

Результати. За отриманими експериментальними даними побудовано графічну залежність концентрації катіонів амонію у фільтраті від об'єму розчину W , що пройшов крізь катіонообмінне завантаження (рис. 2). Як видно з рис. 2 (а), повне "виснаження" цеоліту настає за значення $W_1=70,5 \text{ дм}^3$. Ця цифра відповідає тривалості роботи фільтра до повного виснаження завантаження $T_1=23,5 \text{ год}$. Згідно з рис. 2 (б), повне "виснаження" йонообмінної смоли настає за значення $W_2=42 \text{ дм}^3$, що відповідає тривалості роботи фільтра до повного виснаження завантаження $T_2=14 \text{ год}$.

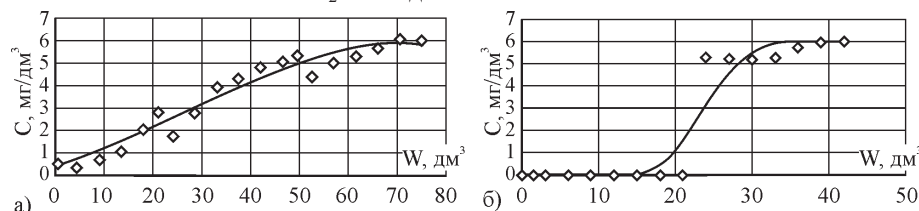


Рис. 2. Залежність зміни концентрації катіонів NH_4^+ у фільтраті від об'єму модельного розчину, профільтованого крізь завантаження із:
а) цеоліту; б) йонообмінної смоли

У серії дослідів з цеолітовим завантаженням концентрація катіонів амонію NH_4^+ у фільтраті $0,5 \text{ мг/дм}^3$ спостерігається за значення $W_1=8 \text{ дм}^3$, що відповідає часу захисної дії фільтра (тривалості робочого періоду) $t_1=2,66 \text{ год}$.

Під час дослідження завантаження з йонообмінною смолою концентрація катіонів амонію NH_4^+ у фільтраті $0,5 \text{ мг/дм}^3$ спостерігається за значення об'єму фільтрату $W_2=18 \text{ дм}^3$, що відповідає часу захисної дії фільтра (тривалості робочого періоду) $t_1=6 \text{ год}$. За експериментальними даними методом графічного інтегрування визначено повну та робочу динамічні обмінні місткості досліджуваних йонообмінних матеріалів за катіонами амонію. Результати наведено в таблиці.

Табл. Повна та робоча динамічні обмінні місткості йонообмінних матеріалів за катіонами амонію

Йонообмінний матеріал	Цеоліт	Йонообмінна смола
Повна обмінна місткість E_p , мг NH_4^+ /г катіоніту	2,61	3,62
Робоча обмінна місткість E_r , мг NH_4^+ /г катіоніту	0,61	2,70

Висновки. Дослідження процесу очищення водних розчинів від амонійного азоту природними та штучними катіонітами виявило кращі властивості йонообмінної смоли порівняно з природним цеолітом.

Література

1. ДСанПіН 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною // Затверджені наказом Міністерства охорони здоров'я України від 12.05.2010 р., № 400.
2. ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов.
3. ГОСТ 4192-82. Вода питьевая. Методы определения минеральных азотсодержащих веществ.

Надіслано до редакції 24.02.2016 р.

Мацеевская О.А. Эффективность очистки природных вод от аммонийного азота природными и искусственными катионитами

Исследован процесс очистки водных растворов от аммонийного азота природными (цеолитовые породы Сокирицкого месторождения, Украина) и искусственными (ионообменная смола Roman Haas) катионообменными материалами. Перед исследованием цеолиты и ионообменная смола переведены в Na-форму – обработаны в статических условиях 5 %-м раствором хлорида натрия NaCl, приготовленным на дистиллированной воде. Определены полная и рабочая динамические емкости указанных материалов. Ионообменная смола имеет лучшие характеристики по сравнению с природным цеолитом.

Ключевые слова: вода, удаление аммония, природный цеолит, ионообменная смола.

Matsiyevska O.O. The Purification Efficiency of Natural Waters from Ammonium Nitrogen by Natural and Synthetic Cation-Exchange Materials

The process of purification of aqueous solutions of ammonium nitrogen by natural (Sokyrytsky zeolite rock deposits, Ukraine) and synthetic (ion exchange resin Roman Haas) cation-exchange materials. Before the study zeolites and ion exchange resin transferred to Na-form – were treated in static conditions 5 % solution of sodium chloride NaCl, prepared in distilled water. Complete and working dynamic capacity of these materials is determined. Ion exchange resin is proved to have better performance compared to the natural zeolite.

Keywords: water, ammonium removal, natural zeolite, ion exchange resin.

УДК 66.084:541.182:628.1

КАВІТАЦІЙНЕ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ СТОКІВ ПИВОВАРНОГО ВИРОБНИЦТВА У ПРИСУТНОСТІ ГАЗІВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

Л.І. Шевчук¹, І.Є. Никулишин², Т.С. Фалик³

Досліджено вплив природи газів (аргону, кисню та вуглекислого газу) на процес звуко-хімічного знезараження стоків пивоварного виробництва. Проведено мікробіологічну ідентифікацію стічної води із "Пивоварні "Кумпель" та встановлено, що найбільш типовими представниками цієї води є дріжджі роду *Saccharomyces* та бактерії (*Micrococcus*, *Bacterium*, *Pseudomonas* та *Sarcina*). Підтверджено, що кавітаційний процес знезараження пивоварних стоків, незалежно від природи барботованого газу, можна описати, застосовувачи кінетичне рівняння першого порядку. Встановлено ряд ефективності впливу природи газів на процес кавітаційного очищення досліджуваної води, де найбільшу ефективність проявив аргон.

Ключові слова: мікроорганізми, стічна вода, кавітаційне очищення води, ультразвук, мікробне число.

Вступ. Пивоварне виробництво пов'язане зі значними витратами води, що зумовлює утворення виробничих стоків. Великий об'єм стічних вод утворюється на стадії миття та замочування ячменю, промивання дріжджів, миття виробничих місткостей, трубопроводів, тари, а також внаслідок скидання останніх промивних вод варильного цеху.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Стічні води пивоварного виробництва містять розбавлені розчини цукрів, білків, неорганічних солей, у них також є частинки землі та зерна. Найбільш забрудненими є стоки, що утворю-

¹ доц. Л.І. Шевчук, д-р техн. наук – НУ "Львівська політехніка";

² доц. І.Є. Никулишин, д-р техн. наук – НУ "Львівська політехніка";

³ аспір. Т.С. Фалик – НУ "Львівська політехніка"

ються під час миття та замочування зерна, від відпрацьованого хмелю та миття відпрацьованих дріжджів. Об'єм стічних вод, концентрація їх забруднень залежать, насамперед, від потужності підприємства та прийнятої технології. Стічні води, що утворюються під час виробництва 1 дал пива за оборотної системи водопостачання з послідовним використанням води становить $0,13 \text{ м}^3$, зокрема виробничих – $0,07 \text{ м}^3$, господарсько-побутових – $0,01 \text{ м}^3$, умовно-чистих – $0,05 \text{ м}^3$ [1-2]. Стічні води пивоварної промисловості є концентрованими за вмістом органічних забруднень. Обсяг забруднень за БСК змінюється від 550 до 1200 мг/дм^3 . Концентрація забруднень від окремих цехів (варильний, бродильний та розливу продукції) сягає до 5000 мг/дм^3 за БСК [3, 4].

Одним із актуальних завдань за знезараженні промислових стоків є застосування безреагентної технології, для унеможливлення утворення побічних продуктів реакції. До таких передових технологій належить кавітаційний метод оброблення води, який сприяє зменшенню вмісту як органічних, так і біологічних забруднень у стічній воді. Це дає змогу здійснювати повернення очищеної води у системи оборотного водопостачання для повторного використання. Ультразвукові (УЗ) хвилі виявляють згубну дію на різні мікроорганізми (МО): зумовлюють розпад високомолекулярних сполук, коагуляцію білка, інактивують ферменти, токсини, спричиняють розрив клітинної стінки тощо.

Тому **мета роботи** – дослідити закономірності застосування акустичної кавітації за присутності різних газів для очищення стоків пивоварного виробництва.

Матеріали та методи. Об'єкт дослідження – стічна вода із "Пивоварні "Кумпель". Стоки пивоварної промисловості з підвищеним вмістом дріжджів роду *Saccharomyces* та бактерій (*Micrococcus*, *Bacterium*, *Pseudomonas* та *Sarcina*) досліджували в атмосфері газів різної природи (аргон, кисень, вуглекислий газ) в умовах кавітації та без них. Для цього досліджуваного об'єкта вихідні значення мікробного числа ($MЧ$) знаходилися в діапазоні $10000\text{--}180000 \text{ КУО/см}^3$. Для визначення загальної кількості МО у воді з метою здійснення бактеріологічного її дослідження використовували універсальне поживне середовище – м'ясо-пептонний агар. Культивування досліджуваних МО проводили глибинним методом. МО вирощували у термостаті за постійної температури (37°C) тривалістю 48 год [5, 6].

Для дослідження впливу природи газу на ефективність кавітаційного оброблення води експерименти здійснювали в УЗ полі за атмосферного тиску, температури 298 K , частоти УЗ 22 кГц . Час оброблення 1-120 хв. УЗ коливання частотою 22 кГц від низькочастотного генератора УЗДН – 2Т (потужність 90 Вт) передавали за допомогою магнітострикційного випромінювача, зануреного в об'єм досліджуваної води з відомим початковим значенням $MЧ$.

У зв'язку із нестабільними вихідними значеннями початкових $MЧ$ залежно від продуктивності заводу та дня відбору проби, досліджуючи вплив природи газів на процес окиснення органічних речовин та знешкодження бактерій у стоках пивоварного виробництва, для зручності порівняння отриманих результатів розраховано відношення $MЧ/MЧ_0$ залежно від тривалості озвучування. У попередніх наших дослідженнях на зразках природних вод з озер Львівської обл. було встановлено, що при зміні вихідної кількості $MЧ$ у межах порядку тенденції щодо впливу природи різних газів в умовах кавітації зберігаються [7].

Результати та їх обговорення. Під час дослідження кавітаційного впливу природи аргону на процес знезараження стічної води "Пивоварні "Кумпель" досягнуто зниження $MЧ$ протягом усього процесу. Через дві години оброблення досліджуваної води кількість МО зменшилася до 2350 КУО/см^3 , що у 40 разів менше від відносно початкового значення.

Під час барботування самого тільки аргону протягом 120 хв кінцеве значення $MЧ$ зменшилося у 7 разів порівняно з початковим і становило 13845 КУО/см^3 . Отже, застосування спільної дії УЗ та аргону на процес відмирання клітин МО у стічній воді є у 5,9 раза ефективніше, ніж барботування самого аргону (рис. 1). Під час дослідження впливу вуглекислого газу на процес знезараження стічної води "Пивоварні "Кумпель" спостережено зменшення $MЧ$ як за дії УЗ, так і без нього. А це, своєю чергою, призвело до зменшення $MЧ$ від 105800 до 5490 КУО/см^3 в умовах кавітації, що в 19 разів менше від початкового значення і на 12864 КУО/см^3 менше порівняно з барботуванням чистим CO_2 (рис. 2).

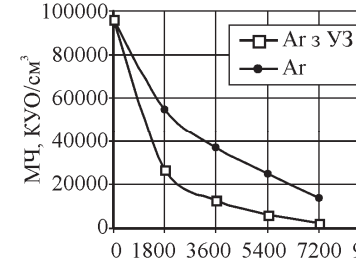


Рис. 1. Залежність $MЧ$ стічної води "Пивоварні "Кумпель" від часу в атмосфері аргону

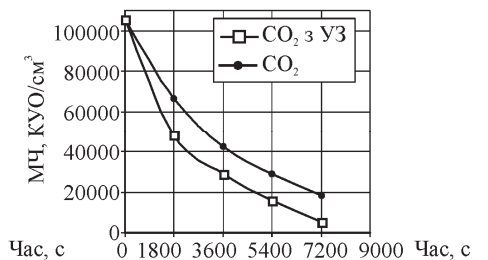


Рис. 2. Залежність $MЧ$ стічної води "Пивоварні "Кумпель" від часу оброблення в атмосфері вуглекислого газу

Далі з'ясовували кавітаційний вплив кисню на загальне $MЧ$ цього зразка води. Внаслідок озвучення в атмосфері кисню $MЧ$ знизилося через годину дії УЗ від 115000 КУО/см^3 до 53600 КУО/см^3 . Після 120 хв впливу УЗ хвилями та кисню загальна кількість МО становить 9256 КУО/см^3 , це у 12 разів менше, порівняно з початковою величиною. Під час барботування самого кисню протягом години спостережено часткове зменшення числа МО. Ефективність сумісної дії кисню та УЗ є у 2,1 раза вищою порівняно із дією самого кисню в реакційне середовище.

На рис. 3 представлено порівняльну характеристику дії трьох досліджуваних газів у кавітаційних умовах на процес знезараження стічної води "Пивоварні "Кумпель". Найбільшого ефекту досягнуто в разі озвучення досліджуваної води в середовищі аргону, оскільки відносна кількість МО має найменші значення, як і після 30 хв досліду ($0,282$), так і після 120 хв ($0,024$). За озвучення в середовищі кисню та вуглекислого газу спостережено часткове накладання точок 30-тої і 90-тої хв, хоча в кінцевому результаті барботування вуглекислого газу в УЗ полі дає кращий ефект загибелі МО 5490 КУО/см^3 , порівняно з 9256 КУО/см^3 за дії кисню у середовищі кавітації.

Експериментальні дані процесу знезараження у середовищі аргону обробляли згідно з таким рівнянням:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{MЧ_0}{MЧ_t}, [\text{с}^{-1}]. \quad (1)$$

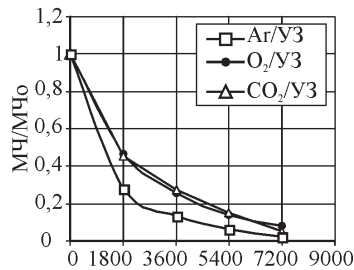


Рис. 3. Звукохімічна залежність $MЧ/MЧ_0$ проби стічної води "Пивоварні "Кумпель" від часу в атмосфері різних газів

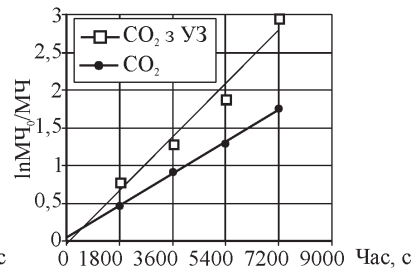


Рис. 4. Напівлогарифмічна анаморфоза залежності $\ln MЧ_0/MЧ$ від часу оброблення проби стічної води "Пивоварні "Кумпель" в атмосфері вуглекислого газу

Аналогічні розрахунки проведено для отриманих експериментальних даних із зменшення $MЧ$ в атмосфері кисню та вуглекислого газу за озвучування та без нього. Для прикладу, на рис. 4 показано, що криві зміни залежності $MЧ$ від часу в атмосфері вуглекислого газу напрямлені в координатах $(\ln[MЧ_0/MЧ]; t)$ і для опису цього процесу можна застосувати кінетичне рівняння першого порядку. Для решти досліджуваних газів спостережено аналогічні напрямлення.

Розрахунок частки загибелі МО в атмосфері кисню, вуглекислого газу та аргону ще раз підтверджує, що найефективнішим знезаражувальним агентом є аргон (табл.), оскільки упродовж усього процесу в кавітаційному середовищі цей газ спричинив найвищу частку загибелі МО.

Табл. Зведена таблиця ступенів знезараження стічної води "Пивоварні "Кумпель", обробленої УЗ в атмосферах різних газів

Досліджуваний газ	Ступінь знезараження стічної води "Пивоварні "Кумпель" (D), %			
	1800 с	3600 с	5400 с	7200 с
Аргон	71,78	86,38	93,36	97,55
Кисень	53,39	74,26	85,81	91,95
Вуглекислий газ	54,34	72,58	84,87	93,9

У таблиці представлено, що на 30-й хвилині в атмосфері аргону досягнуто ступеня знезараження стічної води "Пивоварні "Кумпель" 71,78 %, а впродовж усього процесу оброблення – 97,55 %, що на 2,74 % більше, ніж у разі використання вуглекислого газу, та на 5,6 % більше, ніж в атмосфері кисню. Це, своєю чергою, дає змогу встановити відносний ряд ефективності впливу природи досліджуваних газів на кавітаційне знезараження стічної води "Пивоварні "Кумпель" $Ar > CO_2 > O_2$.

Висновки. Отже, на основі проведеної мікробіологічної ідентифікації стічної води із "Пивоварні "Кумпель" встановлено, що найбільш типовими представниками цієї води є: дріжджі роду *Saccharomyces* та бактерії (*Micrococcus*, *Bacterium*, *Pseudomonas* та *Sarcina*). Досліджено вплив природи барботованих газів (аргону, кисню та вуглекислого газу) у водне середовище. Експериментально встановлено, що звукохімічний процес знезараження води від дріжджів роду *Saccharomyces* та бактерій (*Micrococcus*, *Bacterium*, *Pseudomonas* та *Sarcina*), незалежно від природи барботованого газу, можна описати, застосу-

вавши кінетичне рівняння першого порядку. Встановлено відносний ряд ефективності впливу природи газу на загибель МО у досліджуваній стічній воді "Пивоварні "Кумпель", де найбільшу знезаражувальну активність проявив аргон (97,55 %).

Література

1. Колпакчи А.П. Вторичные материальные ресурсы пивоварения / А.П. Колпакчи, Н.В. Голикова, О.В. Андреева. – М.: Изд-во "Агропромиздат", 1986. – 160 с.
2. Домарецький В.А. Технологія солоду та пива: підручник / В.А. Домарецький. – К.: Вид-во "ІНКОС", 2004. – 426 с.
3. Мелентьев А.С. Технологія солоду, пива та безалкогольних напоїв у задачах і прикладах / А.С. Мелентьев, В.А. Домарецький, С.Р. Тодосійчук, А.М. Куц, Н.О. Смельянова, Н.Е. Фролова. – К.: Вид-во НУХТ, 2007. – 256 с.
4. Маложко О.В. Екологічні аспекти утилізації стічних вод пивоварного виробництва / О.В. Маложко, А.І. Салюк, Г.О. Нікітін // Вода и здоров'є: зб. наук. праць, 2001. – С. 57-60.
5. Слюсаренко Т.П. Лабораторный практикум по микробиологии пищевых производств / Т.П. Слюсаренко. – М.: Изд-во "Легкая и пищевая пром-сть", 1984. – 208 с.
6. Никитин Г.А. Биохимические основы микробиологических производств: учебн. пособ. – Изд. 2-ое, [перераб. и доп.]. – К.: Вид-во "Вища шк.", 1992. – 319 с.
7. Шевчук Л.І. Вплив ультразвуку на бактеріальне знезараження води залежно від присутнього газу / Л.І. Шевчук, І.З. Коваль, В.Л. Старчевський, І.Є. Никулишин // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – Сер.: Хімія, технологія речовин і їх застосування. – Львів: Вид-во НУ "Львівська політехніка". – 2008. – № 609. – С. 264-267.

Надіслано до редакції 24.02.2016 р.

Шевчук Л.І., Никулишин І.Є., Фалик Т.С. Кавитационное обеззараживание стоков пивоваренного производства в присутствии газов различной природы

Исследовано влияние природы газов (аргона, кислорода и углекислого газа) на процесс звукохимического обеззараживания стоков пивоваренного производства. Проведена микробиологическая идентификация сточной воды из "Пивоварни "Кумпель" и установлено, что наиболее типичными представителями данной воды являются дрожжи рода *Saccharomyces* и бактерии (*Micrococcus*, *Bacterium*, *Pseudomonas* та *Sarcina*). Подтверждено, что кавитационный процесс обеззараживания пивоваренных стоков, независимо от природы барботированного газа, можно описать, применив кинетическое уравнение первого порядка. Установлен ряд эффективности воздействия природы газов на процесс кавитационной очистки исследуемой воды, где наибольшую эффективность показал аргон.

Ключевые слова: микроорганизмы, сточная вода, кавитационная очистка воды, ультразвук, микробное число.

Shevchuk L.I., Nykulyshyn I.E., Falyk T.S. Cavitation Sanitization of Brewing Industry Drains in the Presence of Gases of Different Nature

The nature of the effect of gases such as argon, oxygen, and carbon dioxide on the process of sonochemical wastewater disinfection of brewing industry has been investigated. A microbiological identification of wastewater from the "Kumpel" brewery is made. The most typical representatives of this water are found to be yeast genus *Saccharomyces* and bacteria (*Micrococcus*, *Bacterium*, *Pseudomonas* and *Sarcina*). It is confirmed that cavitation process of wastewater disinfection from brewing production can be described by the kinetic equation of the first order, regardless of the gas bubbling nature. The efficiency row of the gas nature impact on the process of cavitation purification of investigated water is established; the highest efficiency of argon is also shown.

Keywords: microorganisms, wastewater, cavitation water purification, ultrasound, microbial number.