

Л. В. Савчук, О. Г. Курилець, Р. Р. Оленич  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ШЛЯХИ ЗМЕНШЕННЯ НЕГАТИВНОГО ВПЛИВУ СТІЧНИХ ВОД ПИВЗАВОДІВ НА ДОВКІЛЛЯ

© Савчук Л. В., Курилець О. Г., Оленич Р. Р., 2014

**Проаналізовано споживання, використання і відведення води, встановлено склад стічних вод на пивзаводах: їх локалізацію та обсяги. Наведено технічні рішення для зменшення негативного впливу вказаних стічних вод на довкілля.**

**Ключові слова:** пивзаводи, стічні води, очищення.

**The analysis of consumption, usage, and removal of water is conducted. The composition of wastewater at breweries: their location and amount are established. The technical solutions to reduce the negative impact of mentioned wastewater on the environment are suggested.**

**Key words:** breweries, wastewater, treatment.

**Вступ та постановка проблеми.** Незважаючи на поступ науки і техніки, стан довкілля з кожним роком погіршується. Особливо актуальною є проблема забруднення водних ресурсів. Збільшується споживання води і, відповідно, збільшується кількість стічних вод, які очищують недостатньо, або зовсім не очищують. Переважно це стосується стічних вод промислових підприємств.

Однією з провідних галузей народного господарства України є виробництво харчових продуктів та напоїв. Ця галузь характеризується високим рівнем споживання води і утворенням великої кількості сильно забруднених багатокомпонентних стічних вод, які погано піддаються деструкції. Серед підприємств харчової галузі чільне місце, за об'ємами спожитої води та обсягами стоків, займають пивзаводи, на яких практично відсутні очисні споруди. Тому надзвичайно актуальним для України є розроблення та застосування сучасних технологій для збереження водних джерел від забруднення і виснаження, зокрема для пивної галузі.

**Мета роботи** – проаналізувати водоспоживання у виробництві пива, виявити процеси, в яких утворюються стічні води, встановити їх якісний і кількісний склад та запропонувати раціональні технології їх очищення для безпечного скидання в довкілля.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** В Україні доволі розвинений ринок виробництва пива. З 2005 р. по 2008 р. спостерігалось зростання виробництва пива [1], а в подальшому – коливання то в бік зменшення, то збільшення (рис. 1). З 2010 р. по 2012 р. спостерігається чітка тенденція до незначного спаду виробництва.

Воду під час варіння пива використовують на охолодження сусла в холодильниках, гідравлічне видалення солодової і хмельової дробини, миття обладнання, пляшок, трубопроводів і підлог та на обслуговування холодильно-компресорної станції. Згідно з даними, наведеними в [2], на пивзаводах з оборотним і послідовним використанням води для виробництва 1 дал. пива витрачають: 0,9 м<sup>3</sup> оборотної, послідовно і повторно використаної води; 0,16 м<sup>3</sup> свіжої з природних джерел, з якої 0,1 м<sup>3</sup> для технічних потреб та 0,06 м<sup>3</sup> – питної для виробничих і господарсько-питних потреб. До того ж під час виробництва 1 дал. пива утворюється 0,148 м<sup>3</sup> стоків, з них 0,08 м<sup>3</sup> виробничих та 0,018 м<sup>3</sup> побутових, а безповоротне використання і втрати води становлять 0,12 м<sup>3</sup>

[2]. Беручи до уваги вищенаведені дані, можемо зробити висновки, що пивна галузь характеризується високим споживанням води та великими її втратами – із забрудненими стічними водами та безповоротно втраченими (рис. 2).

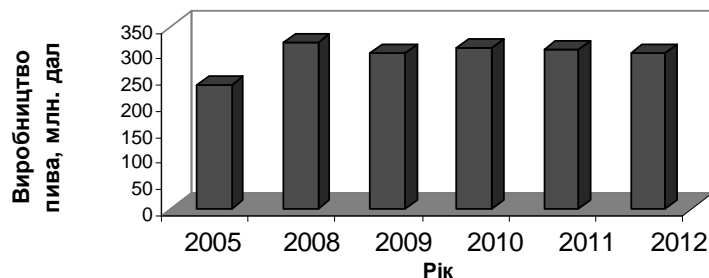


Рис. 1. Виробництво пива в Україні в різні роки

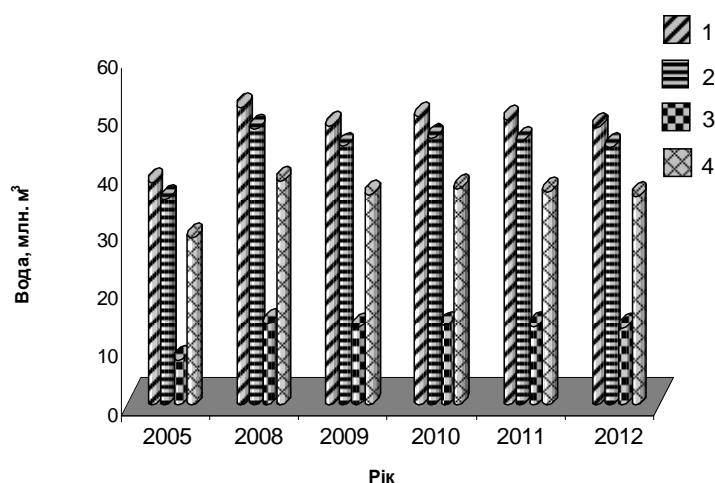


Рис. 2. Споживання та каналізування води у виробництві пива за різні роки:

1 – обсяги споживання води; 2 – кількість утворених стічних вод;

3 – кількість повністю або частково очищених стічних вод;

4 – безповоротні втрати води

Тільки на підприємствах з виробництва пива, де власником є “Carlsberg Ukraine”, очищують стічні води за повним циклом в м. Запоріжжя (“Славутич”), і частково на локальних очисних спорудах на Львівській пивоварні та Київському пивоварному заводі “Славутич”. На решті ж підприємств галузі очисні споруди відсутні або, в кращому випадку, стічні води частково очищують зі застосуванням фізичних методів, що є недостатнім.

Згідно з даними авторів [3], стічні води пивзаводів мають такий усереднений склад: рН = 5 – 10,5; завислі речовини (ЗР) = 13 92 мг/дм<sup>3</sup>; хімічне споживання кисню (ХСК) = 4187 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>; біологічне споживання кисню (БСК<sub>5</sub>) = 2596 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>; Нітроген амонійний = 14 мг/дм<sup>3</sup>; Фосфати = 19 мг/дм<sup>3</sup>; жири – відсутні. Отож, ці стічні води характеризуються високими концентраціями органічних забрудників, але не містять токсичних домішок. У цьому випадку органічні поллютанти є компонентами рослинної сировини, що як і всі речовини біологічної природи, можуть бути окиснені. Здатність до біологічного окиснення органічних домішок оцінюють за співвідношенням БСК<sub>повн.</sub>/ХСК і якщо воно більше 0,5, то доцільно застосовувати аеробні біологічні процеси. Але під час застосування біологічного очищення стічних вод слід дотримуватися таких засадничих умов: необхідно враховувати продуктивність підприємства, його місце розташування, режим надходження стічних вод 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 анаеробні та аноксидні. Наступні дослідження проводили з урахуванням вищенаведених міркувань.

**Експериментальна частина. Методики проведення експерименту.** Дослідження проводили зі стічними водами, відібраними безпосередньо на пивоварні. Коагулянти та флокулянти для дослідження фізико-хімічних методів очищення використовували кваліфікації ХЧ. Повний аналіз стічних вод проводили за загальновідомими методиками [4]. Про ефективність того чи іншого методу очищення стічних вод судили за значеннями показника хімічного споживання кисню, який визначали дихроматним методом за ДСТУ І SO 6 060: 20 03. Дослідження очищення стічних вод флотацією проводили в циліндричній ємності об'ємом 1, 5 дм<sup>3</sup>, куди знизу лабораторним компресором УК 40–2 М подавали, протягом визначеного часу, дрібнодисперговане повітря з розмірами бульбашок 15 – 30 мкм. Для дослідження процесів очищення стічних вод методом коагуляції використовували експериментальну установку, яка складалася з циліндричної реакційної ємності об'ємом 0,5 дм<sup>3</sup> і механічної мішалки турбінного типу з електроприводом. Подачу реагентів здійснювали дозаторами, інтенсивність перемішування та його тривалість контролювали блоком регулювання обертів і таймером. Процеси біологічного очищення стічних вод досліджували на лабораторній установці, яка складалася з послідовно з'єднаних анаеробного, аноксидного та аеробного реакторів об'ємом 1 дм<sup>3</sup>, послідовність сполучення яких між собою змінювали. Стічні води в анаеробному та аноксидному реакторах перемішували лопатевою мішалкою, в аеробному – повітрям, яке подавали знизу компресором SO NIC 9908. Послідовність розміщення реакторів змінювали залежно від складу стоків і мети досліджень

**Аналіз результатів експериментальних досліджень.** Для вибору раціонального методу очищення стічних вод аналізували стоки після миття пляшок і обладнання, після миття чанів, у яких варили пиво, і змішаних виробничих з побутовими. Результати аналізів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

**Хімічний склад стічних вод пивзаводів**

Походження стоків Показники	Змішані виробничі і побутові			Після миття	
	Проба № 1	Проба № 2	Проба № 3	пляшок	обладнання
рН	9,03 9,90 9,74			11,57	6,69
ЗР, мг/дм <sup>3</sup>	13056 2856	0 2413	0	385	56916
ХСК, мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	32640 5712	0 5712	0	16320	126480
БСК <sub>5</sub> , мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	267,4 0	403,05	675,4	8,70	751,95
БСК <sub>п.</sub> , мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	281,47 491,5	2 711,7	0	9,10	795,71
N <sub>заг.</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	30,20 34,51	52,83		10,23	50,38
P <sub>заг.</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	19,24 16,59	13,11		23,58	80,34
ШПАР, мг/дм <sup>3</sup>	0,25 0,16 0,18			0,04	0,14
Жири, мг/дм <sup>3</sup>	відсутні	відсутні	відсутні	відсутні 185,2	3
СО <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	210,0 0	1440, 23	185,73	1335,45	1250,48
НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	1891,60 2501,	70 1830,	50	1037,21	3966,17
Л <sub>заг.</sub> , мгекв./дм <sup>3</sup>	31,05 41,06	30,10		17,00	65,00

Вибір методу очищення стічних вод ґрунтується на повному їх аналізі. Як видно з наведених у табл. 1 величин, практично для всіх стоків характерне доволі високе значення ЗР, ХСК, вміст сполук Фосфору, Нітрогену, Карбону та лужності. Всі стоки, крім утворених після миття обладнання, мають високе значення рН, що пояснюється використанням лужних мийних засобів. Стічні води після миття обладнання характеризуються більше ніж у два рази (порівняно зі змішаними) вищим ХСК, тому що з бродильних чанів і лагерних танків у промивні води скидають залишки дріжджів, які містять велику кількість білків, вуглеводів, фосфатидів, жирів, мають кислий

характер та ХСК = 102 0000 мг О<sub>2</sub> /дм<sup>3</sup>. Все це впливає на хімічний склад цих стічних вод. Під час головного бродіння в процесі виробництва пива виділяється карбону(IV) оксид, тому спостерігається високий вміст цих сполук та лужності. Величина співвідношення між повним біологічним споживанням кисню і хімічним споживанням кисню є дуже низькою і коливається в межах  $6 \cdot 10^{-4} - 12 \cdot 10^{-3}$ , що свідчить про низьку біоокиснюваність органічних домішок за аеробних умов. Проведене потенціометричне титрування всіх зразків стічних вод показало високий вміст у них органічних забрудників. Погано піддаються окисненню в аеробних умовах вуглеводи, жири, важка органіка тощо. Тому для вилучення цих сполук на перших стадіях слід застосовувати фізико-хімічні методи, або анаеробні біологічні процеси. Тому спочатку досліджували фізико-хімічні процеси вилучення забруднюючих речовин – флотацію і коагуляцію, а потім біологічні.

Як видно з наведених у табл.1 даних, у стічних водах пивзаводів високий вміст завислих речовин, але це, переважно, дрібнодисперсні і колоїдні домішки з розмірами < 5–10 мкм, які погано флотуються. Для укрупнення цих частинок і інтенсифікації процесу флоатації використовували 10 % мас. водний розчин FeSO<sub>4</sub> у таких кількостях (мл/дм<sup>3</sup>): 50, 100, 150, 200. Результати досліджень відображені на рис.3.

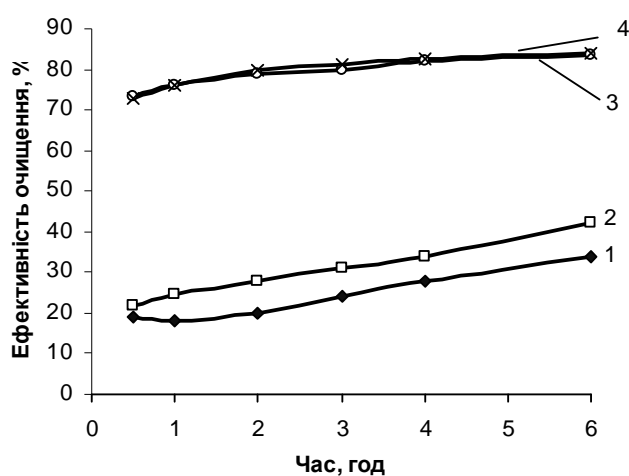


Рис. 3. Залежність ефективності очищення від тривалості процесу для різних доз феруму (II) сульфату (мл/дм<sup>3</sup>): 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200

Як видно з результатів досліджень, наведених на рис. 3, збільшення дози реагенту і тривалості флоатації підвищує ефективність очищення. Але вже за дози 150 мл/дм<sup>3</sup> і тривалості 2 год ступінь очищення становить близько 80 %, а за підвищення дози до 200 мл/дм<sup>3</sup> та тривалості більше трьох годин збільшується тільки на 2–3 %. Враховуючи вартість реагентів та затрати енергії на флоатацію, зупинилися на дозі 150 мл/дм<sup>3</sup> та тривалості флоатації 2 год.

Для очищення стоків коагуляцією використовували феруму(II) і алюмінію сульфати. Під час додавання тільки коагулянта та перемішування суміші протягом 1–2 хв пластівці утворювалися повільно і не осідали. Для інтенсифікації процесу утворення і осадження пластівців збільшили тривалість перемішування до 30 хв (визначили попередніми дослідженнями) і додатково до суспензії після перемішування додавали 2 мл флокулянту Fuk o Flock A 890, після чого одну хвилину все перемішували. Результати досліджень наведено в табл. 2.

Таблиця 2

### Результати досліджень

Коагулянт	Феруму(II) сульфат, мл/дм <sup>3</sup>					Алюмінію сульфат, мл/дм <sup>3</sup>				
	40	100	200	300	400	40	100	200	300	400
Зміна рН 8,44		7,43	6,87	6,64	6,17	8,79	7,05	6,93	5,23	5,20
Ступінь очищення, %	41	43	41	72	64	25	5	> в 1,2	> в 2,9	> в 3,1

Як видно з наведених результатів, коагуляцією можна усунути до 72 % забрудників ( $XCK_{зал.} = 13400 \text{ мг/дм}^3$ ), але цього недостатньо для скидання очищеної води у довкілля. Ми дослідили перебіг процесів біологічного очищення на стоках після коагуляції в анаеробних та аеробних умовах. Досягнути показників, за яких очищену воду можна скидати в довкілля після 25 днів очищення в аеробних умовах, або 12 днів – в анаеробних та 10 днів – в аеробних.

**Висновки.** Стічні води пивних виробництв можна очистити до допустимих для скидання в довкілля значень показників за допомогою таких послідовних стадій: механічне очищення, фізико-хімічне (флотаційне або коагуляційне), біологічне та знезараження.

1. *Україна в цифрах 2012. Статистичний збірник.* – К., 2013. 2. *Укрупненные нормы расхода воды и количества сточных вод на единицу продукции для различных отраслей промышленности.* – М.: Стройиздат, 1973. – С. 254, 279. 3. *Ковальчук В. А., Ковальчук О. В., Самелюк В. І. Біотехнологія очистки стічних вод підприємств харчової промисловості //Коммунальное хозяйство городов: науч.-техн. сб. – К.: Техніка, 2010. – Вып. 93. – С. 182 – 187. – (Серия “Технические науки и архитектура”).* 4. *Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод.* – М.: Химия, 1974. – 336 с.

УДК 666.549

**І. В. Солоха, О. В. Кобрин, З. І. Боровець, О. М. Вахула**  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології силікатів

## **МАТОВІ КОЛЬОРОВІ ПОЛИВИ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ПРОМИСЛОВОСТІ**

© Солоха І. В., Кобрин О. В., Боровець З. І., Вахула О. М., 2014

Досліджено особливості одержання матових полив вишневого кольору на основі відходів гальванічного цинкування сталевих деталей, шлаків ТЕС, а також гідросилікатів кальцію тоберморитового складу. Встановлено мінералізуючу дію тобермориту на кристалізацію воластоніту в полив'яних покриттях.

**Ключові слова:** матові поливи, шлак ТЕС, гідросилікати кальцію, тоберморит, воластоніт.

**The features of the matte glazes of dark red color obtaining from the galvanic zinc plating of steel parts wastes, slags from EHS and also from calcium hydrosilicates of tobermorite composition were investigated. Mineralizing effect of tobermorite on the crystallization of wollastonite in the glazed coatings was established.**

**Key words:** matte glazes, slag from EHS, calcium hydrosilicates, tobermorite, wollastonite.

**Постановка проблеми.** Для декорування керамічних виробів широко використовують матові поливи, колір яких досягається додаванням до безколірної поливи синтезованих керамічних барвників, оксидів. Так, залізовмісні барвники, залежно від їх вмісту в складі поливи та умов випалу, забарвлюють покриття в колір від жовтого і червоного до вишневого та коричневого [1, 2]. Перспективним шляхом економії матеріальних ресурсів і розширення сировинної бази у виробництві кольорових полив є використання залізовмісних відходів промисловості – шлаків ТЕС