

# Ograniczenie emisji odorów z wód popłucznych przemysłu cukrowniczego z wykorzystaniem zjawiska kawitacji hydrodynamicznej<sup>1</sup>

*Janusz Ozonek, Joanna Szulżyk-Cieplak, Jacek Czerwiński  
Politechnika Lubelska*

## 1. Wstęp

Obok substancji gazowych, które zagrażają człowiekowi wskutek toksycznego działania, występują substancje pogarszające komfort życia, choć często nie stanowią bezpośredniego zagrożenia zatruciem. Są to związki zło-wonne, uciążliwe dla człowieka nawet wtedy, kiedy występują w powietrzu w śladowych ilościach. Mogą wywoływać zmęczenie, senność, nadpobudliwość lub odczucie odrazy. Dezodoryzacja jest to usuwanie niepożądanego zapachu. Metody dezodoryzacji gazów odlotowych różnią się od typowych metod oczyszczania gazów. Celem dezodoryzacji nie jest usuwanie wszystkich zanieczyszczeń gazowych ale tylko tych zanieczyszczeń, które są odorantami.

W najbliższym czasie zaczną obowiązywać w Polsce przepisy prawne określające ilość odorantów pogarszających jakość powietrza zewnętrznego i częstość ich występowania [1, 2]. Zakłady przemysłowe emitujące gazy zło-wonne będą zmuszone do redukcji bądź też całkowitego wyeliminowania substancji odorowych.

Podczas projektowania instalacji oczyszczania gazów odlotowych ze związków zło-wonnych lub innych źródeł ich powstawania ważnym etapem jest przeanalizowanie źródła zanieczyszczenia w celu dokładnego określenia charakteru fizykochemicznego powstających odorów [3÷5].

W pracy przedstawiono badania związane z ograniczeniem uciążliwości zapachowej w zakładach przemysłu cukrowniczego, gdzie po zakończonej

---

<sup>1</sup> Praca wykonana w ramach projektu nr. PB 1029/H03/2006/31 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych

kampanii wody popłuczne i technologiczne kierowane są na poletka osadce. Zachodzące w trakcie klarowania wody procesy fermentacji związków organicznych powodują powstawanie związków odorowych uciążliwych dla bliższego otoczenia. W celu ograniczenia emisji odorów z wód popłucznych/technologicznych, wykorzystano zjawisko kawitacji hydrodynamicznej do rozkładu związków organicznych wpływających na powstawanie związków odorowych.

## **2. Charakterystyka i wykorzystanie zjawiska kawitacji hydrodynamicznej w inżynierii środowiska**

Procesy kawitacji hydrodynamicznej znane są od lat, jednak zazwyczaj były postrzegane jako niekorzystne i wywierające negatywne oddziaływanie na maszyny i urządzenia. Kawitacja w znacznym stopniu ogranicza możliwości konstruowania maszyn i urządzeń hydraulicznych. W ostatnich latach podjęto próby wykorzystania procesu kawitacji hydrodynamicznej do praktycznych zastosowań. Z upływem czasu zaczęto wykorzystywać ją m.in. do intensyfikacji procesów technologicznych w przemyśle spożywczym i przetwórczym, w przemyśle farmaceutycznym, przemyśle chemicznym, oczyszczaniu wody i ścieków.

Kawitacja (łac. *cavitas, cavitatis* – pęcherz) jest to zespół zjawisk, podczas których następuje zamiana wody w parę wodną (pęcherz pary wodnej), spowodowana miejscowym zmniejszeniem się ciśnienia lub zwiększeniem temperatury, oraz implozja (czyli zapadanie się pęcherzyka). W literaturze przedmiotu istnieje dość dużo publikacji dotyczących zjawiska kawitacji akustycznej i wykorzystania towarzyszących procesów sonochemicznych w technologii oczyszczania wody i ścieków [6, 7]. Zastosowanie kawitacji hydrodynamicznej do eliminacji zanieczyszczeń zawartych w ściekach, szczególnie przemysłowych, stanowi natomiast nie do końca przebadany obszar.

Wspomaganiem procesu utleniania toluenu ( $C_6H_5CH_3$ ) przy użyciu wodnego roztworu nadmanganianu potasu ( $KMnO_4$ ), za pomocą kawitacji (akustycznej i hydrodynamicznej) zajmowali się Ambulgekar i Pandit [8]. Stwierdzili, znaczne przyspieszenie procesu utleniania toluenu w temperaturze otoczenia po zastosowaniu kawitacji. Efektywność energetyczna w przypadku zastosowania kawitacji hydrodynamicznej do procesów utleniania jest o wiele większa niż w przypadku wykorzystania kawitacji wzbudzonej za pomocą fal ultradźwiękowych.

Interesujące wyniki badań przedstawił A. Mołchanov. Celem jego pracy było sprawdzenie możliwości generowania ozonu w hydrodynamicznym ozonatorze kawitacyjnym i zastosowania go do utleniania zanieczyszczeń w ściekach i dezynfekcji wody w układzie cyrkulacyjnym [9].

Firma Magnum Water Technology Inc. z USA zastosowała kawitację w swym systemie CAV-OX do oczyszczania ścieków przemysłowych. Jest to system hybrydowy łączący kawitację hydrodynamiczną, promieniowanie UV oraz utlenianie nadtlenkiem wodoru. Za pomocą tej technologii można oczyszczać ścieki przemysłowe z takich związków jak: pentachlorofenol, benzen, toluen, etylobenzen, fenol oraz wiele innych zanieczyszczeń organicznych a wśród nieorganicznych cyjanki.

Doniesień literaturowych na temat zastosowania kawitacji hydrodynamicznej do usuwania zanieczyszczeń w wodzie i ściekach w polskiej literaturze jest niewiele. W zakresie uzdatniania wody prowadzone są badania nad wykorzystaniem kawitacji do intensyfikacji procesu ozonowania – pozwala to na zintensyfikowanie utleniania i eliminację domieszek zawartych w uzdatnianych wodach, przy jednoczesnym obniżeniu zużycia ozonu [9]. Mołchanov potwierdził iż w trakcie generowania zjawiska kawitacji hydrodynamicznej powstaje również ozon, który jest silnym utleniaczem.

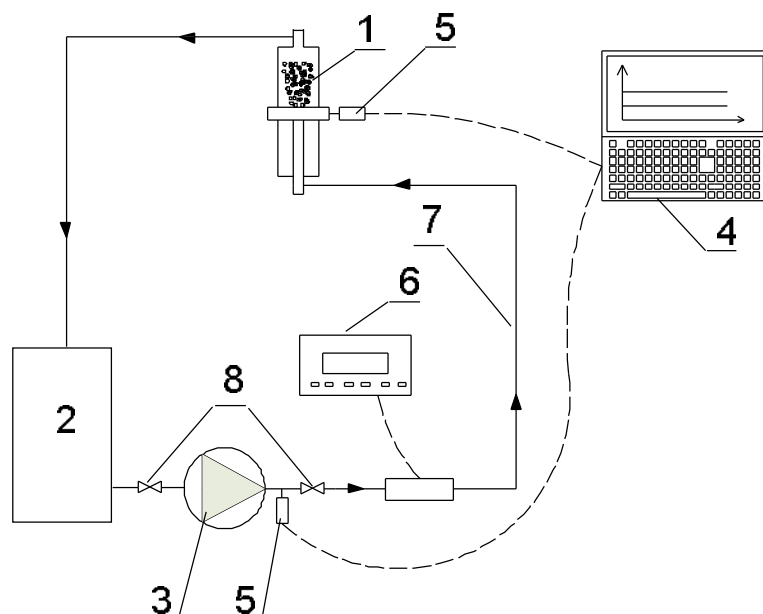
W badaniach zastosowano kawitator w postaci rury z przeszkodą stożkową. Podczas przepływu cieczy za przeszkodą tworzy się próżnia (kawerna), do doprowadzane jest również powietrze. Pod ciśnieniem w obiegu cyrkulacyjnym i wpływem turbulentnych strumieni kawerna przekształca się na drobne pęcherzyki kawitacyjne, w których występują m. in. wyładowania elektryczne, prowadzące do powstawania ozonu. Wytworzony w ten sposób ozon utlenia domieszki i dezynfekuje wodę oraz ścieki. Na podstawie przeprowadzonych badań potwierdzono, że po czasie cyrkulacji  $t = 2$  h w aparacie hydrodynamicznym spadek ChZT [ $\text{g O}_2/\text{m}^3$ ] w ściekach komunalnych z 590 do 365, w ściekach zaolejonych z 1200 do 230, zaś w ściekach pochodzących z mleczarni z 2250 do 900.

### **3. Część eksperymentalna**

#### **3.1. Stanowisko badawcze**

W badaniach eksperymentalnych nad wykorzystaniem zjawiska kawitacji jako wspomagającego przy utlenianiu i utylizacji substancji w wodach popłucznych zastosowano reaktor kawitacyjny, działający w oparciu o model hydrodynamiczny kawitacji mgłowej, uzyskiwanej w przewężeniu „przepływu Venturiego” tworzącego się w strefie za kryzą.

Schemat stanowiska laboratoryjnego do dezodoryzacji substancji złośliwych przy produkcji cukru z wykorzystaniem zjawiska kawitacji hydrodynamicznej (rys. 1) składa się z następujących podstawowych elementów: komory kawitacyjnej (reaktor hydrokawitacyjny, fot. 1), układu doprowadzającego ciecz (wodę popłuczną), układu odprowadzającego skawitowaną ciecz, układu pomiarowego i rejestracji danych.



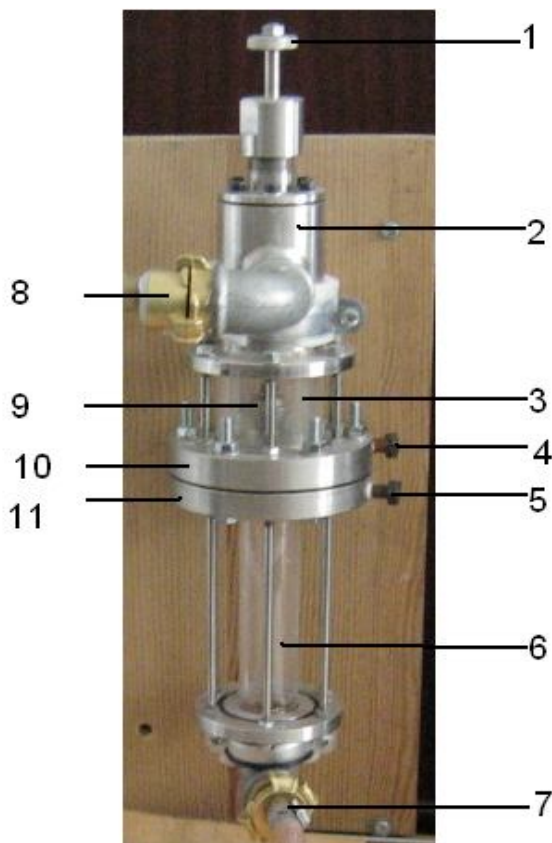
**Rys. 1.** Schemat stanowiska do dezodoryzacji z wykorzystaniem reaktora hydrokawitacyjnego; 1 – reaktor hydrokawitacyjny, 2 – zbiornik 30L, 3 – pompa membranowa Tamel Sg90S4, 4 – komputer z oprogramowaniem KELLER PROG30, 5 – czujnik ciśnienia i temperatury KELLER serii 35S, 6 – przepływomierz, 7 – przewód doprowadzający ciecz, 8 – zawór

**Fig. 1.** Laboratory test stand for deodorization with the use of hydrodynamic cavitation reactor; 1 – hydrodynamic cavitation reactor, 2 – tank 30L, 3 – membrane pump Tamel Sg90S4, 4 – computer with software KELLER PROG30, 5 – pressure and temperature sensor KELLER series 35S, 6 – flow meter, 7 – conduit of liquid inflow, 8 – valve

### 3.2. Sposób prowadzenia badań

Badaniom laboratoryjnym poddano wody popłuczne kierowane na polećka osadze w Cukrowni Lublin. Pobrane próbki wody w ilości 10 dm<sup>3</sup> wiano do zbiornika (2) o pojemności 30 dm<sup>3</sup>. Następnie została pobrana próbka związków odorowych nad powierzchnią wody wykorzystując technikę SPME. Włókno 65 μm PDMS-DVB (najbardziej efektywne) umieszczono 20 cm nad powierzchnią cieczy w zbiorniku. Czas ekspozycji włókna 15 min. Po pobraniu próbki zbiornik zamknięto i w kolejnym etapie rozpoczęto proces kawitacji. Natężenie przepływu na przewodzie doprowadzającym (7) do kawitatora mierzono za pomocą przepływomierza ultradźwiękowego PORTAFLO TM 300 firmy MICRONICS LTD (6). Wody popłuczne w układzie kawitacji cyrkulo-

wały 30 min. Po tym czasie wyłączono pompę (3) i ponownie pobrano próbkę odorów na wysokości 20 cm nad powierzchnią cieczy do analizy wykorzystując również włókno 65  $\mu\text{m}$  PDMS-DVB o tych samych parametrach co próbka przed kawitacją. Obie próbki poddano analizie chromatograficznej.



**Fot. 1.** Reaktor hydrokawitacyjny; 1 – regulator przesłony tarczy, 2 – korpus, 3 – komora kawitacyjna, 4 – króciec doprowadzenia powietrza, 5 – króciec podłączenia czujnika ciśnienia, 6 – komora doprowadzająca medium, 7 – przewód doprowadzający, 8 – przewód odprowadzający, 9 – regulowana przesłona, 10 – obudowa wzbudnika kawitacji

**Photo 1.** Hydrodynamic cavitation reactor; 1 – screen disc controller, 2 – body, 3 – cavitation chamber, 4 – pipe connector of air inflow, 5 – pipe connector of pressure sensor, 6 – chamber of medium feeding, 7 – feeding pipe, 8 – offtake, 9 – controlled screen, 10 – casing of cavitation inductor

### **3.3. Badanie chromatograficzna związków odorotwórczych z Cukrowni Lublin S.A**

Izolację i wzbogacanie analitów wykonano z wykorzystaniem czterech włókien: 100  $\mu\text{m}$  PDMS, 7  $\mu\text{m}$  PDMS, DVB-CAR PDMS, 65  $\mu\text{m}$  PDMS-DVB, firmy Supelco [10]. Przy czym najbardziej efektywne okazało się włókno PMMS/DVB i było wykorzystywane w badaniach. Czas ekspozycji włókna 15 minut.

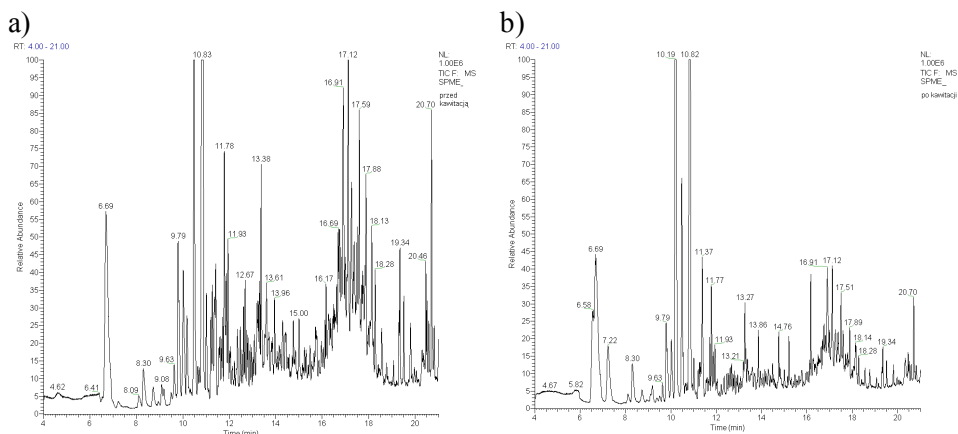
Właściwą analizę wykonano z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas Trace Ultra – Polars Q (Thermo).

Parametry analizy:

- Czas desorpcji włókna 1 minuta w temperaturze dozownika tj 250°C;
- Dozownik PTV (Programable Temperature Vaporizer) pracujący w trybie stałotemperaturowym – czas otwarcia splitu 2 min;
- Gaz nośny hel o czystości – 99,9996 BIP (AirProducts);
- Prędkość liniowa gazu nośnego – 0,40 m/s – optymalnie dla średnicy kolumny;
- Kolumna RTx-5 MS Restek, 60 m x 0,25 mm pokryta faza stacjonarną PDMS 95% i 5% PDPhS o grubości 0,25  $\mu\text{m}$ ;
- Program temperaturowy pieca chromatografu: 60°C (1 min), narost 10°C/min do temperatury 300°C (10 min);
- Temperatura linii transferowej 250°C;
- Tryb pracy MS – Full scan monitoring w zakresie mas m/z 50÷350;
- Jonizacja – EI potencjał jonizacji 70 eV;
- Gaz kolizyjny – Hel @ 0,3 ml/min;
- Akwizycja danych – Excalibur v. 2.02;
- Biblioteka widm – NIST Library 2005/Wiley 07.

Rysunek 2 przedstawiono chromatogram całkowitego prądu jonowego z włókna 65  $\mu\text{m}$  PDMS-DVB firmy Supelco przed i po procesie kawitacji (30 min).

Na chromatogramie zostały przedstawione czasy retencji związków zawartych w powietrzu nad badaną cieczą pobraną z Cukrowni Lublin (oś pozioma) oraz wartości sygnału (oś pionowa). Detekcja związków chemicznych odbywa się na zasadzie przyporządkowania czasów retencji odpowiednim substancjom. Dane do identyfikacji są pobierane z biblioteki widm NIST 2005. Określenie stężeń poszczególnych substancji polega na zsumowaniu pola powierzchni piku reprezentującego określony związek. Spośród otrzymanych pików zidentyfikowano 11 związków, które wykazały właściwości rakotwórcze. Charakterystykę zidentyfikowanych związków zestawiono w tabeli 1.



**Rys. 2.** Wyniki analizy chromatograficznej próbki odorów: a) przed procesem kawitacji, b) po procesie kawitacji

**Fig. 2.** Total ion current chromatograph of the odours emission from washing waters from sugar industry a) before and b) after the hydrodynamic cavitation process

**Tabela 1.** Związki odorotwórcze zidentyfikowane w próbkach przed i po procesie kawitacji wód popłucznych

**Table 1.** Odorous compounds identified before and after the hydrodynamic cavitation process

Rt [min]	Nazwa	CAS	Zapach	Stężenie [ppb]	
				przed kawitacją	po 30 min.
6.58	disiarczekdimetylu	624-92-0	zgnięj cebuli, czosnek	412	231
6.69	toluen	108-88-3	aromatyczny	736	698
7.22	tetrachloroeten	127-18-4	słodkawy	542	419
8.11	Etylobenzen, ksyleny	100-41-4	słodkawy	234	230
8.72		108-38-3		229	216
		106-42-3		367	211
10.19	dimetylotrisiarczek	3658-80-8	zgnięj cebuli	240	130
10.55	p-menth-2-ene	13837-70-2	mięty	346	211
10.83	dichlorobenzen	106-46-7 95-50-1	słodkawy	564	532
10.87	Trans 3-careen-2-ol		owoce cytrusowe	2146	1349
11.91	epoksykaren	20053-58-1	cytrusowy	178	56
12.67	pulgeon		pleśniowy	613	124

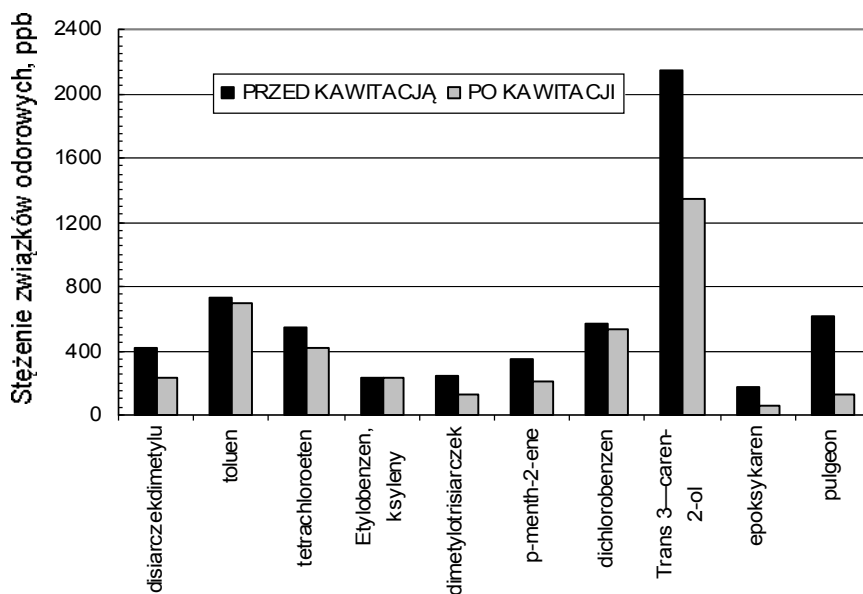
Rt – Czas retencji,

CAS – (Chemical Abstracts Service) numer identyfikacyjny związku chemicznego.

#### 4. Wyniki i dyskusja

Największy stopień degradacji/usunięcia uzyskano dla związków zawierających heteroatomy tj. tlenu i siarki (rys. 3). Natomiast najmniejszy stopień usunięcia zaobserwowano dla związków monoaromatycznych o mało rozbudowanych podstawnikach (dichlorobenzen, etylobenzen, toluen).

Podstawowym celem pracy było przygotowanie założeń do projektu instalacji do dezodoryzacji gazów złowonnych pochodzących z zakładu Cukrowni Lublin S.A zlokalizowanym w Lublinie. Wizja lokalna przeprowadzona na terenie zakładu umożliwiła stwierdzenie iż źródłem odorów są stawy o powierzchni 15 ha pełniące funkcję odstożników. W oparciu o przegląd literatury i zapoznanie się z dotychczas stosowanymi metodami dezodoryzacji gazów nie zdecydowano się na zastosowanie istniejących metod dezodoryzacji, gdyż żadna z nich nie nadawała się do dezodoryzacji gazów z tak dużej powierzchni. Dlatego też zaproponowano zastosowanie innowacyjnej techniki służącej do eliminacji związków odorowych. Technika ta polega na zastosowaniu właściwości zjawiska kawitacji hydrodynamicznej do rozkładu związków odorowych.



**Rys. 3.** Zestawienie stężeń związków złowonnych przed i po procesie kawitacji hydrodynamicznej

**Fig. 3.** Identified odorous compounds before and after the hydrodynamic cavitation process



Przedstawione rozwiązanie projektowe jest proste a urządzenia zastosowane w instalacji są łatwo dostępne na rynku. Najważniejszą częścią instalacji, reaktor hydrokawitacyjny może wykonać każda firma trudniąca się spawaniem i obróbką metali. Wykonanie instalacji nie powinno sprawić problemu firmom branży sanitarno-budowlanej. Koszty budowy instalacji mogą wydawać się wysokie (ok. 200 tys. zł), lecz w porównaniu do terenu jaki zanieczyszczają gazy złozone wydają się być relatywnie niskie.

## Literatura

1. **Rutkowski J.D.:** *Unormowania formalno-prawne zapachowej jakości powietrza atmosferycznego.* Zeszyty komunalne, vol. 33, No 10, 72-76, 2005.
2. **Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B., Wyszynski B.:** *Odory.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
3. **Konieczynski J.:** *Ochrona przed szkodliwymi gazami.* Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004.
4. **Szklarczyk M.:** *Metody dezodoryzacji gazów w oczyszczalniach ścieków.* Zeszyty komunalne, vol. 170, No 11, 119-122, 2005.
5. **Plodzik A., Czarnowska K., Nowakowski W.:** *Ocena stopnia uciążliwości odorowej oczyszczalni ścieków „Czajka w Warszawie”.* Ochrona powietrza i problemy odpadów, vol. 42, No 3, 84-88, 2006.
6. **Gogate P.R., Tayal R.K., Pandit A.B.:** *Cavitation: A technology on the Horizon.* Current Science, vol. 91, 35-46, 2006.
7. **Wang X.K., Hang S.Y., Li S.P.:** *Decolorization of reactive brilliant red K-2BP In aqueous solution by using hydrodynamic cavitation.* Environmental Engineering Science, vol. 26, 53-59, 2009.
8. **Ambulgekar G., Samant S., Pandit A.:** *Oxidation of alkylarenes to the corresponding acids using aqueous potassium permanganate by hydrodynamic cavitation.* Ultrasonic Sonochemistry, 11, 191-196, 2004.
9. **Molchanov A.:** *Wykorzystanie ozonatorów kawitacyjnych do uzdatniania wody i oczyszczania ścieków.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 244, 2002.
10. **Lingshuang Cai, Jacek A. Koziel, Yin-Cheung Lo, Steven J. Hoff.:** *Characterization of volatile organic compounds and odorants associated with swine barn particulate matter using solid phase microextraction and gas chromatography – mass spectrometry – olfactometry.* Journal of Chromatography A, 1102, 60-72, 2006.

## **Reduction of Odour Emission from Wastewater from Sugar Industry with Application of Hydrodynamic Cavitation**

### **Abstract**

Elimination of odorous compounds constitutes an issue requiring individual approach to every single case. When designing a system for purification of effluent gases from malodorous compounds it is important to analyze the source of contamination in order to determine precisely the physicochemical character of arising odours.

The choice of efficient deodorization method depends on, among others, an emission, the qualitative composition of emitted odours and the required purification degree. In spite of the existing numerous techniques for reduction of odour nuisance none of them can be regarded as a general-purpose way of treatment. Highly efficient solutions are inherently connected with significant investment and exploitation expenses, whereas cheaper and less sophisticated methods do not often meet the required standards. This results in the necessity of searching for alternative techniques combining reasonable costs and acceptable performance. Non-conventional oxidation methods in liquid phase can be such a solution, in particular the hydrodynamic cavitation which is covered in this article.

The paper presents problems connected with odour nuisance reduction in sugar industry. After finishing the beet campaign waste and technological waters are directed to sludge drying beds. Fermentation processes of organic compounds occurring during the clarification of water cause the formation of malodorous compounds being burdensome to the surroundings.

In order to reduce the emission of odorants from waste and technological waters hydrodynamic cavitation was used which degraded organic compounds affecting the arising odours. Identification of odorous compounds emitted from sludge drying beds was obtained by means of gas chromatography.

On the basis of the conducted laboratory tests the assumptions to pilot-scale design of the system utilising hydrodynamic cavitation for reduction of odours emission from wastewaters from sugar industry were developed.