов експерименту

Екстраполяція кривих 1-2 (рис.6.17) до їх перетину показує, що вище 320К при атмосферному тиску повністю подавлюється кавітація, а отже, звуко-хімічна реакція і проходить тільки термічне руйнування органічних речовин (рис.5.17). Тому оптимальною температурою проведення процесу кавітаційного очищення стоків спиртзаводу було обрано 308 К.

Таким чином, можна константувати, що деструкція органічних сполук в кавітаційному полі, що містяться в стічних водах підприємств харчової промисловості, зокрема у спиртовій, підпорядковується тим самим закономірностям, що і очищення стоків дріжджів.

6.3. Узагальнення та висновки до 6 розділу

1. Проведено аналіз впливу природи барботованих газів: азоту, кисню і суміші азоту та кисню у співвідношенні 1:1 для процесу очищення стічних вод спиртзаводу як в кавітаційних умовах, так і без них з метою вирішення проблеми техногенного забруднення довкілля органічними речовинами, які містяться у даних стічних водах та для зменшення кількості викидів органічних забруднень у водне середовище.
2. Експериментально підтверджено, що в атмосфері азоту при кавітаційному очищенні стічної води з різними вихідними параметрами досягнуто високого ступеня очищення (62-77%), порівняно з киснем (43-67%), суміші цих газів (39-63%) незалежно від початкової кількості органічних речовин.
3. Встановлено, що спільна дія барботування газів у кавітаційному полі на 25-50% ефективніша, порівняно із дією УЗ і на 19-23% ефективніша дії виключно газів, що свідчить про синергічний ефект одночасного застосування газу та УЗ для руйнування наявних у рідині органічних домішок: $k(\text{УЗ/газ}) > k(\text{УЗ}) + k(\text{газ})$;
4. Встановлено відносний ряд ефективності впливу природи газу на процес кавітаційного очищення стічної води спиртзаводу : $\text{N}_2 > \text{O}_2 > \text{N}_2 + \text{O}_2$.

5. Експериментально визначено оптимальні параметри кавітаційного руйнування органічних сполук у стічних водах спиртзаводу, а саме $T=308\text{ K}$ при $P=1\cdot 10^5\text{ Па}$.

Результати експериментальних досліджень, описані в даному розділі, опубліковані в наукових публікаціях і апробовані на науково-технічних конференціях [55, 59, 61, 62].

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі наведено результати літературних даних, які підтверджують актуальність досліджень. Наведені та проаналізовані різні сучасні методи очищення промислових стоків, які поряд із позитивними сторонами характеризуються рядом недоліків. Викладені науково-технічні досягнення в області кавітаційного очищення СВ, а також вирішено наукове завдання щодо розроблення технології очищення стічних вод крафтових пивоварень, технічним рішенням якого є створення способу фільтрації дріжджових стоків через шар дробини та розроблення вібраційного електронасоса-кавітатора для очищення СВ від органічних та біологічних забруднень, що характеризується надійністю експлуатації, економічною доцільністю та простотою виконання. Проведено комплекс експериментальних досліджень для процесу кавітаційного очищення дріжджових стоків та стоків спиртових виробництв, в результаті яких:

1. Проведена оцінка ступеня екологічної небезпеки від забруднення довкілля в зоні впливу крафтового пивоваріння, на основі якої встановлено, що перспективною є двохстадійна технологія очищення стоків: (1 стадія – фільтрування на дробині; 2 стадія – кавітаційна обробка). У випадку застосування різних способів створення кавітаційного поля досягається такий ступінь очищення стоків від дріжджів: для ультразвуку - 90%; для віброрезонансного впливу – 80%; для застосування насоса-кавітатора – 60%.

2. Показано, що фільтрація висококонцентрованих дріжджових стоків через шар дробини дозволяє знизити рівень біологічного забруднення майже у 200 разів, при цьому вміст органічного забруднення зменшується на 60%.

3. Експериментально підтверджено, що в атмосфері азоту при кавітаційному очищенні стічної води з різними вихідними параметрами досягнуто високого ступеня очищення (62-77%), порівняно із киснем (43-67%), суміші цих газів (39-63%) незалежно від початкової кількості органічних речовин та встановлено відносний ряд ефективності газів (азот, кисень, суміші азоту і кисню) в кавітаційних умовах на знезараження від дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* та деструкції органічних сполук.

4 Встановлено, що спільна дія барботування газів у кавітаційному полі на 25-50% ефективніша порівняно із дією УЗ і на 19-23% ефективніша дії виключно газів, що свідчить про синергічний ефект одночасного застосування газу та УЗ для руйнування наявних у рідині органічних домішок:

$$k(\text{УЗ/газ}) > k(\text{УЗ}) + k(\text{газ})$$

5. Досліджено довготривалий вплив повітря на попередньо очищену в кавітаційних умовах стічну воду пивоварні та розраховано ступені руйнування органічних речовин – 87,09 % та ступені знезараження води – 88,23 %

6. Запропоновано спосіб кавітаційного очищення стоків пивоварень і для його реалізації розроблено вібраційний електронасос-кавітатор резонансної дії, основною перевагою якого є висока продуктивність, придатність для обробки значних обсягів рідин у неперервному їх потоці у поєднанні із довготривалим терміном роботи.

7. Проведена оптимізація роботи вібраційного електронасоса - кавітатора в залежності від частоти коливань дек-збурювачів кавітації з метою виявлення резонансних частот та мінімального енергоспоживання.

8. Показано, що технологію кавітаційного очищення стічних вод можна поширити і на спиртову промисловість – в присутності азоту під дією кавітації досягається 90% ступінь руйнування органічних забруднень.

9. Запропоновано принципову технологічну схему очищення стічних вод крафтових пивоварень від хімічних та біологічних забруднень, що включає віброкавітаційну обробку стоків у вдосконаленій робочій камері, принциповою відмінністю якої є наявність не плоских дек із отворами, які можуть забиватись продуктами руйнування дріжджів, а зміщення кавітаційної зони реакції над деками, що дозволяє підвищити інтенсивність формованого кавітаційного поля та продуктивність обробки стоків.

10. Високу ефективність технології очищення стоків пивоварні підтверджено продажем 2 ліцензій та впровадженням, проведеними на ТЗОВ «Крафтове пиво» (с.Кваси Закарпатської обл.), а також актом випробовувань на ТЗОВ «Пивоварня «Кумпель».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. В.В. Шутюк. Сучасні тенденції розвитку наукових досліджень в сушильних технологіях / В.В. Шутюк, С.М. Василенко, О.С. Бессараб, В.П. Василів// Науковий вісник Національного університету бізнесу і природокористування України. Серія: техніка та енергетика АПК: - Вип. 185, ч. 1. - 279 с.
2. Троїцька О.О. Аналіз сучасних технологій утилізації післяспиртової барди // Механізація, екологізація та конвертація біосировини у тваринництві : зб. наук. праць ІМТ УААН. – 2009. – Вип. 1 (3,4). – С. 281-287.
3. Д.П. Кіндзера. Дослідження параметрів шару та гідродинаміки профільтрування теплового агента крізь шар післяспиртової барди / Д.П. Кіндзера, В.М. Атаманюк, М.І. Мосюк, Б.І. Здибель // Науковий вісник НЛТУ України. – 2013. – Вип. 23.18
4. Домарецький В. Джерело відновлюваної енергії / В. Домарецький, П. Шиян // Харчова і переробна промисловість. – 2007. – № 6.
5. Колобродов В.Г. Анаэробная переработка отходов и проблемы утилизации биогаза / В.Г. Колобродов, М.А. Хажмурадов, Л.В. Карнацевич // Екологічний вісник. – Листопад-грудень, 2004. – С. 20-22.
6. Леденев, В.П. Переработка барды: опыт, реальность, перспективы / В.П. Леденев // Ликероводоч. производство и виноделие. – 2008. – № 7. – С. 8-11.
7. Рябов Г.К. Система безотходной переработки послеспиртовой барды / Г.К. Рябов // Исследования и разработки. 2003. – № 6. С.32-38.
8. Иванов О.О. Разработка технологических процессов и оборудования для утилизации и переработки послеспиртовой барды / О.О. Иванов, В.В. Акулин // Труды Тамбовского гос. техн. унта. – 2004. – Вып. 15. – С. 75-78.
9. Якобчук, Р. Л. Дослідження процесу зневоднення пивних дріжджів / Р. Л. Якобчук, В. Л. Яровий // Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем

- харчування людства у ХХІ столітті : програма і матеріали 70-ї наукової конференції молодих вчених аспірантів і студентів. - К. : НУХТ, 2004. - Ч. 2. - С. 52.
10. Сайт Российской биотопливной ассоциации [Электронный ресурс]. — 2007. - www.Bioethanol.ru. 15.12.2007.
11. Организация производства топливного этанола в Республике Беларусь: Техничко-экономическое обоснование проекта / Компания «Гринфилд проджекмент менеджмент Лимитед» (Ирландия). — Минск, 2006. — 81 с.
12. «Biostil 2000» technology // Chematur AB [Electronic resource]. — 2007. — Mode of access: www.Chematur.se. — Date of access: 24.10.2007.
13. Петухова О.М. Аналіз та перспективи розвитку пивоварної галузі. //М.Петухова, М.К.Римаренко// Ефективна економіка.-2015.-№10.- С.1-4.
14. Iordache I. Sonochemical enhancement of cyanide ion degradation from wastewater in the presence of hydrogen peroxide/ I. Iordache , M.T., Nechita, N. Aelenei, I. Rosca, G. Apostolescu, M. Peptanariu // Polish Journal of Environmental Studies. – 2003. – Vol. 12. – №6. – P 735-737.
15. 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. 213-216.
16. Tsukamoto I. Inactivation of *Saccharomyces cerevisiae* by ultrasonic irradiation / I. Tsukamoto // Ultrasonics Sonochemistry. 11. - 2004. - 61-65.
17. Кульский Л. А. Основы химии и технологии воды. Киев.- 1991.- с.298-303.
18. Mason T.J. Uses of ultrasound in the biological decontamination of water./ T.J. Mason, H. Duckhouse, E. Joyce, J.P. Lorimer // WCU 2003, Paris, September 7-10, 2003.
19. Mohammad H.D. Effectiveness of ultrasound on the destruction of *E. coli*./ H.D. Mohammad //American Journal of Environmental Sciences 1 (3): 187-189, 2005.

20. Chisti Y. Sonobioreactors: using ultrasound for enhanced microbial productivity. / Y. Chisti // Trends in Biotechnology. Vol. 21. №2. - 2003.
21. 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, 2006.
22. Reutsky V. Oxidation of etylbenzene in the presence of catalytic systems containing organic additives of different nature / Reutsky V., Melnyk Y., Starchevsky V. // Advances in chemical and mechanical engineering.- 2011.- №14 (2).- P.208-212.
23. Jess C. B Emerging Disinfection Technologies / C. B Jess A. Salveson // Florida water resources journal. July 2006.
24. Kalumuck K.M. Remediation and disinfection of water using jet generated cavitation/ K.M. Kalumuck, G.L. Chahine, C-T. Hsiao, J-K. Choi// Fifth International Symposium on Cavitation. November 1-4, 2003. 1-8.
25. Мокрый Е.Н., Старчевский В. Л. Ультразвук в процессах окисления органических соединений. – Л.: 1987. – 119с.
26. Sangave P.C.Ultrasound and enzyme assisted biodegradation of distillery wastewater/ P.C. Sangave, A.B. Pandit // J. of Environmental Management. Vol. 80, Issue 1. - 2006. - pp. 36-46.
27. Nilsun H. I. Aqueous Phase Disinfection with Power Ultrasound: Process Kinetics and Effect of Solid Catalysts / H. I. Nilsun, R. Belen // Environ. Sci. Technol., 2001, 35 (9), pp 1885–1888.
28. Nasser S. Determination of the ultrasonic effectiveness in advanced wastewater treatment/ S. Nasser, F. Vaezi, A.H. Mahvi, R. Nabizadeh, S. Haddadi // Environ. Health Sci. Eng. -2006. - Vol. 3, №2, pp. 109-116.
29. Шевчук Л.І., Коваль І.З. Дослідження впливу різних газів на процес знезараження води в умовах ультразвукової кавітації // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – №1. – С. 194-198.

30. Косів Р. Цитологічні зміни сахароміцетів під час їхнього лізису. Р. Косів, Л. Паляниця, О. Кулачковський. // Вісник Львів. Ун-Ту. Серія біологічна. – 2002. – Вип. 31. – с. 168-174.
31. Бернацька Н.Л. Зниження рівня забруднень дріжджовмісних стічних вод в умовах кавітації // Автореф. дис.на здобуття наук. ступ. канд.. тех. наук. – Львів.- 2017.-20С.
32. Mason T. The uses of ultrasound in food technology / Mason T., Panivnyk L., Lorimer J. *Ultrasouics Sonochemistry* // 1996.- V.3.- P.253-260.
33. Маргулис М.А. Основы звукохимии // М., Высшая школа. 1984.-324С.
34. Rocha I.C. Effects of ultrasound on the performance improvement of wastewater microfiltration through a porous ceramic filter / I.C. Rocha, J. J. Marques; A. S. Silva // *Braz. J. Chem. Eng.* vol.26 , №.4, 2009.
35. Баранов Г.А. Активация клеток в кавитационном потоке./ Г.А. Баранов, А.А. Беляев, А.В. Земляной, С.Б. Оникиенко, С.А. Смирнов, В.В. Хухарев. // Журнал технической физики. – 2007, том 77, вып. 7. – с. 108-114.
36. Neis U. Ultrasonic disinfection of waste water effluents for high-quality reuse./ U. Neis, T. Blume. // *Water Supply*. – Vol. 3. - №4. – 2003. – pp. 261-267.
37. 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*. – Vol. 47. - №11. – 2003. – pp. 195-202.
38. Коваль І.З. Кавітаційне знезараження води в присутності газів різної природи./ Дис. на здобуття наук. ст. к.т.н., Київ.-2014.-191С.
39. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. М.- 1957.- 326 С.
40. Mason T., Lorimer Ph. *Sonochemisty: theory, application and uses of ultrasound in chemistry*, N. Y., 1988;
41. Витенько Т.Н. Механизм активирующего действия гидродинамической кавитации на воду / Т.Н. Витенько, Я.М. Гумницький. // *Химия и технология воды*. – 2007. – т. 29. №5. – с. 422-431.

42. Сухацький Ю.В. Дослідження залежності ефективності роботи гідродинамічного кавітатора від конструктивних параметрів кавітувального елемента / Сухацький Ю.В., Знак З.О., Мних Р.В.// Вібрації в техніці і технологіях. – 2015. - №2.- С.18-20.

43. Шевчук Л.І. Віброрезонансна кавітаційна обробка рідинних субстанцій / Шевчук Л.І., Афтаназів І.С., Коваль І.З., Строган О.І.// Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – 2/6(56). – С. 17-23.

44. Гончарук В.В., Маляренко В.В. О механизме воздействия ультразвука на водные системы // Химия и технология воды. – 2004. – т. 26. – №3 с. 275-285.

45. Шевчук Л.І. Автономний вібраційний кавітатор для знезараження ціанобактерій та аерації води відкритих водойм / Шевчук Л.І., Афтаназів І.С., Строган О.І., Коваль І.З // Водне господарство України. – 2012. – №1(97) – С. 30-36.

46. Шевчук Л.І. Вплив інертного газу на очищення води від біологічних забруднень умовах кавітації / Л.І Шевчук, В.Л Старчевський, О. Кузьо// Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2005. - № 536. – С. 178- 181.

47. Шевчук Л.І., Старчевський В.Л., Афтаназів І.С., Строган О.І. Віброрезонансні низькочастотні генератори Шевчук Л.І., Старчевський В.Л., Афтаназів І.С., Строган О.І.// Львів.- 2014.- 176 С.

48. Атаманюк В.М. Процеси та апарати хімічних виробництв // Атаманюк В.М., Кінздера Д.П., Гаврилів Р.І. // Львів. – 2007.-Ч.1.- 136С.

49. Атаманюк В.М. Процеси та апарати хімічних виробництв // Атаманюк В.М., Кінздера Д.П., Гаврилів Р.І. // Львів. – 2008.-Ч.ІІ.- 129С.

50. Koval Iryna. Kinetic regularities of the processes of accumulation and destruction of microorganisms in water at bubbling of the different gases. / I. Koval, V. Kislenko, L. Shevchuk, V. Starchevskyy // Chemistry @ Chemical Technology. – 2011. - Vol.5. – No.4. – P. 463-467.

51. Предзимірска Л.М. Дезінфікуючий вплив ультразвуку на процес очищення стоків пивоварного виробництва / Предзимірска Л.М., Шевчук Л.І., Кондратович О.З.// Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. — 2013. — №761. —С.227-232.

52. Предзимірска Л.М. Ефективність кавітаційного очищення води в залежності від природи барботованого газу / Предзимірска Л.М., Фалик Т.С., Шевчук Л.І., Никулишин І.Є., Чайківський Т.В. // Вісник КрНУ – Кременчук.– №2/2016(97). – С.102-109.
53. Shevchuk L. Vibrocavitation decontamination of brewing yeast containing wastewater / L. Shevchuk, I. Aftanaziv, T.Falyk. // CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY. – 2017. – Vol.11. No 4. – P.475-479.
54. Шевчук Л.І. Кавітаційне знезараження стоків пивоварного виробництва у присутності газів різної природи / Л.І. Шевчук, І.Є. Никулишин, Т.С. Фалик. // Науковий вісник НЛТУ України. - Вип. 26.1. – 2016. – С. 185 – 189.
55. Shevchuk L. Research of the effects of various gases on cavitation-based removal of organic pollutants from distillery wastewater / Shevchuk L., Falyk T., Nykulyshyn I., Melnyk S. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – 3/10 (87). – P. 56 – 62.
56. Фалик Т.С. Віброкавітатор для знезараження води відкритих водойм. / Фалик Т.С., Шевчук Л.І., Строган О.І., Коваль І.З // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. Розділ «Екологія довкілля». – Львів РВВ НЛТУ України. – Випуск 26.4. – 2016. - с.170-178.
57. Максимів Н.Л. Особливості окиснювальних процесів під час кавітаційного очищення води від хімічних і біологічних забруднень / Максимів Н.Л., Старчевський В.Л., Коваль І.З., Фалик Т.С. // Вісник НУ «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2007. - №590. - С.270-274.
58. Вашкурак У.Ю. Використання кавітаційних технологій для очищення стічних вод пивоварні / У.Ю. Вашкурак, Т.С. Фалик, Л.І. Шевчук, І.З. Коваль. // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – № 868. – 2017. – С.267-273.
59. Фалик Т.С. Застосування ультразвуку для очищення води з різними типами забруднень / Фалик Т.С., Шевчук Л.І., Никулишин І.Є., Максимів Н.Л. // П'ята відкрита наукова конференція професорсько-викладацького складу

інституту прикладної математики та фундаментальних наук, Національний університет “Львівська політехніка”, 5-6 жовтня 2006 р: збірник тез доп. - Львів, 2006. – С. 112.

60. Максимів Н.Л. Кавітаційне очищення води від хімічних та біологічних забруднень в атмосфері аргону / Максимів Н.Л., Старчевський В.Л., Коваль І.З., Фалик Т.С // Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених НТУУ “КПІ”, ХТФ, 26-28 квітня: збірка тез доповідей. – Київ, 2007. – С. 180. (

61. Максимів Н.Л. Особливості впливу аргону на процес очищення води від хімічних і біологічних забруднень в умовах акустичної кавітації / Максимів Н.Л., Старчевський В.Л., Коваль І.З. Фалик Т.С // Одинадцята наукова конференція Тернопільського державного технічного університету імені Івана Пулюя, 16-17 травня: збірник тез доп. – Тернопіль 2007. – С. 174.

62. Максимів Н.Л. Інтенсифікація процесів очищення води від хімічних та біологічних забруднень в умовах акустичної кавітації / Максимів Н.Л., Старчевський В.Л., Коваль І.З., Фалик Т.С. // Львівські хімічні читання – 2007: XII наукова конференція, 30 травня – 1 червня 2007 р.: тези доп. - Львів, 2007. – С. У57.

63. Starchevskyy V. Application of ultrasound for the sewage treatment of pharmaceutical enterprises / V,Starchevskyy, T.Falyk, I.Nykulyshyn, L.Shevchuk. // 11th meeting of the European society of sonochemistry, 01-05 june, 2008. – Le Grand-Motte, France.- 2008. – P.169.

64. Пат. України №108205. Вібраційний електронасос-кавітатор / Фалик Т.С., Шевчук Л.І., Старчевський В.Л., Строган О.І., Афтаназів І.С. // Заявл.21.12.2015, опубл. 11.07.2016, бюл.№13.

65. Пат. України №126760. Спосіб віброрезонансного кавітаційного знезараження стічної води пивоваріння від дріжджів *Saccharomyces*. / Фалик Т.С., Шевчук Л.І., Старчевський В.Л., Афтаназів І.С. // Заявл.04.12.2017, опубл. 10.07.2018, бюл.№13.

66. A. Lopez-Malo, E. Palou. Multifactorial fungal inactivation combining thermosonication and antimicrobials. //Journal of food engineering 67 (2005) 87-93.

67. Tiehm A. Ultrasonic waste activated sludge disintegration from improving anaerobic stabilization / Tiehm A., Nickel K., Zellhorn M., Neis U.//Wat. Res., 35 (8), 2003-2009, (2001)

68. Tiehm A. The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge / Tiehm A., Nickel K., Neis U. // Water Sci. Technol., 36 (11), 121-128, (1997).

69. Gronroos A., Kyllonen H. Ultrasound assisted method to increase soluble chemical oxygen demand (SCOD) of sewage sludge for digestion . Ultrasonics Sonochemistry. 12., 115-120. – 2005.

70. Guellin A., Thomas F. Transfer of organic matter between wastewater and activated sludge flocs. Wat. Res. 35, 1, 2001, - 143-150

71. Bougrier C. Solubilization of waste-activated sludge by ultrasonics treatment / Bougrier C., Carrere H., Delgeres J // Chemical Engineering Journal. – 106. – 2005. – pp. 163-169.

72. В.В.Гончарук. Использование ультразвука при очистке воды / В.В.Гончарук, В.В. Маляренко, В.А. Яременко. // Химия и технология воды. – 2008. –т. 30, №3. – с. 253-273.

73. Auret J.G The influence of water air content on cavitation erosion in distilled water / J.G. Auret, O.F.R.A. Damm, G.J. Wright, F.R.A. Robinson. // Tribology International. – 1993. – Vol. 26. - №6. – pp. 431-433.

74. Хмелев В.Н. Развитие ультразвуковых технологий, разработка и исследование многофункциональных и специализированных ультразвуковых аппаратов / Хмелев В.Н., Барсуков Р.В., Цыганок С.Н., Сливин А.Н.// "Ползуновский альманах" №3/2000, издательство Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, 2000 г., стр.193-200.

75. Dewil R. Wastewater Ultrasonic treatment of waste activated sludge / R. Dewil, J. Baeyens, R. Goutvrind // Environmental Progress, Volume 25 Issue 2, Pages 121 – 128

76. Leeuwen J. Ultrasound pre-treatment of waste activated sludge. / J. Leeuwen, B. Akin, S.K. Khanal, S. Sung, D. Grewell, J. Leeuwen // *Water Science & Technology: Water Supply* Vol 6 No 6 pp 35–42.

77. Pitt. W.G. Ultrasound increases the rate of bacterial cell growth / W.G. Pitt, S.A. Ross // *Biotechnol Prog.* 2003; 19(3): 1038–1044.

78. Kesari K.K. Ultrasonic impact on bacterial population in sewage sample / K.K. Kesari, J. Behari // *International Journal of Environment and Waste Management* Volume 2, Number 3 / 2008 233 – 244

79. Mason T.J. Uses of ultrasound in the biological decontamination of water./ T.J. Mason, H. Duckhouse, E. Joyce, J.P. Lorimer // *WCU 2003, Paris, September 7-10, 2003.*

80. Mohammad H.D. Effectiveness of ultrasound on the destruction of *E. coli*./ H.D. Mohammad // *American Journal of Environmental Sciences* 1 (3): 187-189, 2005.

81. Chisti Y. Sonobioreactors: using ultrasound for enhanced microbial productivity. / Y. Chisti // *Trends in Biotechnology.* Vol. 21. №2. - 2003.

82. Старчевский В. Л. Наукові основи ультразвукової активації процесів окиснення органічних сполук. Дис. док. тех. наук: 05.17.04.- Л., 1996. – 245с

83. Баранов Г.А. Активация клеток в кавитационном потоке./ Г.А. Баранов, А.А. Беляев, А.В. Земляной, С.Б. Оникиенко, С.А. Смирнов, В.В. Хухарев. // *Журнал технической физики.* – 2007, том 77., вып. 7. – с. 108-114

84. Eadaoin M. Application of UV radiation or electrochemistry in conjunction with power ultrasound for the disinfection of water E.M. Jouce, TJ. Mason, J.P. Lorimer // *International Journal of Environment and Pollution.* – 2006. - Vol. 27. - №112. pp. 222-230.

85. Malevannyj M.S. Kinetics of filtering leaching from fixed bed/ M. Malevannyj // *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii.* – V. 25, №2, 1991. - P. 295-299.

86. Malevannyj M.S. Simulation of underground leaching of phosphorites/ M.S. Malevannyj A.E. Kashev // *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii.* - V. 25, №6, 1991. - P. 908-912.

87. Yakubyak V.M. Utilization of sulfur-alkali waste after gasoline fractions refining of sulfur/V.M Yakubyak., M.S.Malevannyj, I.M.Yakubyak// *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel* . -№ 3, 1995. – P.8-9.

88. I.M.Petrushka External diffusion kinetics of the adsorption of anionic red 8C dye on glauconite/ Petrushka, I.M., Gumnitskii, Ya.M., Malovanyi, M.S. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2013 V. 47, No. 2, p. 191–195.

89. Malovanyy A. Concentration of ammonium from municipal wastewater using ion exchange process/A. Malovanyy, H. Sakalova, Y. Yatchyshyn, E. Plaza, M. Malovanyy//*Desalination*.-2013.- V.329 (2013) p. 93-102

90. Malyovanyy M. Water sorption purification from ammonium pollution/ M. Malyovanyy, G. Sakalova, N. Chornomaz, O. Nahursky// *Chemistry and chemical technology*. Vol.7, №3, 2013. p. 355-358.

91. Vakal Sergiy. Development of ammophos production technology from Algerian phosphorites/ Sergiy Vakal, Eduard Karpovych, Myroslav Malovanyi, Oleh Stokalyuk // *Chemistry and chemical technology*. Vol.8, №1, 2014. p. 89-92.

92. Malovanyy A. Combination of ion exchange and partial nitrification/Anammox process for ammonium removal from mainstream municipal wastewater/ A. Malovanyy, E. Plaza, J. Trela M.Malovanyy// *Water Science & Technology*. - 2014. – V.70, №1 p.144 – 151. DOI: 10.2166/wst.2014.208

93. Melnyk Lyudmila . Adsorption of heavy metals ions from liquid media by palygorskite/ Lyudmila Melnyk, Oleksandr Bessarab, Svitlana Matko, Myroslav Malyovanyy // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2015. - Vol.9, №4. – P.467-470.

94. Malovanyy A. Ammonium removal by partial nitrification and Anammox processes from wastewater with increased salinity/A. Malovanyy, E. Plaza, J. Trela M. Malovanyy// *Environmental Technology*. - 2015.- V. 36, № 5. -p.595-604.

95. Nykyforov V. The biotechnological ways of blue-green algae complex processing / V. Nykyforov, M. Malovanyy, T. Kozlovs'ka, O. Novokhatko, S. Digtar // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. - 2016. - № 5(10). - С. 11-18. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.79789>.

96. Malovanyy, M. Production of renewable energy resources via complex treatment of cyanobacteria biomass / M.Malovanyy, V.Nikiforov, O.Kharlamova, O.Synelnikov //Chemistry & Chemical Technology. – 2016. - Vol.10, №2. – P.251-254. <https://doi.org/10.23939/chcht10.02.251>

97. Malovanyy. M., Comparative Analysis of the Effectiveness of Regulation of Aeration Depending on the Quantitative Characteristics of Treated Sewage Water// Malovanyy. M., Shandrovykh. V., Malovanyy. A., Polyuzhyn. I. // Journal of Chemistry, Volume 2016 (2016), Article ID 6874806, 9 pages (<http://dx.doi.org/10.1155/2016/6874806>)

98. Shmandiy V. Methods of salt content stabilization in circulating water supply systems / Shmandiy, V., Bezdeneznykh, L., Kharlamova, A.Svjatenko, M.Malovanyy, K.Petrushka, I.Polyuzhyn //Chemistry & Chemical Technology. – 2017. - Vol.11, №2. – P.242-246. <https://doi.org/10.23939/chcht11.02.242>

99. Tulaydan. Treatment of high-strength wastewater from ammonium and phosphate ions with the obtaining of struvite / Tulaydan, Y., Malovanyy, M., Kochubei, V., Sakalova, H. // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Vol.11, №4. – P.463-468. doi.org/10.23939/chcht11.04.463

100. Kostenko, E. The use of sulphophtalein dyes immobilized on anionite Ab-17X8 to determine the contents of Pb(II), Cu(II), Hg(II) and Zn(II) in liquid medium / 100. Kostenko, E., Melnyk, L., Matko, S., Malovanyy, M // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Vol.11, №1. - P.117-124. doi.org/10.23939/chcht11.01.117

101. Malovanyy M., Zhuk V., Sliusar V., Sereda A. Two stage treatment of solid waste leachates in aerated lagoons and at municipal wastewater treatment plants /Malovanyy M., Zhuk V., Sliusar V., Sereda A. //Eastern-European Journal of Enterprise Technologies .- 2018, - № 1(10). - P.23 - 30. doi.org/10.15587/1729-4061.2018.122425

102. Halyna Sakalova. The Research of Ammonium Concentrations in City Stocks and Further Sedimentation of Ion-Exchange Concentrate /Halyna Sakalova, Myroslav Malovanyy, Tamara Vasylynych, Rostyslav Kryklyvyi // Journal of Ecological Engineering, 2019, V20, №1.-P.158-164

103. Breck, D. W. Zeolite molecular sieves : structure, chemistry, and use. John Wiley & Sons.- 1974.- V. 4.-P. 23–29.
104. І.Б.Засідко. Дослідження цеоліту для очищення природних і стічних вод комунальних підприємств /І.Б.Засідко, М.С.Полутренко, О.М.Мандрик. // Наукові вісті НЛТУ України.- 2017.-т.27.- №5.- С.62-66.
105. Старчевський В.Л. Очищення води від хімічних і біологічних забруднень в умовах ультразвукової кавітації. / В.Л. Старчевський, Л.І. Шевчук, О.М. Кузьо // Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2005. – № 529. – С.174-177.
106. Шевчук Л.І. Вплив ультразвуку на хімічний та мікробіологічний стан води. / Л.І. Шевчук, В.Л. Старчевський // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – №12 – С. 213-216.
107. Шевчук Л.І. Вплив інертного газу на процес очищення води від біологічних забруднень в умовах кавітації. / Л.І. Шевчук, В.Л. Старчевський, О.Б. Кузьо // Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2005. – № 536. – С.178-181.
108. Шевчук Л.І. Фізико-хімічні закономірності та особливості дії ультразвуку в процесах очищення стічних вод. / Л.І. Шевчук, В.Л. Старчевський // Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006. – № 553. – С.190-193.
109. Шевчук Л.І. Дослідження впливу різних газів на процес знезараження води в умовах ультразвукової кавітації. / Л.І. Шевчук, І.З. Коваль // Вопросы химии и химической технологии. - 2007. - №1.- С. 194-198.
110. Шевчук Л.І. Вплив природи газу на процес знезараження води від бактерій роду *Pseudomonas fluorescens* в умовах кавітації. / Л.І. Шевчук, І.З. Коваль // Вопросы химии и химической технологии. - 2007. - №2.- С. 233-236.
111. Шевчук Л.І. Оптимізація процесу віброрезонансного знезараження стічних вод. / Л.І.Шевчук, І.С.Афтаназів, О.І.Строган, П.П.Волошкевич // Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Оптимізація

виробничих процесів і технічний контроль у машинобудуванні та приладобудуванні. – 2014. - №786 С. 15-23.

112. Предзимірска Л. М. Інактивація бактерій роду *Diplococcus* в атмосфері азоту і повітря / Л. М. Предзимірска, Л. І. Шевчук // Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – № 787. – С. 292–297.

113. Koval I. Ultrasonic intensification of the Natural Water and Sewage Disinfection. / I. Koval, L. Shevchuk, V. Starchevskyy // Chemical Engineering Transaction. – Italy. Florence. – 2011. – Vol. 24. 8-11 V. – P. 1315-1320.

114. Shevchuk L. Equipment for magnetic-cavity water disinfection. / L. Shevchuk, O. Strogan, I.Koval // Chemistry and Chemical Technology. –2012. – Vol.6., No. 2 –P. 219-223.

115. Koval I. The effect of dioxide on the viability of bacteria of *Bacillus* and *Diplococcus* genera. / I. Koval, V. Kislenco, V. Starchevskii, L. Shevchuk // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2012. – Vol.34, No2. – P. 112-116.

116. Kondratovych O. Whey disinfection and its properties changed under ultrasonic treatment. / O. Kondratovych, I. Koval, V. Kyslenko, L. Shevchuk, L. Predzumirska, N. Maksymiv // Chemistry and Chemical Technology. – 2013. – Vol.7. - No. 2. – P. 185–190.

117. Пат. України на корисну модель №66323. Пристрій для магнітокавітаційної обробки рідин / В.Л. Старчевський, Л.І. Шевчук, І.С. Афтаназів, О.І. Строган // заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № у 2011 08663; заявл. 11.07.2011; опубл. 26.12.2011, Бюл. №24.

118. Пат. України на корисну модель №66550. Вібраційний електромагнітний пристрій для збурення кавітації / В.Л. Старчевський, Л.І. Шевчук, І.С. Афтаназів, О.І. Строган // заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № у 2011 07143; заявл. 06.06.201; опубл. 10.01.2012, Бюл. №1.

119. Пат. України на корисну модель №66134. Пристрій для збурення пневмогідралічної кавітації / В.Л. Старчевський, Л.І. Шевчук, І.С. Афтаназів //

заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № у 2011 06784; заявл. 30.05.2011; опубл. 26.12.2011, Бюл. №24.

120. Пат. України на корисну модель №66135. Спосіб збурення пневмогідравлічної кавітації / В.Л. Старчевський, Л.І. Шевчук, І.С. Афтаназів // заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № у 2011 06785; заявл. 30.05.2011; опубл. 26.12.2011, Бюл. №24.

121. Пат. України на корисну модель №67504. Спосіб активації води / В.Л. Старчевський, Л.І. Шевчук, І.С. Афтаназів, О.І. Строган // заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № у 2011 09092; заявл. 20.07.2011; опубл. 27.02.2012, Бюл. №4.

122. Пат. України на корисну модель № 68549 Віброкавітатор для знезараження та аерації води відкритих водойм / В.Л. Старчевський, Л.І. Шевчук, І.С. Афтаназів, О.І. Строган // заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № у 2011 11949; заявл. 11.10.2011; опубл. 26.03.2012, Бюл. №6.

123. Пат. України на корисну модель №75230 Спосіб криоскопічної кристалографії води для аналізу її структурної будови / В.Л. Старчевський, Л.І. Шевчук, І.С. Афтаназів, О.І. Строган, І.З. Коваль // заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № у 2012 05681; заявл. 10.05.2012; опубл. 26.11.2012, Бюл. №22.

124. Яворський В.Т. Енергетичні характеристики оброблення агресивних водних середовищ у гідродинамічних кавітаторах / В.Т.Яворський, З.О.Знак, Ю.В.Сухацький, Р.В.Мних // Фізико-хімічна механіка матеріалів.- 2016.-Т.52.-№4.- С.32-136.

125.Шевченко Л.А., Байраков В.В. Влияние клиноптилолита на агрохимические свойства и плодородие дерново – подзолистых почв Полесья УССР //Применение природных цеолитов в животноводстве и растениеводстве: Сборник научных трудов. - Тбилиси: Мецниереба. - 1984. - С. 101.

126. Мальований М.С. Методи збільшення обмінної ємності природних дисперсних сорбентів для застосування їх в технологіях очищення промислових стоків та в харчових технологіях/ Мальований М.С., Санніков

М.І., Одноріг З.С. // Праці наук – техн. Конф. «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». – Харків.-2000. - С. 617-619.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

«Затверджую»

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

« » червня 2018 р.

Влізло В. В.

«Затверджую»

Проректор з наукової роботи
НУ «Львівська політехніка»
д.е.н., професор

« » червня 2018 р.

Чухрай Н.І.

А К Т

випробовувань дріжджовмісної дробини після фільтрації

Комісія у складі завідувача лабораторії д.с.-г.н., с.н.с. Гунчак А. В., с.н.с., к.б.н. Стефанишин О. М., с.н.с., к.с.-г.н. Сірко Я.М., проф. Шевчук Л.І., асп. Фалика Т.С. в період з 17.05. по 30.05.2018 провели аналізи дріжджовмісної дробини пивоварні «Кумпель»

Дата надходження проб 17.05.18р.

Досліджувані показники	Вміст у дріжджовмісній дробині
Масова частка протеїну (на АСР), %	29,31
Масова частка жиру (на АСР), %	6,98
Масова частка клітковини (на АСР), %	11,85
Масова частка золи (на АСР), %	3,57
Масова частка вологи, %	57,33
Масова частка сухої речовини, %	42,67

Примітка: АСР- абсолютно суха речовина

Висновок: дріжджовмісна дробина за своїми характеристиками відповідає вимогам до тваринних кормів і може бути використана з цією метою

Від Інституту біології тварин

Від НУ «Львівська політехніка»

А.В. Гунчак

Л.І.Шевчук

О.М. Стефанишин

Фалик Т.С.

Я.М. Сірко

ДОДАТОК Б



А К Т

дослідно-промислового випробування результатів дисертаційної роботи
Фалика Т.С. для очищення дріжджовмісних стічних вод

Комісія в складі:

від ТЗОВ «Пивоварня «Кумпель» - головного пивовара Стадника О.І.,
від НУ «Львівська політехніка» - професора кафедри технології органічних
продуктів, д.т.н. Шевчук Л.І., аспіранта кафедри технології органічних
продуктів Фалика Т.С. у період з 7 червня 2018р. по 26 червня 2018р.
провели випробування методу очищення стічних вод ТЗОВ «Пивоварня
«Кумпель», взятих після дріжджебродильного відділення та після миття
апаратури з використанням фільтрації через дробину та вібраційного
електронасоса-кавітатора.

Об'єм стоків 1 м^3 , температура процесу - 23°C , тиск $0,1\text{ МПа}$,
використано вібраційний електронасос-кавітатор, частота коливань - 37 Гц ,
тривалість обробки - 2 год.

Після фільтрації висококонцентрованих стоків з $\text{МЧ}_0 = 23 \times 10^6$ КУО та
 $\text{ХСК}_0 = 650$ мг $\text{O}_2/\text{л}$ через шар дробини висотою 60 мм отримано воду із
значним зменшенням цих показників: $\text{МЧ}_k = 0,08 \times 10^6$ КУО та $\text{ХСК}_k = 175$ мг
 $\text{O}_2/\text{л}$, що відповідає матеріалам дисертації аспіранта Фалика Т.С.

Після цього попередньо очищені стоки змішували із промивними
стоками та піддавали кавітаційній обробці у ємності об'ємом 1 м^3 , куди
подавали азот.

Процес очищення ґрунтується на збуренні кавітації за допомогою
електронасоса-кавітатора та сумісному барботуванні азоту. Результати
випробувань наведено в таблиці 1.

Таблиця 1.

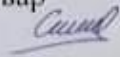
№ п/п	Найменування показників	Одиниці вимірюван- ня	Початкові значення	З кавітацією	
				1 год.	2 год.
1.	Зважені речовини	мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$	8500	180	30
2.	pH		5,5	6,5	6,5
3.	ХСК	мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$	3500	210	150
4.	МЧ	КУО/см 3	$6 \cdot 10^5$	14000	2100
5.	Азот амонійний	мг/дм 3	30	8,0	2,0

Випробування показали, що:


1. фільтрація висококонцентрованих стоків через шар дробини дозволяє попередньо зменшити вміст МЧ, при цьому знижується також ХСК стічної води;
2. запропонована кавітаційна технологія очищення усереднених стічних вод ТзОВ «Пивоварня «Кумпель» дозволяє досягнути ступеня очищення 95,7% по ХСК та 98,5% по МЧ;
3. застосування даного методу надає можливість використання очищеної води у системах повторного використання для охолодження апаратури;
4. результати роботи аспіранта Фалика Т.С. можна рекомендувати до впровадження у виробництво після завершення модернізації пивоварні.


ТзОВ «Пивоварня «Кумпель»

головний пивовар

Стадник О.І. 

НУ «Львівська політехніка»

проф. Шевчук Л.І. 

асп. Фалик Т.С. 

ДОДАТОК В

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Проректор з

науково-педагогічної роботи

Національного університету

«Львівська політехніка»

Давидчак О.Р.



«30» 06 2018 р.

А К Т

про використання у навчальному процесі

Національного університету «Львівська політехніка»

результатів досліджень та розробок, одержаних

при виконанні дисертаційної роботи

“ Екологічні проблеми крафтових пивоварень та способи їх вирішення”

Фалика Тараса Сергійовича

Комісія у складі: голови науково-методичної ради ІСТР ім. В'ячеслава Черновола д.т.н. проф. Петрушки І.М, зав. каф. ЕЗП д.т.н. проф. Мальованого М.С., д.т.н. проф. Гумницького Я.М., д.т.н. проф. Дячка В.В. цим актом підтверджують, що основні положення та результати дисертаційної роботи

“ Екологічні проблеми крафтових пивоварень та способи їх вирішення”

Фалика Тараса Сергійовича Сергійовича на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01- Екологічна безпека будуть використані:

1. У програмі лекційного курсу «Очищення стічних вод», а саме у розділі «Сучасні методи очищення стічних вод та їх інтенсифікація», оскільки отримані результати стосуються інтенсифікації процесів очищення стічних та промислових вод і розширюють уявлення про кінетику та динаміку цих процесів, що викладаються у курсі, а також розвивають уявлення про застосування інтегрованих двостадійних процесів очищення забруднених водних середовищ поєднанням кавітаційних та адсорбційних технологій.

2.Рекомендується за результатами дисертаційної роботи розробити лабораторну роботу щодо дослідження процесів кавітаційного очищення стічних вод підприємств харчової промисловості та підготувати методичну розробку для виконання цієї роботи.

Голова НМР ІСТР

д.т.н. проф.



Петрушка І.М.

Члени комісії:

зав. каф. ЕЗП д.т.н. проф.

д.т.н. проф.

д.т.н. проф.



Мальований М.С.

Гумницький Я.М.

Дячок В.В.

ДОДАТОК Г

ЛІЦЕНЗІЙНА УГОДА № 36

Національний університет «Львівська політехніка» в особі проректора з наукової роботи Чухрай Наталії Іванівни, який надалі іменується «Ліцензіар», з одного боку, та ТзОВ «Крафтове пиво» в особі директора Шаталова Олександра Сергійовича, яка надалі іменується «Ліцензіат», з іншого боку, уклали цю угоду про таке:

§1

А) Ліцензіар засвідчує, що є власником патенту України на корисну модель №108205 під назвою «Вібраційний електронасос-кавітатор»

В) Щодо оплати патентних зборів Ліцензіара, то вони є оплачені. Подальші оплати будуть проводитися в біжучих термінах.

§2

Ліцензіар дає ліцензію невиключного права і уповноважує Ліцензіата до користування патентом №108205 та рекомендації щодо його використання в процесі зменшення дріжджових забруднень в стічних водах пивоварні у власних цілях. Час тривання дії ліцензії сторони обумовлюють спільно на термін до 15 червня 2019р.

§3

В день підписання цієї угоди передано через Ліцензіара до Ліцензіата копії патенту України №108205 та його опис під назвою «Вібраційний електронасос-кавітатор», а також рекомендації щодо його використання в процесі зменшення дріжджових забруднень в стічних водах пивоварні.

§4

Вартість ліцензійної оплати складає 5 000 грн (п'ять тисяч гривень) одноразово.

Оплата буде проведена на письмово указаний банківський рахунок в терміні 10 днів від дати підписання Угоди.

§5

Сторони зобов'язуються до співпраці над патентом України на корисну модель №108205 під назвою «Вібраційний електронасос-кавітатор» в період дії Угоди.

§6

1. Ліцензіат зобов'язується до дотримання таємниці, інших відомостей, які йому надав ліцензіар.
2. Ліцензіат не має права залучати до користування винаходом третіх осіб.

§7

Сторона, яка не виконує постанов цієї угоди, або виконує неналежно, несе відповідальність згідно чинного законодавства.

§8

Зміни і доповнення угоди можуть бути виконані за згодою сторін тільки письмово, під грифом додатків.

§9

Ця угода складена у двох примірниках, з яких один отримує Ліцензіар, а другий – Ліцензіат.

Перелік документів, які передані «15» червня 2018 р.

1. Копія патенту України на корисну модель №108205 під назвою «Вібраційний електронасос-кавітатор»;
2. Копія опису до патенту України на корисну модель № 108205 під назвою «Вібраційний електронасос-кавітатор» та рекомендації щодо його використання в процесі зменшення дріжджових забруднень в стічних водах пивоварні.

Ліцензіар
Проректор з наукової роботи
проф. Чухрай Н.І.
Місце печатки



Ліцензіат
Директор
Шаталов О.С.
Місце печатки



Юридичні адреси сторін:

ЛІЦЕНЗІАР

Національний університет
«Львівська політехніка»
79013, м. Львів вул. Ст. Бандери, 12
р/р 31258267101057 в ДКС України
МФО 820172,
код за ЄДРПОУ 02071010,
ідентифікаційний № п/п 020710113025,
свідоцтво про реєстрацію 17701600

ТОВ «Крафтове пиво»

90640, Закарпатська обл.
Рахівський р-н, с. Кваси, вул.
Центральная, 163
Р/р 26005053924301
в ПАТ КБ «Приватбанк»
МФО 312378
Код ЄДРПОУ 40303290
ПІН 403032907119
тел.: +38 068 803 83 83
e-mail: info@tsyra.com.ua

ДОДАТОК Д

**Ліцензійний договір №37
на передачу нау-хау**

Національний університет "Львівська політехніка" в особі проректора з наукової роботи професора Чухрай Наталії Іванівни, який надалі іменується "Ліцензіар", з одного боку, та ТзОВ «Крафтове пиво» в особі директора Шаталова Олександра Сергійовича, який надалі іменується "Ліцензіат", з іншого боку, домовились про наступне, враховуючи те, що:

§1

1. Ліцензіар є власником ноу-хау на «Спосіб зниження дріжджових забруднень у стічних водах пивоварні методом фільтрації», автори Фалик Т.С., Шевчук Л.І., Старчевський В.Л., Атаманюк В.М.

2. Ліцензіат бажає придбати на умовах даного договору ліцензію на використання згаданого ноу-хау на визначений в цьому договорі термін з метою апробації способу зниження дріжджових забруднень у стічних водах пивоварні.

§2

Ліцензіар заявляє, що на момент підписання даного договору йому нічого не відомо про права третіх осіб, які могли б бути порушені використанням ноу-хау.

§3

Ліцензіар надає Ліцензіату строком на 12 місяців з дня підписання цього договору і за винагороду, що виплачується Ліцензіатом, рекомендації щодо використання способу зниження дріжджових забруднень у стічних водах пивоварні.

§4

Ліцензіат зобов'язується застосовувати передані йому за п.2 матеріали виключно для оцінки можливості і доцільності їх використання.

§5

Ліцензіат зобов'язується не використовувати відкриту йому інформацію для інших цілей і не відкривати її третім особам без письмової згоди Ліцензіара. З переданою інформацією будуть ознайомлені тільки особи із персоналу Ліцензіата, які безпосередньо пов'язані з використанням винаходу зі збереженням зобов'язань з забезпечення конфіденційності.

§6

За надання прав, передбачених даним договором, і рекомендацій з його використання Ліцензіат виплачує Ліцензіару винагороду в розмірі 5,0 тис.грн.

(п'ять тисяч грн.) протягом 10 днів з моменту підписання даного договору.

§7

У випадку позитивних результатів апробації Ліцензіатом ноу-хау Сторони складають основний ліцензійний договір.

§8

Права і обов'язки кожної із сторін цього договору не можуть бути переуступлені третім особам.

§9

При виникненні суперечностей між Ліцензіаром і Ліцензіатом з питань даного договору сторони вживатимуть всіх заходів для їх розв'язання шляхом переговорів між собою. Якщо ці суперечності неможливо розв'язати шляхом переговорів, їх слід розв'язувати в судовому порядку, згідно чинного законодавства за місцем знаходження Ліцензіара.

§10

Договір складений в двох примірниках, по одному для кожної сторони.

Датою підписання договору є «15» червня 2018р.

Ліцензіар

Національний університет
«Львівська політехніка»
Проректор з наукової роботи



Чухрай Н.І.

Національний університет
«Львівська політехніка»
79013, м. Львів вул. Ст. Бандери, 12
р/р 31258267101057 в ДКС України
МФО 820172,
код за ЄДРПОУ 02071010,
ідентифікаційний № п/п
020710113025,
свідоцтво про реєстрацію 17701600

Ліцензіат

ТОВ «Крафтове пиво»
Директор



Шаталов О.С.

Юридичні адреси сторін

ТОВ «Крафтове пиво»
90640, Закарпатська обл. Рахівський
р-н, с. Кваси, вул. Центральная, 163
Р/р 26005053924301
в ПАТ КБ «Приватбанк»
МФО 312378
Код ЄДРПОУ 40303290
ПІН 403032907119
тел.: +38 068 803 83 83
e-mail: info@tsyra.com.ua

Додаток Е

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА
ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Предзимірска Л.М. Ефективність кавітаційного очищення води в залежності від природи барботованого газу / Предзимірска Л.М., Фалик Т.С., Шевчук Л.І., Никулишин І.Є., Чайківський Т.В. // Вісник КрНУ – Кременчук.– №2/2016(97). – С.102-109. Index Copernicus international.
2. Shevchuk L. Vibrocavitation decontamination of brewing yeast containing wastewater / L. Shevchuk, I. Aftanaziv, T.Falyk. // CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY. – 2017. – Vol.11. No 4. – P.475-479. Scopus.
3. Шевчук Л.І. Кавітаційне знезараження стоків пивоварного виробництва у прису-тності газів різної природи / Л.І. Шевчук, І.Є. Никулишин, Т.С. Фалик. // Науковий вісник НЛТУ України. - Вип. 26.1. – 2016. – С. 185 – 189. Index Copernicus international.
4. Shevchuk L. Research of the effects of various gases on cavitation-based removal of organic pollutants from distillery wastewater / Shevchuk L., Falyk T., Nykulyshyn I., Melnyk S. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – 3/10 (87). – P. 56 – 62. Scopus.
5. Фалик Т.С. Віброкавітатор для знезараження води відкритих водойм. / Фалик Т.С., Шевчук Л.І., Строган О.І., Коваль І.З // Науковий вісник Національного лісотехні-чного університету України. Розділ «Екологія довкілля». – Львів РВВ НЛТУ Укра-їни. – Випуск 26.4. – 2016. - с.170-178. Index Copernicus international.
6. Максимів Н.Л. Особливості окиснювальних процесів під час кавітаційного очи-щення води від хімічних і біологічних забруднень / Максимів Н.Л., Старчевський В.Л., Коваль І.З., Фалик Т.С. // Вісник НУ «Львівська політехніка»: Хімія, техно-логія речовин та їх застосування. – 2007. - №590. - С.270-274.
7. Вашкурак У.Ю. Використання кавітаційних технологій для очищення стічних вод пивоварні / У.Ю. Вашкурак, Т.С. Фалик, Л.І. Шевчук, І.З. Коваль.

// Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – № 868. – 2017. – С.267-273.

Які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Фалик Т.С. Застосування ультразвуку для очищення води з різними типами забруднень / Фалик Т.С., Шевчук Л.І., Никулишин І.Є., Максимів Н.Л. // П'ята відкрита наукова конференція професорсько-викладацького складу інституту прикладної математики та фундаментальних наук, Національний університет «Львівська політехніка», 5-6 жовтня 2006 р: збірник тез доп. - Львів, 2006. – С. 112.
2. Максимів Н.Л. Кавітаційне очищення води від хімічних та біологічних забруднень в атмосфері аргону / Максимів Н.Л., Старчевський В.Л., Коваль І.З., Фалик Т.С // Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених НТУУ «КПІ», ХТФ, 26-28 квітня: збірка тез доповідей. – Київ, 2007. – С. 180.
3. Максимів Н.Л. Особливості впливу аргону на процес очищення води від хімічних і біологічних забруднень в умовах акустичної кавітації / Максимів Н.Л., Старчевський В.Л., Коваль І.З. Фалик Т.С // Одинадцята наукова конференція Тернопільського державного технічного університету імені Івана Пулюя, 16-17 травня: збірник тез доп. – Тернопіль 2007. – С. 174.
4. Максимів Н.Л. Інтенсифікація процесів очищення води від хімічних та біологічних забруднень в умовах акустичної кавітації / Максимів Н.Л., Старчевський В.Л., Коваль І.З., Фалик Т.С. // Львівські хімічні читання – 2007: XII наукова конференція, 30 травня – 1 червня 2007 р.: тези доп. - Львів, 2007. – С. У57.
5. Starchevskyy V. Application of ultrasound for the sewage treatment of pharmaceutical enterprises / V.Starchevskyy, T.Falyk, I.Nykulyshyn, L.Shevchuk. // 11th meeting of the European society of sonochemistry, 01-05 june, 2008. – Le Grand-Motte, France.- 2008. – P.169.
6. Л.Шевчук. Віброкавітаційне очищення води від органічних та біологічних забруднень / Л.Шевчук, І.Коваль, Т.Фалик // II Міжнародна конференція

«Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин «АРСТОС 2» 5-7 листопада 2015 р: збірник тез доп. - Львів, 2015. – С. 93.

7. І Коваль. Вплив тривалості кавітаційного процесу на загибель спорогенних бактерій / І.Коваль, Л.Шевчук, Т.Фалик // II Міжнародна конференція «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин «АРСТОС 2» 5-7 листопада 2015 р: збірник тез доп. - Львів, 2015. – С. 95.

Які додатково відображають наукові результати дисертації:

1. Пат. України №108205. Вібраційний електронасос-кавітатор / Фалик Т.С., Шевчук Л.І., Старчевський В.Л., Строган О.І., Афтаназів І.С. // Заявл.21.12.2015, опубл. 11.07.2016, бюл.№13.

2. Пат. України №126760. Спосіб віброрезонансного кавітаційного знезараження стічної води пивоваріння від дріжджів *Saccharomyces*. / Фалик Т.С., Шевчук Л.І., Старчевський В.Л., Афтаназів І.С. // Заявл.04.12.2017, опубл. 10.07.2018, бюл.№13.