

УДК 628.1; 628.337
№ держреєстрації 0120U000007
Інв. № 420

Державна служба України з надзвичайних ситуацій
Національний університет цивільного захисту України
61023, м. Харків, вул. Чернишевська, 94, тел. (057) 707-34-20

ЗАТВЕРДЖУЮ
Ректор НУЦЗ України,
доктор наук з державного управління,
професор



В.П. Садковий

2022р.

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРОЦЕСУ
ЕЛЕКТРОКОАГУЛЯЦІЙНОЇ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД
МОЛОКОПЕРЕРОБНИХ ПІДПРИЄМСТВ

Керівник НДР
проректор з наукової роботи –
начальник науково-дослідного центру
доктор технічних наук, професор

В.А. Андронов

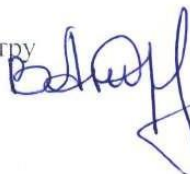
2022

Рукопис закінчено « 09 » грудня 2022 р.

Результати роботи розглянуто
Вченою радою НУЦЗ України, протокол
№ 4 від « 16 » 12 2022р.

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР,
проректор з наукової роботи –
начальник науково-дослідного центру
доктор технічних наук, професор



В.А. Андронов
(вступ, розділи 1-4,
висновки)

«09» 12 2022 р.

Відповідальний виконавець,
ад'юнкт ад'юнктури



С.О. Макаров
(розділи 1-4, висновки)

«09» 12 2022 р.

Виконавці:
професор кафедри фундаментальних
дисциплін Національної академії
національної гвардії України (НАНГУ)
доктор технічних наук, професор



Ю.М. Данченко
(розділи 2-4, висновки)

«09» 12 2022 р.

доцент кафедри управління та
організації діяльності у сфері
цивільного захисту
кандидат наук з державного управління



Н.В. Григоренко
(розділи 2-4)

«09» 12 2022 р.

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 36 с., 9 табл., 6 рис., 36 джерел.

ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА, МОЛОКОПЕРЕРОБНЕ ПІДПРИЄМСТВО,
СТІЧНІ ВОДИ, ЕЛЕКТРОКОАГУЛЯЦІЯ, ОЧИСТКА, ЕФЕКТИВНІСТЬ

Об'єкт дослідження – процеси хімічної та електрохімічної очистки стічних вод молокопереробних підприємств.

Мета роботи – підвищення екологічної безпеки технології очистки стічних вод молокопереробних підприємств, встановлення закономірностей очищення стічних вод хімічними та електрохімічними методами.

Методи дослідження – стандартні та спеціальні фізико-хімічні методи визначення складу стічних вод; лабораторні установки для здійснення і дослідження закономірностей очистки стічних вод хімічними та електрохімічними методами; теоретичні та експериментальні методи встановлення раціональних хіміко-технологічних параметрів процесів очистки, які дозволяють підвищити екологічну безпеку технології.

Наукові результати роботи опубліковані в 27 друкованій праці (в тому числі 9 статей у фахових виданнях України категорії Б, 11 статей у журналах, що входять до наукометричних баз Scopus і Web of Science та 8 публікацій за кордоном, 1 розділ у колективній монографії), у 12 публікаціях в матеріалах міжнародних конференцій. Розроблено рекомендації для підвищення екологічної безпеки електрокоагуляційного методу очистки стічних вод. Результати наукової роботи впроваджені у науково-дослідній установі «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем» (УКРНДІЕП), а також у навчальний процес здобувачів вищої освіти спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища» Національного університету цивільного захисту України. Результати роботи використано у підготовці дисертації ад'юнкта ад'юнктури Макарова Є.О. на здобуття наукового ступеня доктора філософії на тему «Підвищення екологічної безпеки процесу очистки стічних вод молокопереробних підприємств». Наукові результати увійшли до 2 навчальних і навчально-методичних посібників.

ЗМІСТ

Вступ.....	5
1 Сучасні шляхи підвищення екологічної безпеки процесів очищення стічних вод молокопереробних підприємств.....	6
2 Матеріали та методи дослідження.....	10
3 Дослідження процесів хімічної та електрохімічної очистки стічних вод молокопереробного підприємства.....	13
3.1 Колоїдно-хімічні закономірності хімічної очистки стічних вод.....	13
3.2 Електрофлотаційна очистка стічних вод: хіміко-технологічні аспекти.....	17
3.3 Електрокоагуляційна очистка стічних вод.....	21
4 Розробка рекомендацій для ефективного впровадження методу електрокоагуляційної очистки стічних вод олокозаводів.....	23
Висновки.....	29
Перелік джерел посилання	30
Додаток А Акти впровадження результатів науково-дослідної роботи	33

ВСТУП

Останнім часом в Україні великого значення набуває проблема екологічної безпеки поверхневих водних об'єктів, які стабільно забруднюються викидами неочищених або недостатньо очищених промислових стічних вод харчової промисловості.

Одним з основних джерел забруднення водою є стічні води підприємств з переробки молока. До традиційних методів очистки стічних вод підприємств молочної промисловості відносяться найбільш широко відомі у вітчизняній та закордонній літературі методи біологічної очистки. Проте, внаслідок високої концентрації забруднень у стічних водах, які потрапляють до біологічних очисних споруд, у більшості випадків не забезпечується необхідний ступінь очищення та, крім того, порушується робота біологічних споруд аж до повної їх паралізації.

У зв'язку з цим останнім часом приділяється увагу розробці методів попередньої очистки, що дозволяє знизити концентрацію жирів, зважених речовин, біогенних елементів у стічних водах до санітарних норм, за яких забезпечується ефективна робота біологічних очисних споруд. Електрохімічні методи очищення забезпечують високий ступінь видалення забруднень зі стічних вод. Електрохімічні установки компактні та прості у використанні.

Для підвищення екологічної безпеки електрохімічних методів очищення стічних вод та при урахуванні необхідності досягання максимального ступеня очистки від забруднюючих речовин, можна сформулювати декілька напрямів:

- зниження витрат електричної енергії;
- зниження витрат металу анодів (для методу електрокоагуляції);
- зниження витрат хімічних реагентів для додаткової обробки стічних вод;
- зниження кількості утворених побічних продуктів: пін, шламів, осадів, газоподібних продуктів;
- розробка методів знешкодження, утилізації або вторинного використання побічних продуктів;
- спрощення технологічних схем очищення і зменшення кількості очисних споруд;
- автоматизація технологічних процесів очищення на кожному етапі та в цілому.

Враховуючи той факт, що всі вищезначені напрями пов'язані між собою, в спробах удосконалити той чи інший метод, закономірним є отримання синергічних ефектів і, внаслідок цього, суттєве підвищення екологічної безпеки їх використання. В той же час, досягання високого екологічного ефекту в рамках одного напрямку може спричинити погіршення ситуації в іншому. Тому, очевидно, для досягнення максимального результату в рамках обраного напрямку необхідне всебічне дослідження факторів, які впливатимуть на результат, що може бути пов'язано з великою кількістю теоретичних і експериментальних досліджень.

1 СУЧАСНІ ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРОБНИХ ПІДПРИЄМСТВ

В Україні є проблема екологічної безпеки поверхневих водних об'єктів, які стабільно забруднюються викидами неочищених або недостатньо очищених промислових стічних вод харчової промисловості [1,2]. Одним з основних джерел забруднення водойм є стічні води підприємств з переробки молока: молокоприймальні пункти, сепараторні відділення, міські молочні заводи, сироробні і маслоробні заводи [3-5]. На території України в даний час розташовано близько 300 підприємств по переробці молока, які за обсягом сировини можна розділити на три групи: великі – близько 40 підприємств (>100 тис. тонн молока на рік), середні (50-100 тис. тонн молока на рік) – близько 50 підприємств та малі – близько 200 підприємств (<50 тис. тонн молока на рік). Стічні води молокопереробних підприємств відносяться до категорії висококонцентрованих вод нестабільного складу. Основними нормативними показниками, якими прийнято характеризувати небезпечність цих стічних вод є хімічне споживання кисню (ХСК) (1000-5000 мг O_2 /л), біохімічне споживання кисню (БСК₅) (700-3700 мг O_2 /л), загальний вміст ефіророзчинних речовин (200-400 г/л), загальний вміст нітрогену (20-170 мг/л), показник кислотності рН (3,6-10,4). Окрім згаданих показників стічні води технологій переробки молока характеризуються підвищеним вмістом завислих речовин (1200-2900 мг/л), сульфатів-іонів SO_4^{2-} (140-160 мг/л), хлорид-іонів Cl^- (168-400 мг/л), іонів амонію NH_4^+ (6-12 мг/л), фосфат-іонів PO_4^{3-} (100-145 мг/л), іонів кальцію Ca^{2+} (150-200 мг/л). Дисперсна фаза стічних вод представлена нерозчинними у воді жирами та частинками коагульованого білка [6,7].

До традиційних методів очистки стічних вод підприємств молочної промисловості відносяться найбільш широко відомі у вітчизняній та закордонній літературі методи біологічної очистки [4, 8, 9]. Проте, внаслідок високої концентрації забруднень у стічних водах, які потрапляють до біологічних очисних споруд, у більшості випадків не забезпечується необхідний ступінь очищення та, крім того, порушується робота біологічних споруд аж до повної їх паралізації. У зв'язку з цим останнім часом приділяється увагу розробці методів попередньої очистки, що дозволяє знизити концентрацію жирів, зважених речовин, біогенних елементів у стічних водах до санітарних норм, за яких забезпечується ефективна робота біологічних очисних споруд.

Одним з простіших методів попередньої очистки є відстоювання. Використання відстоювання у системах споруд механічної очистки дозволяє знизити концентрацію жирів та зважених речовин у стічних водах на 40-50% [10]. Переваги флотаційних методів очистки, в порівнянні з відстоюванням, зумовлені високою швидкістю флотаційних процесів та безперервною аерацією стічних вод у ході процесу. Використання напірної флотації забезпечує ступінь очистки стічних вод за зваженими речовинами – на 89-96%,

за жирами – на 90-95%, за ХСК – на 27-40%, за БСК – на 26-40% та за фосфат-іонами – на 56-63% [5,6]. Для інтенсифікації процесу флотації авторами [5,6] винайдена нова конструкція діафрагми, яка дозволила на 10-15% знизити витрати коагулянту алюміній сульфату. При цьому на ступінь очистки це не вплинуло. Недоліками флотаційних методів є недостатній ступінь очистки, використання хімічних реагентів і коагулянтів, що зумовлює збільшення споруд систем очистки та забруднення вод сульфат-іонами та хлорид-іонами. Крім того, внаслідок специфічності забруднень – зважених речовин (краплі жиру, сирне зерно та ін.) відбувається злипання та забруднення клапанів насосів, арматури та ін. Використання рециркуляції виключає ці недоліки, але потребує збільшення продуктивності флотаційної установки, збільшує вартість її експлуатації та в цілому вартість очистки.

Найбільш розповсюдженими є методи хімічної очистки коагулянтами – солями сульфатами, оксохлоридами алюмінію або феруму, хлоридом кальцію та ін. [11-13], які забезпечують не тільки ефективне видалення жирів, а й біогенних елементів – сполук нітрогену і фосфору, що має велике значення для подальшого біологічного очищення. У ряді випадків ці методи недостатньо ефективні та, окрім того, потребують зневоднення великого об'єму осадів, які утворюються при реагентній обробці та подальшому відстоюванні. Тому найчастіше поєднують хімічну обробку з подальшою, наприклад, напорною флотацією [14,15] або з іншими фізико-хімічними методами. У деяких роботах після хімічної обробки для вилучення органічних забруднювачів рекомендується використання сорбентів на основі мінеральних матеріалів – бентонітів, каолінів, цеолітів та ін. [10,16,17] або фільтрів та мембран з синтетичних полімерних матеріалів [18-20]. Основними недоліками, що утруднює застосування реагентних та реагентно-сорбційних методів, є громіздкі реагентні ємності та утворення великої кількості осадів, які потребують подальшої переробки. Крім того, при використанні сорбентів, фільтрів чи мембран, виникає необхідність регенерації або, при неможливості відновлення працездатності, утилізації використаних матеріалів. Необхідно також відмітити, що у зв'язку з жорсткішими вимогами до якості очищених вод, фактором, що лімітує використання реагентних методів очистки, є обмеження вмісту хлорид і сульфат-іонів, які зазвичай вносяться при додаванні поширених хімічних реагентів: солей хлоридів і сульфатів феруму, оксихлоридів алюмінію і феруму, хлориду кальцію та ін.

Електрохімічні методи очищення забезпечують високий ступінь видалення забруднень зі стічних вод. Електрохімічні установки компактні та прості у використанні. Серед електрохімічних методів, що в теперішній час використовуються для очищення стічних вод від жирів, необхідно відмітити електрофлотацію, електрокоагуляцію та різноманітні схеми очищення, в яких ці методи поєднуються.

Дослідження [21] показали недостатню ефективність електрофлотаційного видалення суспендованих білків з водних розчинів. Встановлено, що величина рН розчинів суттєво впливає на стан білкової

молекули, що в свою чергу визначає ефективність електрофлотаційного видалення. Визначено, що при $pH=4,5$ та густині току 100 A/m^2 ступінь вилучення досягає 63% для розчинів з концентрацією білку 50 мг/дм^3 та 53% у випадку концентрації 1000 мг/м^3 . В роботах [22-24] показано, що використання різних методів флотації при локальній очистці стічних вод молочних заводів, дозволяє отримати практично однакові ефекти очистки, які для виробничих умов не перевищують 50-60% по зваженим речовинам і жирам та 20-30% по ХСК. Авторами [25] встановлено, що регулювання pH , температури, густини току та тривалості електрофлотаційної обробки дозволяє підвищити ступінь очистки стічних вод від жирних кислот до 70-80%. Встановлено, що найбільша ефективність вилучення жирних кислот досягається при $pH \leq 3$, температурі $10-25^\circ\text{C}$, тривалості обробки 10-20 хвилин та густині току $330-380 \text{ A/m}^2$ при $0,33-0,44 \text{ кВт ч/м}^3$. У розробленому [10] процесі пінно-електролітичної сепарації, який дозволяє вилучати жири та білки з концентрованих стічних вод, використовуються послідовно методи пневматичної та електрофлотації. Ступінь очистки стічних вод від жирів складає 65-70%, ХСК знижується на 25-30%. Для підвищення глибини очищення рекомендується додавання близько 110 мг/л лігносульфонової кислоти. При цьому ефективність видалення жирів підвищується до 90%. Інші органічні сполуки практично не видаляються, оскільки ХСК знижується несуттєво (до 35%).

Для здійснення ефективного процесу електрофлотації важливим є вибір матеріалу електродів, головним чином, анодів. Відомо, що промислові окисно-рутенієві електроди використовуються для очистки стічних вод з високим вмістом хлорид-іонів. При інших умовах ці електроди швидко руйнуються. Окисно-свинцеві електроди з покриттям на основі титану коштовні і дефіцитні. Найпоширеніші в електрофлотаційних процесах графітові аноди схильні до інтенсивного зношення в області високої густини току, що характерно для електрофлотації [26]. Вищевказане свідчить, що використання методу електрофлотації як у якості самостійного методу, так і в якості допоміжного при комбінованих способах очищення, малоефективне. У випадку реагентно-електрофлотаційних схем очищення використання електрофлотації ускладнюється пасивацією електродів, наприклад, при застосуванні солей кальцію. Тому деякі автори [27,28] вважають, що електрофлотацію доцільно використовувати у якості окремого екологічно безпечного методу для доочистки слабо забруднених стічних вод.

Перевагою методу електрокоагуляції є можливість досягання високого ступеня очистки без додавання хімічних реагентів (солей алюмінію, феруму та ін.). Електрокоагуляційна обробка стічних вод з використанням алюмінієвого аноду при густині току 30 A/m^2 протягом 5-7 хвилин дозволяє знизити вміст жирів на 97%, зважених речовин – на 92%, ХСК – на 73%. У випадку застосування залізних електродів електрокоагуляційна обробка проводиться при більшій густині току (40 A/m^2). Ступінь очистки стічних вод від жирів складає 96%, від зважених речовин – 98%. Залишковий вміст жирів у очищеній

воді – не більше 20 мг/л, зважених речовин – не більше 60 мг/л, ХСК – близько 850 мг O_2 /л [10]. Була встановлена ефективність послідовного використання методів електрокоагуляції та електрофлотації [10,29]. При густині току в камері електрокоагуляції 20-30 А/м² і в камері електрофлотації – 140 А/м² та тривалості обробки 9 хвилин ефект очистки стічних вод від жирів становить 93-96%, від зважених речовин – 85-90%. Значення ХСК знизилось на 62-65%. Автором [30] розроблений спосіб очищення стічних вод, який містить електрокоагуляцію та попереднє двох стадійне механічне перемішування. Спосіб дозволяє в 1,7 разів скоротити витрати електроенергії та матеріалу електродів з одночасним підвищенням ефекту очистки на 3-8% при електрокоагуляції на алюмінієвих електродах і на 9-29% збільшити ефекти очистки жирів і зважених речовин при використанні сталевих електродів. В результаті досліджень [31] для локальної очистки стічних вод розроблений метод електрокоагуляції у комбінації з реагентною обробкою, що надає можливість знизити вміст жиру у стічних водах з 213-285 до 7-10 мг/л. При цьому ХСК зменшується на 54-98%, БСК на 79-99%, вміст жирів – на 86-98% в залежності від початкового ступеня забрудненості стічних вод. Осад, що утворюється в процесі очищення, рекомендується зневоднювати та використовувати на корм худобі або у якості добрив. Результатом досліджень [32-33] є електрокоагулятор нової конструкції, що відрізняється від відомих шаховим розташуванням електродів у електродному блоці, які утворюють правильну трикутну призму. Електродний блок розташований у нижній частині корпусу електрокоагулятора, який також має форму призми. Така конструкція забезпечує високу ефективність очистки стічних вод від жирів (97,7%) і нерозчинених речовин (96,6%).

Отже, аналізуючи стан питання щодо існуючих методів очищення стічних вод молокопереробних підприємств від жирів, зважених речовин, біогенних елементів та інших домішок, обґрунтованим є використання електрохімічних методів – електрофлотації, електрокоагуляції або їх комбінації. При їх застосуванні з'являється можливість створення компактних водоочисних споруд та значного зниження витрат на спорудження. Завдяки високому ступеню видалення жирів та інших забруднень (білків, біогенних елементів) забезпечуються сприятливі умови експлуатації біологічних очисних споруд, а, відповідно, і природоохоронний ефект.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для дослідження обрано стічні води молокопереробного підприємства. Хімічний склад стічних вод досліджувався за визнаними та стандартними методиками [34].

Визначення водневого показника рН проводилось при кімнатній температурі (20-25⁰С) за допомогою портативного рН-метра марки SX 711 (Китай) з точністю вимірювання ±0,001рН.

Прозорість води визначалась з використанням приладу Снеллена, який представляє собою скляний циліндр з плоским дном. Висота градуйованої частини циліндра становила 30 см. У нижній частині циліндра є відвідний кінець для зливання води з гумовою трубкою. Досліджувана вода перемішувалась і, не фільтруючи, наливалась доверху в циліндр, під дно якого поміщався шриффт №1. Відстань від дна до шрифту повинна була становити 4 см. За необхідності, вода з циліндра поступово виливалась доти, доки букви шрифту не будуть добре видимі. Висота стовпа води, виражена в сантиметрах, вказувала на ступінь прозорості води.

Кількість сухого залишку у воді залежить від кількості розчинених солей та органічних речовин, що не розкладаються при температурі 105⁰С. Попередньо профільтрована вода випаровувалась на водяній бані у фарфоровій чашці діаметром 7-8 см, зваженій з точністю до 0,001г. Чашка із сухим залишком висушувалась у сушильній шафі при температурі 103-105⁰С, після чого знову зважувалась. Ця операція повторювалась тричі для досягнення постійного значення маси. Кінцевий результат розраховувався як середнє значення з трьох паралельних визначень. Сухий залишок (СЗ, мг/дм³) розраховувався за формулою:

$$СЗ = (m - m_1) \cdot 1000 / V, \quad (1)$$

де СЗ – сухий залишок, мг/дм³; m – маса чашки з сухим залишком, мг; m₁ – маса порожньої чашки, мг; V – об'єм води, взятий для випаровування, дм³; 1000 – коефіцієнт для перерахунку на 1дм³ води.

Кількість прожареного залишку залежить від кількості розчинених неорганічних солей. Попередньо профільтрована вода випаровувалась на водяній бані у фарфоровій чашці діаметром 7-8см, зваженій з точністю до 0,001г. Чашка із сухим залишком прожарювалась у муфельній печі при температурі 600⁰С протягом 15-20 хвилин, після чого поміщалась у ексікатор для охолодження і знову зважувалась. Ця операція повторювалась тричі для досягнення постійного значення маси. Кінцевий результат розраховувався як середнє значення з трьох паралельних визначень. Прожарений залишок (ПЗ, мг/дм³) розраховувався за тією ж формулою (1), що і сухий залишок.

Кількість завислих речовин у воді визначалась наступним чином. Відміряний об'єм усередненої, добре перемішаної нефільтрованої проби стічної води фільтрувався через паперовий фільтр «синя стрічка», який був

попередньо зважений з точністю до 0,001г. Фільтр з осадом висушувався у сушильній шафі при температурі 103-105°C, після чого охолоджувався в ексикаторі і знову зважувався. Операція повторювалась тричі для досягнення постійного значення маси. Кінцевий результат розраховувався як середнє значення з трьох паралельних визначень. Кількість зважених речовин (ЗР, мг/дм³) розраховувалась за тією ж формулою (1), що і сухий залишок.

Хімічне споживання кисню (ХСК) визначалось з допомогою біхроматного арбітражного методу. Стічна вода фільтрувалась через фільтр «біла стрічка». Перша порція фільтрату відкидалась, а фільтр попередньо промивався гарячою водою. Хлориди, які заважали аналізу маскувались додаванням HgSO₄ у кількості 22,2мг на 1мг СГ. Органічні речовини окислювались надлишком калій біхромату K₂Cr₂O₇ у 18н розчині (розведення 1:1) сульфатної кислоти. Після окислення залишок калій біхромату відтитровувався розчином солі Мора з індикатором ферроїном (розчин N-фенілатронілової кислоти). Паралельно проводився холостий дослід. Хімічне споживання кисню (ХСК, мг О/дм³) розраховувалось за формулою:

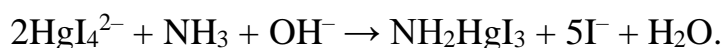
$$\text{ХСК} = (a - b) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000 / V, \quad (2)$$

де ХСК – хімічне споживання кисню, мг О/дм³; a – об'єм розчину солі Мора, який витрачено на титрування в холостому досліді, см³; b – об'єм розчину солі Мора, який витрачено на титрування проби, см³; N – нормальна концентрація титрованого розчину солі Мора; V – об'єм води, взятий для досліді, дм³; 1000 – коефіцієнт для перерахунку на 1дм³ води; 8 – еквівалент кисню.

Біохімічне споживання кисню (БПК₅, мг О/дм³) визначалось як кількість кисню, що необхідно для окислення органічних речовин у аеробних умовах в результаті біохімічних процесів протягом 5 діб.

Вміст іонів кальцію (Ca²⁺, мг/дм³) досліджувався титриметричним методом. Титрування здійснювалось розчином етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТО) з індикатором мурексидом. Для виключення органічних речовин, які заважають визначенню, проводилась попередня обробка стічної води з використанням методу сухого випалення.

Вміст іонів амонію (NH₄⁺) досліджувався фотометричним методом. В основі аналізу лежить реакція взаємодії іонів амонію з реактивом Неслера в лужному середовищі:



Концентрація іонів амонію (NH₄⁺, мг/дм³) у досліджуваній воді визначалась за графіком.

Вміст сульфат-іонів (SO₄²⁻) досліджувався гравіметричним методом. В основі аналізу лежить хімічна реакція з барій хлоридом BaCl₂, в результаті якої утворюється білий осад барій сульфату BaSO₄. Кількість сульфатів (SO₄²⁻, мг/дм³) розраховувалась за формулою:

$$\text{SO}_4^{2-}, \text{ мг/дм}^3 = a \cdot 0,4116 \cdot 1000 / V, \quad (3)$$

де a – маса прожареного у муфельній печі при температурі 600°C осаду барій сульфату, г; V – об'єм води, взятий для досліду, см^3 ; 1000 – коефіцієнт для перерахунку на 1дм^3 води; 0,4116 – коефіцієнт перерахунку BaSO_4 на SO_4^{2-} .

Вміст розчинених у воді ортофосфат-іонів (PO_4^{3-}) досліджувався фотометричним методом. В основі аналізу лежить хімічна реакція між ортофосфат-іонів з молібдатом амонію у кислому середовищі з утворенням гетерополікислоти жовтого кольору. Під дією відновників гетерополікислота перетворюється на сполуку з інтенсивним синім забарвленням. Концентрація фосфатів (PO_4^{3-} , мг/дм^3) у досліджуваній воді визначалась за калібрувальним графіком.

Вміст хлорид-іонів (Cl^-) визначався аргентометричним методом (Фольгарда). Після випарювання проби залишок прожарювався, розчинявся у гарячій воді і до розчину додавався надлишок розчин аргентум нітрату AgNO_3 . Осад аргентум хлориду AgCl відфільтровувався і залишок AgNO_3 відтитровувався розчином калій роданіду KSCN в присутності залізоамонійних галунів в якості індикатора. Концентрація хлоридів (Cl^- , мг/дм^3) у досліджуваній воді визначалась за формулою:

$$\text{Cl}^-, \text{ мг/дм}^3 = (a \cdot K_1 - b \cdot K_2) \cdot 3,546 \cdot 1000 / V, \quad (4)$$

де a – об'єм доданого розчину AgNO_3 , см^3 ; b – об'єм розчину KSCN , що витрачений на титрування, см^3 ; K_1 – поправочний коефіцієнт для приведення концентрації розчину AgNO_3 до точно 0,1н; K_2 – поправочний коефіцієнт для приведення концентрації розчину KSCN до точно 0,1н; V – об'єм води, взятий для досліду, см^3 ; 3,546 – кількість хлору, еквівалентне 1см^3 0,1н розчину AgNO_3 , мг.

Визначення кількості етерозчинних речовин (ЕРР) (жирів та мінеральних олій) здійснювалось методом багатократної екстракції петролейним етером в якості екстрагента. Після випарювання етеру з екстракту, ваговим методом визначалась кількість речовин, що розчинилась у етері. Вміст етерозчинних речовин (ЕРР, мг/дм^3) розраховувався за формулою:

$$\text{ЕРР} = (m_1 - m_2) \cdot V_2 \cdot 1000 / V_1 \cdot V, \quad (5)$$

де m_1 – маса бюксу із залишком після видалення екстрагента, мг; m_2 – маса порожнього бюксу, мг; V – об'єм води, взятий для досліду, см^3 ; V_2 – об'єм колби з екстрактом, см^3 ; V_1 – об'єм аліквотної порції екстракту, см^3 .

Електрокоагуляційна обробка стічних вод проводилась на лабораторній установці, яка включає електролізер з органічного скла розмірами $18\text{ см} \times 15\text{ см} \times 4\text{ см}$. Об'єм стічної води, що оброблявся, становив близько 1 дм^3 . Площа алюмінієвих електродів становила близько 250 см^2 .

3 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНОЇ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРОБНОГО ПІДПРИЄМСТВА

3.1 Колоїдно-хімічні закономірності хімічної очистки стічних вод молокозаводів

Для реагентної обробки обрані найбільш поширені на практиці хімічні реагенти: алюміній сульфат $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ферум сульфат FeSO_4 , ферум хлорид FeCl_3 у вигляді 5% водних розчинів. В якості лужної добавки використовувався натрій гідроксид NaOH у вигляді 5% водного розчину. Для прискорення утворення осаду (шламу) використовувався флокулянт неіонний поліакриламід (ПАА) у вигляді 0,05% водного розчину.

Ефективність обробки досліджувалась за наступними показниками стічної води: водневий показник рН, прозорість та кількість етеророзчинних речовин.

Стічні води після додавання реагентів (солей металів та лужної добавки) перемішувались протягом 5 – 10 хвилин, потім додавався флокулянт ПАА в кількості 5 мг/л. Після перемішування стічні води відстоювались протягом 1 години. При цьому фіксувались швидкість осадження та об'єм утвореного осаду. У фільтраті визначались прозорість та кількість етеророзчинних речовин.

Після додавання солей металів алюміній сульфату $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ферум сульфату FeSO_4 та ферум хлориду FeCl_3 у стічну воду відбувається процес гідролізу катіонів металів з утворенням малорозчинних гідроксидів та вивільненням протонів:



Внаслідок гідролізу утворюються малорозчинні гідроксиди металів, які здатні адсорбувати на поверхні різні забруднювачі. Частинки гідроксидів з адсорбованими забруднювачами з часом укрупнюються та осідають у вигляді осаду (шламу). При цьому водневий показник рН стічних вод знижується.

На рис. 3.1 представлена зміна рН стічних вод після додавання солей металів (реагентів).

Як видно з представлених на графіку результатів, при збільшенні концентрації гідроліз солей заліза відбувається за іншим механізмом, ніж гідроліз солі алюмінію. Процес гідролізу солей заліза протікає нерівномірно і його характер не залежить від заряду катіону. Зі збільшенням концентрації солі заліза в діапазоні до 100 мг/л гідроліз відбувається повільно, в діапазоні 100-150 мг/л спостерігається стрибок рН середовища, а в діапазоні концентрацій більше 150 мг/л – кислотність середовища практично не

залежить від концентрації солі, тобто гідроліз не відбувається. Гідроліз алюміній сульфату в усьому діапазоні концентрації відбувається рівномірно і рН середовища майже прямопропорційно зменшується зі збільшенням концентрації солі.

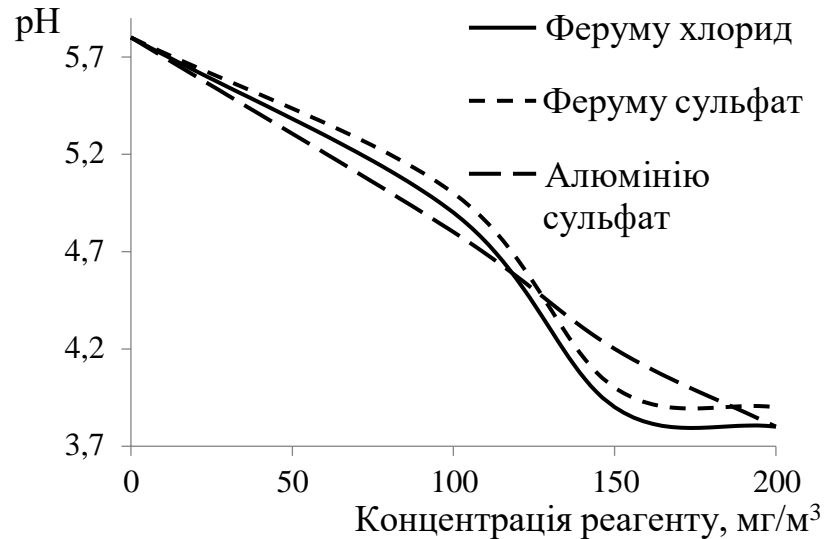
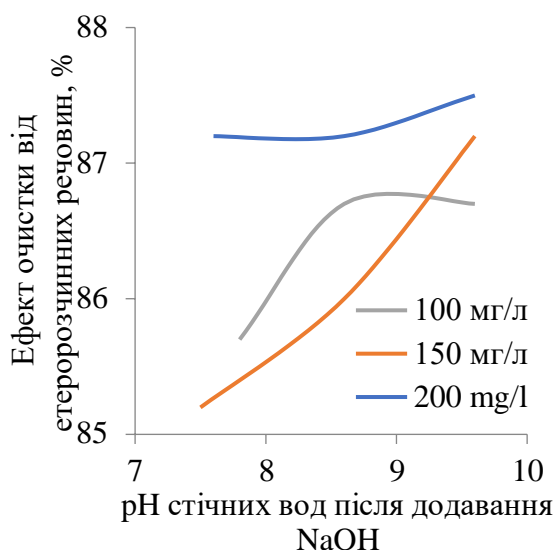


Рисунок 3.1 – Зміна рН стічних вод після додавання солей металів (реагентів)

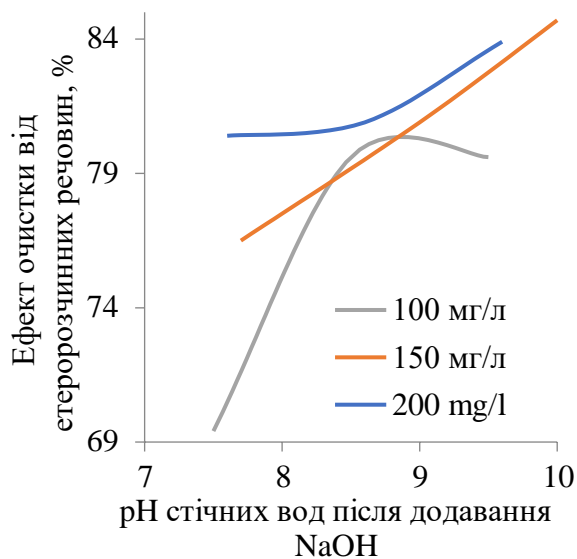
Аналізуючи схеми рівнянь гідролізу (6-8) можна стверджувати, що найбільше зниження рН стічної води має забезпечувати додавання алюміній сульфату та заліза хлориду. Але результати, що представлені на рис. 3.1, свідчать про наступне: найбільше підвищення кислотності середовища забезпечується додаванням солей заліза, а саме, заліза хлориду. При цьому мінімальне значення рН=3,8 досягається при концентрації солей більше 150 мг/л. Таке ж значення рН при додаванні солі алюмінію досягається тільки при концентрації солі більше 200 мг/л. Отже, найбільшим ступенем гідролізу характеризується заліза хлорид, додавання якого у стічну воду, очевидно, має забезпечувати найбільший ступінь очистки.

Для підвищення рН стічних вод після додавання хімічних реагентів, використовувався розчин натрій гідроксиду. На рис. 3.2 представлені графіки залежності ефекту очистки (за вмістом етеророзчинних речовин) від природи і концентрації доданої солі металу та рН середовища після додавання натрій гідроксиду.

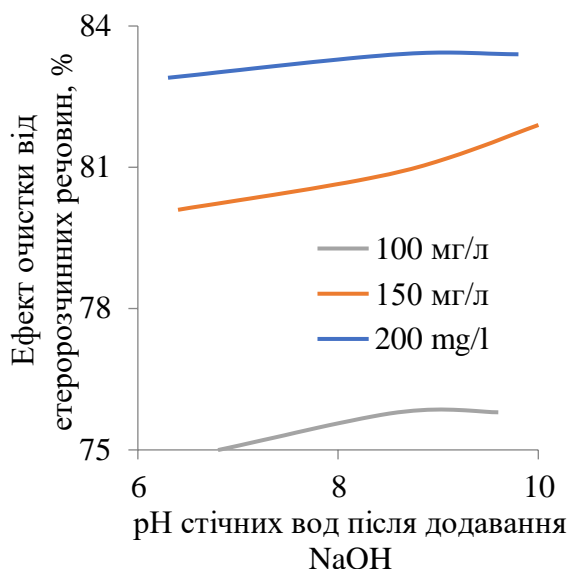
Як видно з представлених залежностей, механізм адсорбції етеророзчинних речовин на поверхні гідроксидів заліза відрізняється від механізму адсорбції на поверхні гідроксиду алюмінію. У випадку гідроксидів заліза процес вилучення етеророзчинних речовин в значній мірі залежить від рН середовища і зростає при підвищенні лужності стічної води (рис. 3.2а, 3.2б). При цьому ефект очистки зростає на 2-10%.



а



б



в

Рисунок 3.2 – Графіки залежності ефекту очистки (за вмістом етеророзчинних речовин) від рН стічних вод, природи і концентрації доданої солі металу: а – FeCl₃; б – FeSO₄; в – Al₂(SO₄)₃

На процес адсорбції етеророзчинних речовин на поверхні гідроксиду алюмінію рН середовища практично не впливає або впливає неістотно (рис. 3.2в). При цьому ефект очистки зростає на 0,5-2%. Найбільший вплив рН середовища спостерігається при концентрації реагентів 100-150 мг/л. При додаванні реагентів концентрацією 200 мг/л ефект очистки несуттєво залежить від рН середовища. Але саме ця концентрація забезпечує максимальний ефект очистки в усіх випадках. Найбільший ступінь очищення

від етеророзчинних речовин 87-88% забезпечується додаванням заліза хлориду в концентрації 150-200 мг/л при рН середовища 9,5-10.

У табл. 3.1 наведені результати впливу природи і концентрації хімічного реагенту на прозорість стічних вод та об'єм утвореного осаду (шламу) після відстоювання.

Таблиця 3.1 – Вплив природи і концентрації хімічного реагенту на прозорість стічних вод та об'єм утвореного осаду (шламу) після відстоювання

Концентрація реагенту, мг/л	рН стічної води	Прозорість, см	Об'єм осаду (шламу), %
Стічна вода без реагентів	5.8	1.6	-
FeCl ₃			
100	9.6	8.3	14
150	9.6	11.0	17
200	9.6	14.0	18
FeSO ₄			
100	9.5	6.0	18
150	10.0	9.0	25
200	9.6	11.0	30
Al ₂ (SO ₄) ₃			
100	9.6	7.3	18
150	10.0	8.5	22
200	9.8	8.0	24

Як видно з представлених результатів, додавання ферум хлориду забезпечує утворення найменшої кількості осаду (шламу) близько 18%, а також найбільшу прозорість очищеної стічної води. Більший ефект очистки при додаванні ферум хлориду можна пояснити наступними причинами. Очевидно, на відміну від FeSO₄ та Al₂(SO₄)₃ при гідролізі FeCl₃ утворюється колоїдна дисперсна система з частинками дисперсної фази з великою питомою поверхнею. Це забезпечує їх найбільшу адсорбційну здатність і, відповідно, найвищий ступінь очистки стічних вод.

Отже, вивчені колоїдно-хімічні закономірності та умови гідролізу хімічних реагентів FeSO₄, Al₂(SO₄)₃ і FeCl₃ у стічних водах молокозаводів. Встановлені відмінності процесів, що відбуваються у стічних водах під час очистки. Показаний взаємозв'язок між ступенем очистки, рН середовища, механізмом гідролізу і концентрацією різних хімічних реагентів. В результаті проведених досліджень встановлено, що при очистці стічних вод молокозаводів від етеророзчинних речовин найбільш ефективним є додавання FeCl₃ в концентрації 150-200 мг/л при рН середовища 9,5-10. Проте, необхідно зазначити, що додавання хімічних реагентів має і негативні аспекти. При додаванні хлоридів або сульфатів металів у стічні води потрапляє велика

кількість відповідно хлорид- або сульфат-іонів. Зважаючи на те, що вихідні стічні води молокозаводів зазвичай містять 170-400 мг/л хлорид-іонів та 150-160 мг/л сульфат-іонів [35], використання солей металів не завжди є виправданим. В такому випадку необхідний пошук та застосування безреагентних фізико-хімічних методів очистки.

3.2 Електрофлотаційна очистка стічних вод молокозаводів: хіміко-технологічні аспекти

На основі аналізу літературних джерел можна стверджувати, що технологічна та економічна ефективність електрохімічних методів, а, саме, електрофлотаційної очистки, в значній мірі залежить від хімічного складу, температури і кислотності стічної води, наявності попередньої реагентної обробки та хіміко-технологічних параметрів електрохімічної обробки. Тому встановлення хіміко-технологічних особливостей процесу електрофлотаційної очистки стічних вод молокозаводів є важливою науково-практичною задачею.

Для реагентної обробки стічних вод обраний ферум хлорид FeCl_3 у вигляді 5% водного розчину. Для прискорення гідролізу реагенту в якості лужної добавки використовувався кальцій оксид (вапно) CaO в сухому вигляді та натрій гідроксид NaOH у вигляді 5% водного розчину. Для прискорення утворення осаду (шламу) використовувався флокулянт неіонний поліакриламід (ПАА) у вигляді 0,05% водного розчину.

Ефективність обробки досліджувалась за наступними показниками стічної води: водневий показник рН, прозорість та кількість етеророзчинних речовин.

Стічні води молокозаводу після додавання реагентів (ферум хлориду та лужної добавки) перемішувались протягом 5-10 хвилин, потім додавався флокулянт ПАА в кількості 5мг/дм^3 . Кількість доданого ферум хлориду становила $100\text{-}200\text{ мг/дм}^3$. Результати реагентної обробки стічної води представлені у табл. 3.2, 3.3. Після перемішування стічні води відстоювались протягом 1 години. При цьому фіксувались швидкість осадження та об'єм утвореного осаду. У фільтраті визначались прозорість та кількість етеророзчинних речовин.

Після додавання ферум хлориду FeCl_3 у стічну воду відбувається процес гідролізу катіону Fe^{3+} з утворенням малорозчинного гідроксиду та вивільненням протонів: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}^+$. Внаслідок гідролізу утворюється малорозчинний ферум гідроксид, який адсорбує на поверхні різні забруднювачі. Частинки гідроксиду з адсорбованими забруднювачами з часом укрупнюються та осідають у вигляді осаду (шламу). При цьому водневий показник рН стічних вод знижується.

Таблиця 3.2 – Характеристика стічних вод після реагентної обробки з використанням натрій гідроксиду

Концентрація ферум хлориду FeCl ₃ , мг/дм ³	рН стічних вод		Концентрація ЕРР, мг/дм ³	Прозорість, см	Об'єм осаду (шламу), %
	Після додавання FeCl ₃	Після додавання NaOH			
-	-	-	392	1,6	-
100	4,9	7,8	56	6,6	15
100	4,9	8,6	52	7,0	15
100	4,9	9,6	52	8,3	14
150	3,9	7,5	58	7,0	15
150	3,9	8,6	55	9,0	15
150	3,9	9,6	50	11,0	17
200	3,8	7,6	50	9,0	17
200	3,8	8,6	50	10,0	17
200	3,8	9,6	49	14,0	18

Таблиця 3.3 – Характеристика стічних вод після реагентної обробки з використанням вапна

Концентрація, мг/дм ³		рН стічних вод після додавання CaO	Концентрація ЕРР, мг/дм ³	Прозорість, см	Об'єм осаду (шламу), %
FeCl ₃	CaO				
100	500	7,2	47	10,2	10
100	1000	10,5	33	16,0	30

Як видно з даних таблиці 3.2, зі збільшенням концентрації ферум хлориду FeCl₃ в діапазоні до 100 мг/дм³ гідроліз відбувається повільно, в діапазоні 100-150 мг/дм³ спостерігається стрибок рН середовища, а в діапазоні концентрацій більше 150 мг/дм³ – гідроліз практично не залежить від концентрації солі, тобто не відбувається. Процес вилучення етерозчинних речовин в значній мірі залежить від рН середовища і зростає при підвищенні лужності стічної води. Найбільший вплив рН середовища спостерігається при концентрації реагенту 100-150 мг/дм³. При додаванні реагенту концентрацією 200 мг/дм³ ефект очистки несуттєво залежить від рН середовища. Але саме ця концентрація забезпечує максимальний ефект очистки. Найбільший ступінь очищення від етерозчинних речовин 87-88% забезпечується додаванням заліза хлориду в концентрації 150-200 мг/дм³ при рН середовища 9,5-10. Проте, необхідно зазначити, що додавання хімічних реагентів має і негативні

аспекти. При додаванні хлоридів або сульфатів металів у стічні води потрапляє велика кількість відповідно хлорид- або сульфат-іонів. Зважаючи на те, що вихідні стічні води молокозаводів зазвичай містять 170-400 мг/л хлорид-іонів та 150-160 мг/л сульфат-іонів, використання солей металів не завжди є виправданим. В такому випадку необхідний пошук та застосування безреагентних фізико-хімічних методів очистки.

При аналізі даних, представлених у табл. 3.3, встановлено, що при використанні вапна для збільшення рН стічної води в концентрації 500 мг/дм³ спостерігається більш ефективно видалення етеророзчинних речовин та завислих речовин (збільшується прозорість) та менша кількість утвореного осаду. Також встановлено, що додавання вапна дозволяє знизити концентрацію ферум хлориду до 100 мг/дм³. Об'єм утвореного осаду (шламу) також знижується. Найбільш ефективним є додавання ферум хлориду, а потім вапна. Спочатку при додаванні FeCl₃ відбувається коагуляція білків та часткова деемульгування жирової емульсії. Після додавання в воду вапна відбувається гідроліз і утворення ферум гідроксиду Fe(OH)₃, на поверхні якого адсорбуються забруднення. Таким чином, за результатами, отриманими в ході попередніх досліджень, були обрані оптимальні концентрації реагентів – FeCl₃ – 100 мг/дм³ та СаО – 500 мг/дм³ та рН стічної води – 7,2. Після перемішування стічної води з реагентами, додавався флокулянт ПАА та проводилась обробка в горизонтальному електрофлотаторі, схема якого представлена на рис. 3.3.

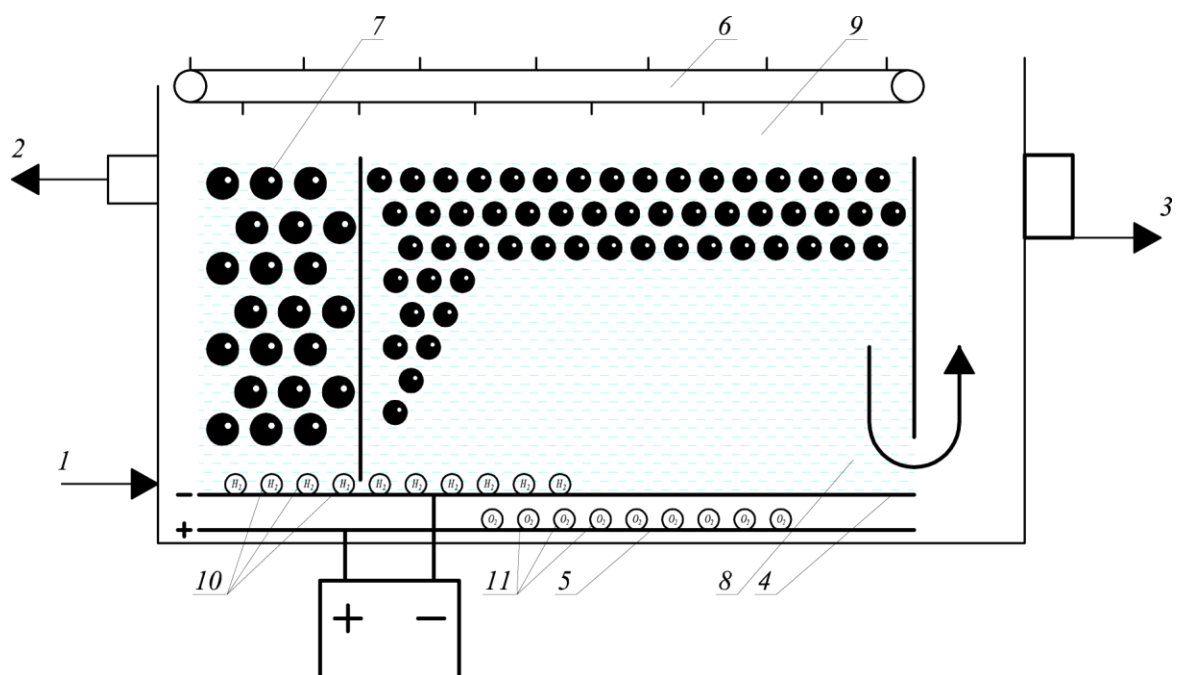


Рис. 3.3 – Схема горизонтального електрофлотатора: 1 – подача стічної води; 2 – збір і випуск флотошламу; 3 – збір і випуск очищеної води; 4 – перфорований катод з нержавіючої сталі; 5 – графітовий анод; 6 – механізм для згрібання флотошламу; 7 – флотошлам; 8 – очищена вода; 9 – флотокамера; 10 – бульбашки водню; 11 – бульбашки кисню

В процесі електрофлотаційної очистки підготовленої води варіювались густина електричного струму від 0,01 до 0,05 А/см², висота стовпа стічної води над катодом від 100 до 300 мм та тривалість обробки – 5, 10, 20, 30 хвилин. Отримані в результаті проведеного експерименту дані впливу технологічних параметрів електрофлотації на процес очистки стічних вод молокозаводів представлені в табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Вплив технологічних параметрів електрофлотаційної обробки на процес очистки

Висота стовпа стічної води, мм	Технологічні параметри обробки			Концентрація ЕРР, мг/дм ³	Об'єм флотошляму, %
	Густина електричного струму, А/см ²	Електрична напруга, В	Тривалість, хвилин		
-	-	-	-	392	-
300	0,01	9,7	10	47	15
300	0,01	9,7	20	46	15
300	0,01	9,7	30	46	15
300	0,03	15,5	10	46	20
300	0,03	15,5	20	42	20
300	0,03	15,5	30	42	20
200	0,01	10	10	46	15
200	0,01	10	20	44	15
200	0,01	10	30	44	15
200	0,03	16	20	44	22
200	0,03	16	30	44	22
200	0,05	26	20	43	22
200	0,05	26	30	43	22
100	0,05	26	10	42	21
100	0,05	26	20	41	21
100	0,05	26	30	40	21

При аналізі даних табл. 3.4 встановлено, що використання методу реагентно-електрофлотаційної обробки стічних вод молокозаводів для видалення етеророзчинних та завислих речовин забезпечує необхідний ступінь очистки в області вивчених технологічних параметрів. Але, необхідно відмітити, що зниження вмісту етеророзчинних речовин до 40 мг/дм³ (при гранично допустимій концентрації для стічних вод молокозаводів 50 мг/дм³) можливо тільки при високій тривалості обробки (20-30 хвилин), густини (0,05 А/см²) і напруги (26 В) електричного струму, що призводить до високих витрат електроенергії. Ще одним недоліком є утворення великої кількості флотошляму, який потребує спеціальної обробки, що збільшує експлуатаційні витрати.

3.3 Електрокоагуляційна очистка стічних вод

Для дослідження впливу показника рН на закономірності утворення коагулянтів та ефективність очистки обрано стічну воду з усередненим складом. Електрокоагуляція проводилась протягом 10 хвилин при щільності електричного струму $0,005 \text{ A/cm}^2$. Перед обробкою до стічної води додавалась лужна добавка, що дозволило варіювати показник рН від 4,0 до 8,7. Отримані результати представлені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Вплив показника рН на закономірності утворення коагулянтів та ефективність очистки стічних вод

рН		ХСК, мгО/дм ³	Кількість ЕРР, mg/dm ³	Ступінь очистки, %	
до електрокоагуляції	після електрокоагуляції			за ХСК	за ЕРР
4,0	-	12000	1260	-	-
4,0	5,0	1200	22	90,0	98,3
4,9	5,6	1200	9	90,0	99,3
5,8	6,2	1200	7	90,0	99,4
6,7	7,2	1100	7	90,9	99,4
7,6	7,2	1100	5	90,9	99,6
8,7	7,2	1080	2	91,0	99,9

Як видно з представлених результатів, після електрокоагуляції стічної води без додавання лужної добавки ступінь очистки за ХСК та ЕРР дорівнює 90 та 98,3% відповідно. Додавання перед обробкою лужної добавки до рН вихідної води 4,9-5,8 не впливає на ступінь очистки за ХСК і в незначній мірі збільшує (приблизно на 1%) ступінь очистки за ЕРР. При цьому рН води після електрокоагуляції зростає. Отже, можна стверджувати, що при проведенні електрокоагуляції в кислому та слабо кислому ($\text{pH} \approx 4,0-5,8$) середовищі у воді відбуваються електрохімічні процеси. При цьому переважає процес окислення води на катоді з утворенням ОН-іонів, що призводить до незначного зростання рН середовища наприкінці електрокоагуляції. Очевидно, що в таких умовах утворення алюмінієвих комплексів не відбувається, що неодмінно призвело б до зменшення рН. Тому можна зробити висновок, що при електрокоагуляції кислих та слабо кислих стічних вод ($4 < \text{pH} < 6$) головним чином утворюються частинки молекулярної будови $\text{Al}(\text{OH})_3$, які здійснюють основну коагулюючу дію та забезпечують певний ступінь очистки. При цьому більшою мірою реалізується адсорбційний механізм видалення забруднювачів.

Якщо перед електрокоагуляцією додавати лужну добавку до утворення нейтрального та слабо лужного середовища, то після обробки спостерігається наступне. Ступінь очистки стічних вод дещо підвищується, як за ХСК (на 1%),

так і за ЕРР (на 1,6%). При цьому показник рН води після обробки залишається нейтральним і не залежить від кількості доданої лужної добавки. Очевидно, що це пов'язано з додатковим підкисленням розчину внаслідок гідролізу мономерних $AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ та полімерних $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_2(OH)_5^+$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$ алюмінієвих комплексів, що утворюються в надлишку OH^- -іонів. При проведенні електрокоагуляції в нейтральному та слабо лужному середовищі у воді відбуваються електрохімічні процеси. Але процес утворення коагулянту у вигляді $Al(OH)_3$ вочевидь практично не відбувається. Отже, при електрокоагуляції нейтральних та слабо лужних стічних вод ($9 > pH > 6$) в якості коагулюючих речовин виступають мономерні та полімерні алюмінієві комплекси, які є зарядженими частинками. Це і забезпечує більш високий ступінь очистки стічних вод. При цьому реалізується змішаний механізм видалення забруднювачів: наряду з адсорбційною можлива електростатична коагулююча дія.

Результати експериментів дозволили припустити, що додавання лужної добавки може бути більш ефективним після процесу електрокоагуляції стічних вод. Для перевірки цієї гіпотези були проведені дослідження по електрокоагуляції стічних вод з різним терміном проведення процесу – 3, 5, 7 та 10 хвилин. Додавання лужної добавки до показника $pH=7,5$ та $pH=9,0$ здійснювалось після процесу електрокоагуляції. Оброблена вода з доданою лужною добавкою перемішувалась. Після фільтрування у фільтраті визначались прозорість, ХСК, ЕРР, кількість фосфат-іонів та кількість іонів амонійного нітрогену. Отримані результати представлені на рис. 3.4-3.5 та в табл. 3.6.

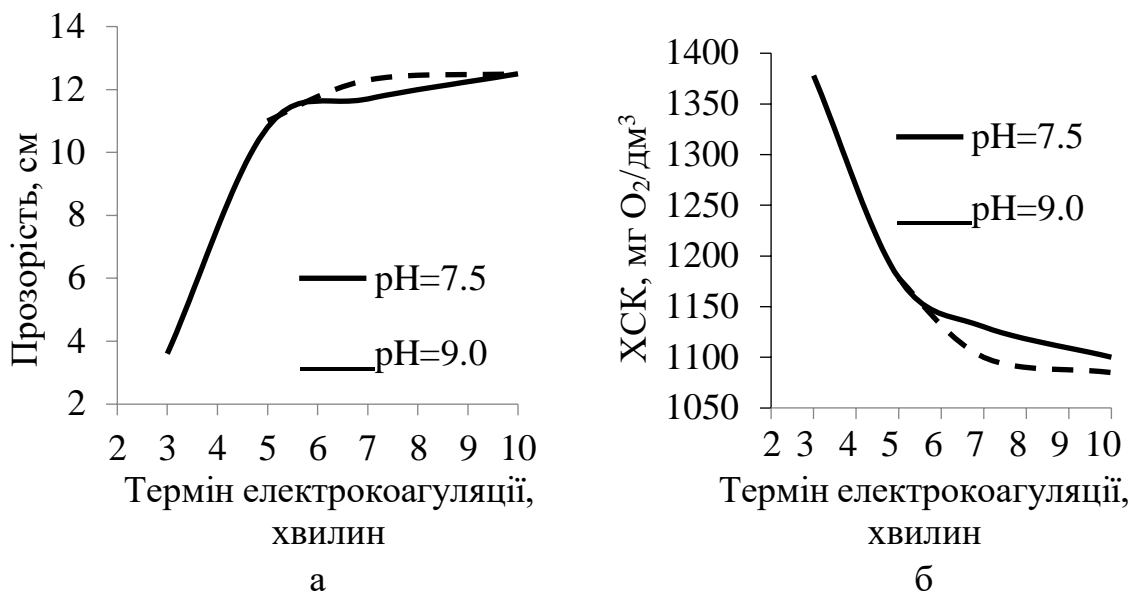


Рисунок 3.4 – Залежність прозорості (а) та ХСК (б) від терміну проведення електрокоагуляції

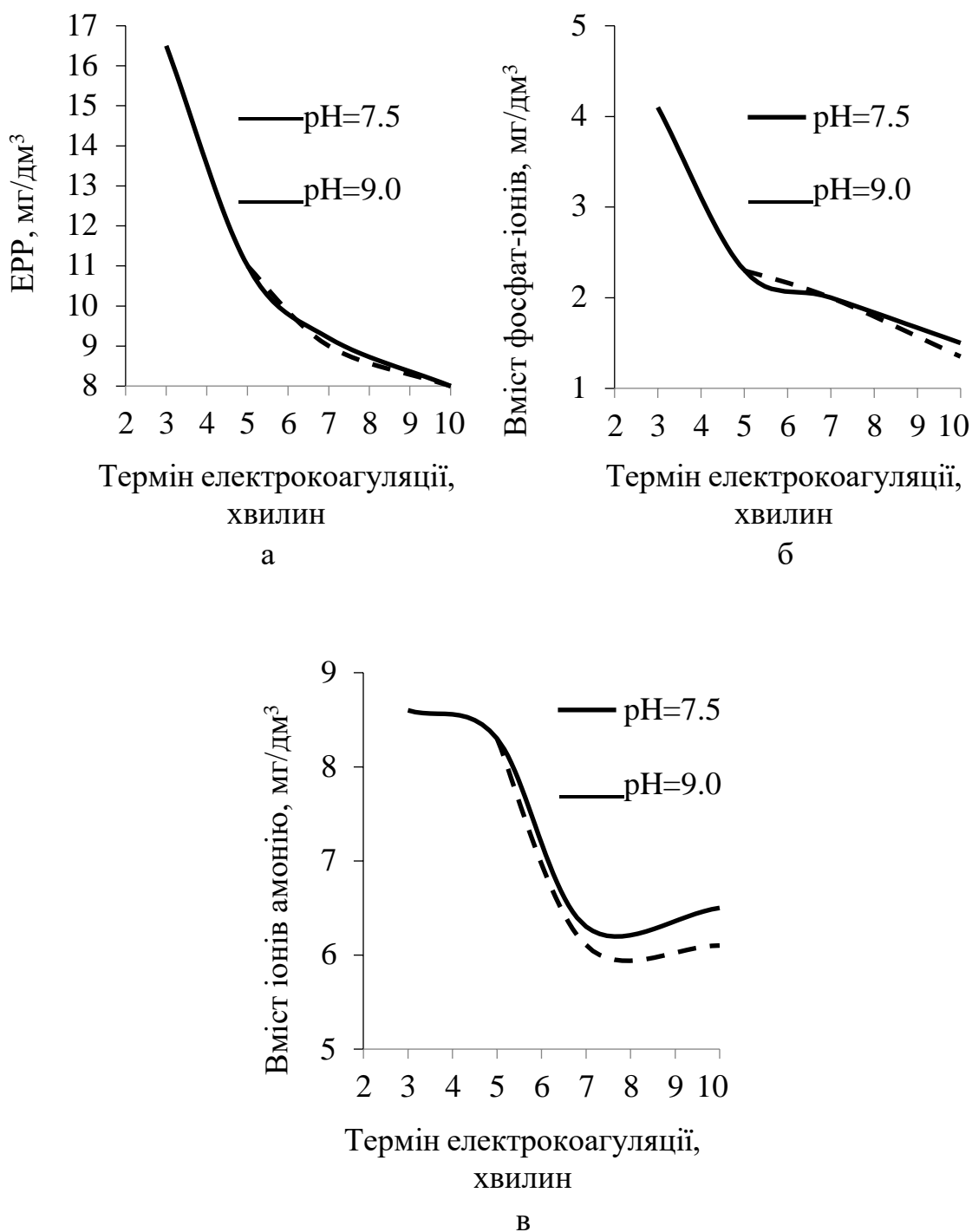


Рисунок 3.5 – Залежність EPR (а), вмісту фосфат-іонів (б) та іонів амонію (в) від терміну проведення електрокоагуляції

Виходячи з результатів експерименту можна зробити наступні висновки. Закономірності впливу рН та терміну електрокоагуляції на хімічний склад стічної води можна розділити на два періоди. Перший період обмежений терміном електрокоагуляції від 3 до 5 хвилин. Під час цього періоду ступінь очистки стічної води від будь-яких забруднювачів не залежить від рН. Другий період обмежується терміном електрокоагуляції від 5 до 10 хвилин. В цей період значення рН впливає на ступінь очистки: з підвищенням рН зростає

ступінь очистки стічної води від забруднювачів. Отже, як видно з представлених даних, додавання лужної добавки після електрокоагуляції є більш ефективним та дозволить скоротити термін процесу обробки. При цьому ступінь очистки стічної води залишиться достатньо високим (98-99%). Це забезпечить економію електроенергії та позитивно вплине на еколого-економічну оцінку технології. Також з отриманих результатів можна зробити висновок, що значення показника рН суттєво не впливає на закономірності утворення коагулянтів, механізм коагулюючої дії та ступінь очистки стічних вод.

Таблиця 3.6 – Вплив рН та терміну електрокоагуляції на ступінь очистки стічної води

Термін електрокоагуляції, хвилини	рН	Ефект очистки, %				
		За прозорістю	За ХСК	За ЕРР	За вмістом фосфат-іонів	За вмістом іонів амонію
3	7,5	83,2	73,1	97,5	97,2	14,3
5	7,5	94,4	77,1	98,3	98,4	17,5
7	7,5	94,9	78,0	98,6	98,6	37,7
10	7,5	95,2	78,6	98,8	99,0	35,0
5	9,0	94,5	77,1	98,3	98,4	17,5
7	9,0	95,1	78,6	98,6	98,6	39,0
10	9,0	95,2	78,8	98,8	99,1	39,0

4 РОЗРОБКА РЕКОМЕНДАЦІЙ ДЛЯ ЕФЕКТИВНОГО ВПРОВАДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОКОАГУЛЯЦІЙНОЇ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОЗАВОДІВ

В результаті проведених досліджень проведена порівняльна характеристика традиційного хімічного методу, хімічного з додаванням електррофлотаційної обробки та електрокоагуляційного методу очистки. Переваги та недоліки досліджених методів представлені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Переваги та недоліки методів очистки стічних вод молокозаводів

Метод очистки	Переваги	Недоліки
1	2	3
Традиційний хімічний (реагентний)	Не потребує використання електричної енергії; нескладна схема очистки; є можливість автоматизації.	Недостатня ефективність очистки (за етеророзчинними речовинами не перевищує 85%, тобто, залишковий вміст ЕРР перевищує дозволени 50 мг/м ³); небезпечність вторинного забруднення аніонами (сульфатами, хлоридами); утворений шлам потребує подальшої обробки (зневоднення та ущільнення); небезпечність роботи персоналу з хімічними речовинами.
Хімічний + електрофлотація	Є можливість досягнення необхідної залишкової концентрації ЕРР 50 мг/м ³ ; утворений шлам не потребує подальшої обробки (зневоднення та ущільнення); є можливість автоматизації.	Великі витрати електроенергії та хімічних реагентів; небезпечність вторинного забруднення аніонами (сульфатами, хлоридами); встановлення додаткового обладнання (електрофлотаторів); небезпечність роботи персоналу з хімічними речовинами.

Продовження таблиці 4.1

1	2	3
Електрокоагуляція	Залишкова концентрація ЕРР 13 мг/м ³ при порівняно невисоких витратах електроенергії; утворений шлам не потребує подальшої обробки (зневоднення та ущільнення); є можливість автоматизації; нескладна схема очистки; відсутність хімічних реагентів; відсутність обладнання для зберігання хімічних реагентів; безпечність роботи персоналу.	Витрати електроенергії та матеріалу електродів (анодів); необхідність встановлення додаткового обладнання (електролізерів).

Як видно з порівняльної характеристики, метод електрокоагуляції має більше переваг ніж недоліків та може бути використаний для ефективної очистки стічних вод від основних забруднювачів. Для необхідно встановити раціональні технологічні параметри процесу очистки.

Для порівняльної оцінки методів електрохімічної обробки електрокоагуляційна обробка стічних вод проводилась з використанням алюмінієвих, залізних та комбінованих (залізний + алюмінієвий в двох варіантах – катод алюмінієвий і залізний) електродів.

У випадку використання залізних та комбінованих електродів процес електрокоагуляції протікає в несприятливих технологічних умовах: дисперсна фаза щільно налипає на електроди, відповідно, швидко зменшується корисна площа електрода, яка здатна регенерувати іони феруму. Внаслідок цього з'являється необхідність очищення електродів кожного разу після проведення процесу електрокоагуляції. Шлам, що утворюється, має незадовільні характеристики та структуру: погано ущільнюється, дуже обводнений, пухкий, важко відділяється від освітленої частини стічних вод. Освітлена вода досить каламутна, погано фільтрується через паперовий фільтр.

На рис. 4.1 представлені фото оброблених стічних вод методом електрокоагуляції з використанням залізних електродів.



Рисунок 4.1 – Стічні води оброблені методом електрокоагуляції з використанням залізних електродів

Зважаючи на отримані результати є недоцільними подальші дослідження щодо ефективності очистки з використанням залізних та комбінованих електродів. Тому для ефективної електрокоагуляційної обробки стічних вод рекомендується використання алюмінієвих електродів. У випадку алюмінієвих електродів оброблена вода та шлам мають суттєво кращі характеристики: шлам щільний, швидко осаджується та достатньо легко відділяється від освітленої частини стічних вод. Стічна вода достатньо прозора, добре фільтрується через паперовий фільтр «синя стрічка». Дисперсна фаза налипає на електроди та стінки електролізера, але це стає критичним тільки після 10-15 циклів електрокоагуляції. Характеристика очищених стічних вод електрокоагуляцією представлена в табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Характеристика очищених стічних вод

Компонент	Вміст у стічній воді	Норматив для скиду в систему водовідведення або на споруди біологічної очистки [36]
pH	7,5-9,5	6,5-9
Хімічне споживання кисню (ХСК), $\text{мгО}_2/\text{м}^3$	800-1275	500
Етеророзчинні речовини (ЕРР), $\text{мг}/\text{м}^3$	4-13	20-50
Сульфат-іони, $\text{мг}/\text{м}^3$	125-160	400
Хлорид-іони, $\text{мг}/\text{м}^3$	168-370	350
Фосфат-іони, $\text{мг}/\text{м}^3$	1,35-1,8	10
Іони амонію, $\text{мг}/\text{м}^3$	4-11	30
Завислі речовини, $\text{мг}/\text{м}^3$	20-50	300

В результаті проведених досліджень встановлені раціональні технологічні параметри очистки електрокоагуляційним методом (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Раціональні технологічні параметри очистки стічних вод електрокоагуляційним методом

Попереднє відстоювання, годин	близько 1
Температура стічних вод, які подаються на очистку, °С	20-30
Матеріал електродів	алюміній
Відстань між електродами, мм	15-20
Густина електричного струму, А/м ²	30-50
Термін електрокоагуляційної обробки, хвилин	5-7
Кількість вапна, кг/м ³	0,5-1
Кількість ПАА 0,1%, л/м ³	5
Термін перемішування з вапном, хвилин	не менше 10
Термін перемішування з ПАА, хвилин	5-10
Термін відстоювання, годин	близько 2

Отже, використання електрокоагуляції з алюмінієвими електродами дозволяє підвищити екологічну безпеку процесу очистки стічних вод молокозаводів, а саме, при порівняно невеликих витратах електроенергії отримати достатній рівень очистки від етеророзчинних речовин. При цьому зменшуються витрати на хімічні реагенти, знижується ризик вторинного забруднення вод, підвищується ступінь очистки від сульфат-, хлорид-, фосфат-іонів, іонів амонію. Також з'являється можливість одержувати в якості побічного продукту шлам, який не потребує подальшої обробки, зневоднення чи ушільнення.

ВИСНОВКИ

1. На основі дослідження стічних вод молокозаводів встановлено, що вони є висококонцентрованими водними сумішами з високим вмістом небезпечних забруднювачів: жирів, завислих речовин, сполук біогенних елементів фосфору та нітрогену. Ці води потребують попередньої очистки перед скидом у централізовані системи водовідведення або на очисні споруди біологічної очистки.

2. Аналізуючи стан питання щодо існуючих методів попередньої очистки стічних вод молокопереробних підприємств від етеророзчинних речовин (жирів), завислих речовин, біогенних елементів та інших домішок, встановлено, що найбільш використовуваними є традиційні хімічні методи, які мають певні недоліки: недостатня ефективність очистки (за жирами не перевищує 85-87%, тобто, залишковий вміст перевищує дозволений 50 мг/м³); небезпечність вторинного забруднення аніонами (сульфатами, хлоридами); утворений шлам потребує подальшої обробки (зневоднення та ущільнення); небезпечність роботи персоналу з хімічними речовинами.

3. Доведено, що для підвищення екологічної безпеки процесів очистки стічних вод молокозаводів обґрунтованим є використання електрохімічних методів, а саме, електрокоагуляції. При застосуванні з'являється можливість створення компактних водоочисних споруд та значного зниження витрат на спорудження. Завдяки високому ступеню видалення жирів на 98-99% та інших забруднень (завислих речовин, біогенних елементів) з'являються сприятливі умови для скиду до централізованої систем водовідведення або на споруди біологічної очистки і, відповідно, забезпечується суттєвий природоохоронний ефект.

4. Встановлені залежності ефективності очистки стічних вод хімічними та електрохімічними методами в залежності від рН середовища, хімічної природи доданих реагентів, термінів обробки, хіміко-технологічних параметрів тощо.

5. Визначені раціональні хіміко-технологічні параметри електрокоагуляційної очистки стічних вод для досягнення максимального ступеня очистки від жирів та завислих речовин з мінімальними витратами електроенергії. При цьому встановлено, що очищена вода має хімічний склад, який дозволяє скид у централізовані системи водовідведення або на станції біологічної очистки.

6. Результати досліджень впроваджені у науково-дослідній установі «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем» (УКРНДІЕП) (Додаток А) та у навчальний процес здобувачів вищої освіти спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища» Національного університету цивільного захисту України (Додаток Б).

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Поштаренко А.В. Вплив харчової промисловості на екологічну безпеку природних вод / А.В. Поштаренко // Проблеми екологічної біотехнології. 2015. №2. Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/peb_2015_2_12
2. Бескупська О.В. Основні передумови та принципи екологізації харчової промисловості / О.В. Бескупська // Глобальні та національні проблеми економіки. Вип.11. 2016. С. 272-275.
3. Терновська О.І. Очистка промислових стоків підприємств по переробці тваринницької продукції від жиру / О.І. Терновська, С.Б. Ковтун, А.І. Кукушкін, В.І. Д'яконов, О.В. Чеботарьова, Г.В. Фесенко // Комунальне господарство міст. 2015. Вип.124. С. 39-42.
4. Сакаш Г.В. Очистка сточных вод предприятий по переработке молока / Г.В. Сакаш, Колова А.Ф., Пазенко Т.Я. // Вестн. КрасГАУ. 2016. №8.С. 97-103.
5. Шевченко Т.А. Экспериментальное исследование интенсификации процесса напорной флотации при очистке сточных вод молокоперерабатывающего предприятия / Т.А. Шевченко, А.А. Шевченко // Восточно-европейский журн. передовых технологий. 2015. №1/6(79). С. 4-12.
6. Шевченко А.А. Лабораторные исследования интенсификации процесса напорной флотации при очистке сточных вод молокоперерабатывающих предприятий / А.А. Шевченко // Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. 2015. Вип. 1(69). С. 153-162.
7. Коневич М. Особливості стічних вод молокозаводів / М. Коневич, В. Гудь // Матеріали XV наукової конференції ТНТУ імені Івана Пулюя. Тернопіль, 2011. С. 309.
8. Гіроль М.М. Технології водовідведення промислових підприємств: Навчальний посібник / М.М. Гіроль, А.М. Гіроль, А.М. Гіроль. Рівне: НУВГП, 2013. 625 с.
9. Эпоян С. Интенсификация сооружений биологической очистки сточных вод молокозаводов / С. Эпоян, С. Фомин, И. Фомина // MOTROL. COMMISSION OF MOTORIZATION AND ENERGETICS IN AGRICULTURE. 2013. Vol.15, No.6. P. 133-140.
10. Физико-химические методы очистки сточных вод предприятий молочной промышленности // Цельномолочная промышленность: обзорная информация ЦНИИТЭИмясомолпром. М., 1980. 44 с.
11. Зуева С.Б. Особенности коагуляционной очистки сточных вод молочной промышленности с использованием фильтрационного осадка свеклосахарного производства / С.Б. Зуева, И.Н. Матющенко, Е.О. Ноздрина // Вода: химия и экология. 2012. №6. С. 76-79.
12. Феофанов Ю.А. Об эффективности коагуляционной очистки сточных вод предприятий молочной промышленности / Ю.А. Феофанов, Н.Л.

Литманова // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2005. Т.48, вып.3. С. 113-115.

13. Феофанов Ю.А. Механизм коагуляционной очистки сточных вод оксохлоридом алюминия / Ю.А. Феофанов, Н.Л. Литманова // Журнал прикладной химии. 2001. Т.74, №8. С. 337-339.

14. Dakovic S. Waste water treatment in the oil industry // Fette, Seifen, Anstrichmittel. 1985. №1. p. 11-15.

15. Catawan Roy. Milking money from wastewater // Dairy Foods. 1990. V. 91, №11. p. 87-92.

16. Гівлюд А.М. Обґрунтування можливості використання природного цеоліту для очищення стічних вод молокозаводів / А.М. Гівлюд, В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький // Вісник ЛДУ БЖД. Збірник наукових праць. 2015. №12. С. 185-190.

17. Мальований М.С. Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами: монографія / М.С. Мальований, І.М. Петрушка. Львів: Видавництво «Львівська політехніка», 2012. 180 с.

18. Эпоян С.М. Применение эластичного пенополиуретана для очистки жиросодержащих сточных вод мясомолочной промышленности / С.М. Эпоян, С.В. Лукашенко // Науковий вісник будівництва. Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ. 1999. Вип.6. С.148-151.

19. Лукашенко С.В. Підвищення ефективності обробки жировміщуючих стічних вод м'ясо-молочної промисловості / С.В. Лукашенко. Автореферат дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук. Спеціальність 05.23.04 – водопостачання, каналізація. Харків, 2003. 18 с.

20. Полетаева М.А. Пути решения проблемы очистки сточных вод молочного предприятия / М.А. Полетаева, О.С. Осадчая, Н.А. Рузаева // Ползуновский вестник. 2013. №1. С. 273-275.

21. Бродский В.А. Электрофлотационное извлечение суспензий белков из водных растворов / В.А. Бродский, П.Н. Кисиленко, В.А. Колесников, М.Г. Гордиенко // Успехи в химии и химической техн. 2016. Т. XXX, №3. С. 46-48.

22. Озорнова А.В. Исследование флотационного процесса очистки сточных вод молочного производства и разработка способа его интенсификации / А.В. Озорнова // Молодежный научно-технический вестник. 2016. №11. С. 20.

23. Калинина-Шувалова С.Ф. Очистка сточных вод предприятий молочной промышленности методом флотации / С.Ф. Калинина-Шувалова // Новые идеи нового века: материалы международной научной конференции ФАД ТОГУ. 2013. Т.2. С. 304-308.

24. Калинина-Шувалова С.Ф. Технологические схемы очистки жиросодержащих сточных вод / С.Ф. Калинина-Шувалова, А.Ф. Крицкая // Дальний Восток: проблемы развития архитектурно-строительного комплекса. 2013. №1. С. 313-319.

25. Сухарев Ю.И. Исследование процесса электрофлотации жиров из сточных вод / Ю.И. Сухарев, В.Р. Гофман, Е.В. Николаенко, Р.Р. Абдрашитов // Известия Челябинского научного центра УРО РАН. 1999. №1. С. 121-130.
26. Матов Б.М. Электрохимическая стойкость анодных материалов в процессе электрохимической очистки сточных вод / Б.М. Матов, Р.Я. Нападенский // Методы анализа очистки природных и сточных вод. Кишинев, 1985. С. 47-49.
27. Ильин В.И. Электрофлотация. Пути развития / В.И. Ильин // Гальванотехника и обработка поверхности. 2014. Т.22, №4. С. 49-52.
28. Ильин В.И. Разработка технологических решений для очистки сточных вод от загрязнений органической природы / В.И. Ильин, В.А. Бродский, В.А. Колесников // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабж. 2015. №4. С. 16-19.
29. Каратаев О.Р. Очистка сточных вод электрохимическими методами / О.Р. Каратаев, Шамсутдинова З.Р., Хафизов И.И. // Вестник технологического университета. 2015. Т.18, №22. С. 21-23.
30. Дидиков А.Е. Разработка системы локальной очистки промышленных сточных вод кондитерского производства хлебозавода. – Дис. на соиск. науч. степени канд. техн. наук, специальность 05.18.12. С.-Петербург, 2003. 257с.
31. Табаков Д. Очистка и утилизация сточных вод молочной промышленности / Д. Табаков // Молочная промышленность. 1984. №1. С. 43-45.
32. Табаков Д. Пречистване на промишлени отпадъчни води в апарат за електрофлотокоагуляция при подходящо разположение на електродите / Д. Табаков // Химия и индустрия. 1987. Т.59, №5. С. 35-43.
33. Табаков Д. Пречистване на промишлени отпадъчни води в апарат за електрофлотокоагуляция при подходящо разположение на електродите в електродната система / Д. Табаков // Научные труды Пловдив. Университета. Химия. 1986. Т.24, №1. С. 273-283.
34. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: «Химия», 1984. 448 с.
35. V. A. Andronov, Ye. O. Makarov, Yu. M. Danchenko, T.M. Obizhenko, Research of the regularities of forming and chemical composition of sewage water of a dairy processing company, Tech. and ecological safety, 7 (1/2020). 13–21/
36. [Наказ, Правила від 01.12.2017 № 316, «Про затвердження Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення та Порядку визначення розміру плати, що справляється за понаднормативні скиди стічних вод до систем централізованого водовідведення».](https://ips.ligazakon.net/document/RE31508?an=1) Зареєстровано в Міністерстві юстиції України 15 січня 2018 р. за № 56/31508. Режим доступу: <https://ips.ligazakon.net/document/RE31508?an=1>

ДОДАТОК А
АКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ
НАУКОВО-ДОСЛІДНОЇ РОБОТИ



МІНІСТЕРСТВО ЗАХИСТУ ДОВКІЛЛЯ ТА ПРИРОДНИХ РЕСУРСІВ
УКРАЇНИ

НАУКОВО-ДОСЛІДНА УСТАНОВА
«УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ
ЕКОЛОГІЧНИХ ПРОБЛЕМ»
(УКРНДІЕП)

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Перший заступник директора з наукової
роботи науково-дослідної установи
«Український науково-дослідний інститут
екологічних проблем»



О.Г. Васенко

2022 р.

Акт про впровадження результатів НДР

«Підвищення екологічної безпеки процесу електрокоагуляційної очистки стічних вод
молокопереробних підприємств»

Виконавець: Національний університет цивільного захисту України (НУЦЗУ).

Вид використаних результатів: Загальні рекомендації по підвищенню ефективності технології електрокоагуляційної очистки стічних вод молокопереробних підприємств.

Форма використання: Хіміко-технологічні параметри, які дозволяють підвищити екологічну безпеку та економічну ефективність використання технології електрокоагуляційної очистки стічних вод молокопереробних підприємств.

Місце використання: Науково-дослідна установа «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем» (УКРНДІЕП), лабораторія міських і виробничих стічних вод.

Характеристика масштабу використання:

Науково-технічний ефект: При використанні технології електрокоагуляційної очистки стічних вод молокопереробних підприємств необхідно дотримуватись виконання наступних рекомендацій:

1. Рекомендується проводити електрообробку стічних вод з вмістом основних забруднювачів: етеророзчинних речовин (жирів) – 390-1280 мг/м³, завислих речовин – 1200-2900 мг/м³.

2. Ефективними та економічно обґрунтованими параметрами очистки є: початкове значення рН стічних вод – 4,0-6,5; густина електричного струму – 30-50 А/м²; термін електрообробки – 5-7 хвилин. Підлужування стічних вод (в разі необхідності) до електрообробки рекомендується кальцій оксидом.
3. На 1 м³ стічної води витрачається 27-54 г матеріалу розчинних електродів (алюмінію) та 0,43-1,6 кВт-год електроенергії.
4. Після електрообробки рекомендується відстоювання стічних вод при додаванні 0,5 г кальцій оксиду (гідроксиду) та 5 мг флокулянту поліакриламід (ПАА) на 1 м³ стічних вод.
5. Ступінь очистки стічних вод від етеророзчинних речовин (жирів) та завислих речовин складає близько 99%.

Від НУЦЗУ:

Науковий керівник НДР
проректор з наукової роботи – начальник
науково-дослідного центру,
докт. техн. наук, професор

 В. АНДРОНОВ

Завідувач кафедри прикладної механіки
та технологій захисту навколишнього
середовища, канд. техн. наук, доцент

 В. КОЛОСКОВ

Відповідальний виконавець НДР

ад'юнкта
 С. МАКАРОВ

Від УКРНДІЕП:


Завідувач лабораторії міських і
виробничих стічних вод

 Ірина ЗІНЧЕНКО

Провідний науковий співробітник
лабораторії міських і виробничих
стічних вод, канд. техн. наук

 Олена БАБІЧ

Завідувач лабораторії еколого-
токсикологічних досліджень
антропогенного впливу на компоненти
довкілля та нормування екологічно
безпечного природокористування,
канд. техн. наук, доцент

 Наталія ЦАПКО

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор навчальної та методичної
роботи Національного університету
цивільного захисту України,
докт. техн. наук, ст. наук співроб.

Юрій КЛЮЧКА
« 21 » 11 2022 року

А К Т

про впровадження матеріалів
дисертаційної роботи ад'юнкта Макарова Є.О.
у навчальний процес кафедри прикладної механіки
та технологій захисту навколишнього середовища
факультету техногенно-екологічної безпеки
Національного університету цивільного захисту України

Комісія у складі: завідувача кафедри прикладної механіки та технологій захисту навколишнього середовища НУЦЗ України, канд. техн. наук, доцента В.Ю. Колоскова, доцента кафедри прикладної механіки та технологій захисту навколишнього середовища НУЦЗ України, докт. техн. наук, доцента О.М. Кондратенка та старшого викладача кафедри прикладної механіки та технологій захисту навколишнього середовища НУЦЗ України, канд. техн. наук, доцента С.А. Горносталь складала цей акт про впровадження матеріалів дисертаційної роботи «Підвищення екологічної безпеки процесу очистки стічних вод молокопереробних підприємств» у навчальний процес і стверджує, що матеріали даної роботи використовуються при вивченні дисципліни «Технології захисту довкілля» в темі «Методи захисту гідросфери від скидів шкідливих речовин» освітньо-наукової програми «Техногенно-екологічна безпека» для підготовки фахівців третього (освітньо-наукового) рівня вищої освіти, ступеня вищої освіти «Доктор філософії» спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища», галузі знань 18 «Виробництво та технології».

Члени комісії:


Володимир КОЛОСКОВ


Олександр КОНДРАТЕНКО


Стелла ГОРНОСТАЛЬ