

Вінницький національний технічний університет

(повне найменування вищого навчального закладу)

Факультет будівництва, цивільної та екологічної інженерії

(повне найменування інституту, назва факультету (відділення))

Кафедра екології, хімії та технологій захисту довкілля

(повна назва кафедри (предметної, циклової комісії))

МАГІСТЕРСЬКА КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на тему:

«Вдосконалення технологій водоочищення для харчових виробництв»

Виконав: студент групи ТЗД-23 м
спеціальності 183 – «Технології захисту
навколишнього середовища»

(шифр і назва напрямку підготовки, спеціальності)

Грінчак Р.Ю.

(прізвище та ініціали)

Керівник: д.т.н., професор кафедри ЕХТЗД

Сакалова Г.В.

(прізвище та ініціали)

Опонент: к.т.н., доцент кафедри ЕХТЗД

Гордієнко О.А.

(прізвище та ініціали)

Допущено до захисту

Завідувач кафедри ЕХТЗД

к.т.н., доц. Іщенко В.А.

(прізвище та ініціали)

«10» 12 2024 р.

ІНДИВІДУАЛЬНЕ ЗАВДАННЯ

Вінницький національний технічний університет

Факультет Будівництва, цивільної та екологічної інженерії

Кафедра Екології, хімії та технологій захисту довкілля

Рівень вищої освіти II-й (магістерський)

Галузь знань – 18 «Виробництво та технології»

Спеціальність – 183 «Технології захисту навколишнього середовища»

Освітньо-професійна програма – «Технології захисту навколишнього середовища»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ЕХТЗД

Іщенко В.А.

«24»

09

2024 року

ЗАВДАННЯ НА МАГІСТЕРСЬКУ КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Грінчак Радислав Юрійович

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи «Вдосконалення технологій водоочищення для харчових виробництв»

керівник роботи Сакалова Галина Володимирівна

затверджені наказом вищого навчального закладу від «17» 09 2024 року
№ 310.

2. Строк подання студентом роботи «10» 12 2024 року

3. Вихідні дані до роботи: Технологічна схема очищення стічних вод, що використовується на молокопереробному підприємстві.

4. Зміст текстової частини:

- 1) Проблеми очищення стічних вод харчових виробництв
- 2) Характеристика об'єктів та методик досліджень
- 3) Дослідження ефективності технології очищення стічних вод молокопереробного підприємства
- 4) Економічна ефективність заходів вдосконалення технології очищення стічних вод

5. Перелік ілюстративного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень):

- 1) Відомості про процес, на якому утворюються відходи.
- 2) Відомості до складу та властивостей стічних вод для безпечного відведення каналізаційною мережею
- 3) Вдосконалена схема основних процесів очищення стічних вод.
- 4) Схема основних процесів очищення стічних вод на діючому підприємстві

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	виконання прийняв
5. Економічна ефективність заходів вдосконалення технології очищення стічних вод	Краєвська Алла Станіславівна		

7. Дата видачі завдання «24» 09 2024 року

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

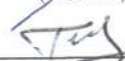
№ з/п	Назва етапів магістерської кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітки
1.	Розробка технічного завдання. Визначення основних напрямків досліджень		
2.	Літературний огляд та характеристика стічних вод харчових виробництв		
3.	Дослідження основних методів очищення стічних вод харчових виробництв		
4.	Дослідження ефективності методів очищення стічних вод харчових виробництв		
5.	Визначення оптимального складу композицій для основного очищення і доочищення		
6.	Проведення розрахунків економічної ефективності технології очищення стічних вод		
7.	Підготовка висновків, додатків і переліку літератури.		

Студент


(підпис)

Грінчак Р.Ю.

Керівник роботи


(підпис)

Сакалова Г.В.

на тему: «Вдосконалення технологій водоочищення для харчових виробництв»

Г. В. Сакалова

ВІДГУК ОПОНЕНТА

на магістерську кваліфікаційну роботу студента II курсу,
групи ТЗД 23м, спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього
середовища»

Грінчака Радислава Юрійовича

на тему: «Вдосконалення технологій водоочищення для харчових
виробництв»

Дипломна робота присвячена вирішенню важливого та актуального питання забруднення стічних вод підприємствами харчової промисловості та пошуків технологій ефективного очищення води; є надзвичайно цікавою та заслуговує уваги. Актуальність теми даної дипломної полягає в тому, що більшість підприємств мають проблеми з ефективним та економічно доцільним очищенням води. Це у свою чергу, значно погіршує екологічний стан поверхневих вод, що потребує негайного вирішення проблеми.

Автором роботи охарактеризовано основні джерела забруднення та методи очищення стічних вод від біогенних поллютантів. Запропоновано ефективну і економічно доцільну технологію очищення стічних вод молокопереробного підприємства, що включає стадію коагуляції та адсорбційного доочищення.

Робота структурно загальноприйнята, складається із анотації, вступу, 4 розділів, висновків, списку літератури (49 джерел), містить рисунки (16), таблиці (12).

Робота має практичне значення, виконана на належному науково-методичному рівні і заслуговує позитивної оцінки.

Доцент кафедри екології,
хімії та технологій
захисту довкілля
Вінницького національного
технічного університету,
к.т.н., доц.



Гордієнко О.А.

АНОТАЦІЯ

УДК 644.6:541.183

Грінчак Р.Ю. «Вдосконалення технологій водоочищення для харчових виробництв». Магістерська кваліфікаційна робота зі спеціальності 183 – «Технології захисту навколишнього середовища», освітня програма – «Технології захисту навколишнього середовища». Вінниця: ВНТУ, 2024. 77 с.

На укр. мові. Бібліогр.: 49 назв; рис.: 16; табл.:12.

В магістерській роботі розглянуто технологічну схему очищення стічних вод молокозаводу та надані рекомендації по вдосконаленню схеми очищення. Запропоновано технологічну схему очищення, що включає проведення коагуляції та доочищення методом сорбції.

Представлені результати досліджень щодо вибору оптимальних марок коагулянтів для очищення стічних вод молочної промисловості і визначенні питомих витрат реагентів. Визначені оптимальні дози застосовуваних коагулянтів та спосіб найбільш раціонального введення коагулянту в воду, що очищається.

В роботі запропоновано використання відпрацьованого і регенерованого сумішевого сорбенту, що складається з кізельгуру і активованого вугілля для проведення сорбційного доочищення.

Ключові слова: стічні води, молочні продукти, жири, коагулянти, сумішевий сорбент.

ABSTRACT

UDC 644.6:541.183

Hrinchak R.J. "Improving water treatment technologies for food production"
Master's thesis on specialty 183 – "Technologies of environmental protection",
educational program – "Technologies of environmental protection". Vinnytsia: VNTU,
2024. 77 p.

In Ukrainian speech. Bibliography.: 49 titles; fig.: 16; tab.:12

The master's thesis considers the technological scheme of wastewater treatment of a dairy plant and provides recommendations for improving the treatment scheme. We offer a technological scheme where fats and coarse impurities are cleaned by coagulation, and then adsorption is carried out.

It presents the results of research on the selection of optimal brands of coagulants for wastewater treatment in the dairy industry and the determination of the specific consumption of reagents. Determining the optimal dose of coagulants used and selection of the most rational introduction of coagulant into the purified water.

The work investigates the reuse of a spent sorbent mixture consisting of activated carbon and kieselguhr for the treatment of wastewater from dairy processing enterprises.

Keywords: wastewater, dairy production, fats, coagulants, sorbent mixture.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
1. ПРОБЛЕМИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ	9
1.1 Загальна характеристика стічних вод молокопереробної промисловості	9
1.2 Основні методи очищення стічних вод молокопереробних підприємств	13
1.3 Комплексні технології очищення стічних вод молокопереробних підприємств	27
2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДИК ДОСЛІДЖЕНЬ	30
2.1 Загальна характеристика підприємства.....	30
2.2 Характеристика матеріалів для очищення стічних вод.....	33
2.3 Методи дослідження ефективності коагуляції.....	40
2.4 Методи визначення ефективності сорбційного методу очищення.....	42
3. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРОБНОГО ПІДПРИЄМСТВА	52
3.1 Дослідження ефективності осадження органічних забрудників методом коагуляції	52
3.2 Визначення ефективності сорбційного очищення стічної води	56
4. ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ЗАХОДІВ ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД	61
4.1 Порівняльна характеристика технологій очищення стічних вод молокопереробного підприємства	61
4.2 Розрахунок зниження собівартості технології очищення стічних вод за рахунок запропонованих вдосконалень.....	64
ВИСНОВКИ.....	66
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	68
ДОДАТОК А. Протокол перевірки кваліфікаційної роботи на наявність текстових запозичень.....	73
ДОДАТОК Б. Звітна документація підприємства.....	74
ДОДАТОК В. Відомості до складу та властивостей стічних вод для безпечного їх відведення каналізаційною мережею	76

ВСТУП

Стічні води підприємств харчової промисловості належать до категорії висококонцентрованих і мають нестабільні за якістю і кількістю показники. Такі стоки являють собою складні полідисперсні системи і містять різні за своєю природою забруднення залежно від типу виробництва: жир, молоко, луску, шерсть, кров, шматочки тканин тварин, солі, цукри, мінеральні нерозчинні домішки, миючі засоби й ін. Ці води характеризуються високими показниками БСК, ХСК, завислих речовин, жирів та ін. Скидання стічних вод у водойми швидко виснажує запаси кисню, що спричиняє загибель гідробіонтів.

У стічних водах підприємств молочної промисловості містяться високі концентрації органічних забруднень (лактоза, білок і жир). Відведення таких стічних вод у каналізаційні мережі заборонене законодавчими актами, а їх накопичення на фільтраційних полях призводить до утворення токсичних речовин. Застосування харчових добавок синтетичного походження (наприклад, бензоат натрію, лимонна кислота) спричиняють забарвлення, або мутність води. Не завжди технологічна схема виробництва дозволяє застосувати кип'ятіння для усунення цього недоліку, адже дуже часто тоді втрачають цінність побічного харчового продукту.

Функціонуючі на молокозаводах системи локального очищення стічних вод повинні бути простими і надійними в експлуатації, компактними, а також забезпечувати необхідний ступінь очищення стоків. Враховуючи, що на багатьох молокозаводах очисні станції або працюють малоефективно, або є досить затратними, питання організації ефективної і економічно вигідної локальної очистки стає досить актуальним.

Мета роботи: зниження негативного впливу на навколишнє середовище за рахунок зменшення концентрації жирів, білків та інших біогенних поллютантів у стічних водах, шляхом їх очищення реагентними та адсорбційними методами. Вдосконалена технологія забезпечить високу ступінь очищення стічних вод, використання відпрацьованих і регенерованих сорбентів, а також зниження витрат на матеріали для очищення та енергетичні витрати.

Основні науково-дослідницькі завдання роботи:

- проаналізувати існуючу технологію очищення стічних вод реально діючого молокозаводу,
- встановити коагуляційну здатність солей алюмінію і феруму щодо вискодисперсних забруднювачів стічних вод молокопереробних підприємств;
- дослідити активність регенованого сумішевого сорбенту щодо залишкових компонентів стічних вод: молочної кислоти та водорозчинних білків.
- запропонувати технологічну схему очищення стічних вод молокопереробних підприємств.

Об'єкт дослідження – стічні води підприємств молочної промисловості.

Предмет дослідження – технологічна схема очищення стічних вод молокопереробних підприємств.

Новизна одержаних результатів. Новизна отриманих результатів полягатиме у можливості застосування більш дешевих речовин, у тому числі і регенованих відходів, у технології очищення стічних вод харчових виробництв без зниження якості очищення стоків.

Апробація результатів магістерської кваліфікаційної роботи. Основні положення кваліфікаційної роботи представлені у наступних публікаціях:

1. Радислав Грінчак, Вікторія Казновська, Галина Володимирівна Сакалова. Вдосконалення технологій очищення стічних вод молокопереробних підприємств. *IX Міжнародний з'їзд екологів: збірник наукових праць*. Вінниця: ВНТУ, 2024. С.52-54. ISBN 978-617-8163-22-8
2. Грінчак Р., Сакалова Г.В. Комплексна технологія очищення стічних вод молокопереробних підприємств. *Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. VIII Міжнародний конгрес: Збірник матеріалів* – Київ : ГО «МНГ», 2024. С.141.
<https://doi.org/10.56287/8285-40-1>

1 ПРОБЛЕМИ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ

1.1 Загальна характеристика стічних вод молокопереробної промисловості

В Україні функціонує близько 300 різних молокопереробних підприємств, їх обсяги по виробництву збільшуються щорічно на 15-20%[1]. Підприємства харчової галузі є також одними з великих споживачів прісної води, а стічні води, які утворюються в процесі виробництва і скидаються відносяться до категорії з високим вмістом біогенних речовин[2].

Обсяг стічних вод в залежності від асортименту продукції, що випускається і наявності/відсутності водооборотних систем становить 4-10м³ на тону готової продукції[3].

Найбільші витрати води припадають на технологічні стічні води від промивання устаткування. Також значними є обсяги побутових стоків, що надходять з приміщень персоналу, адміністративних приміщень, а також поверхневих стічних вод, як стоки безпосередньо з території підприємства, технічні води від продування системи оборотного водопостачання[2].

Для стічних вод молокопереробних підприємств характерно[4]:

- ✓ високий вміст біогенних забруднень (білки, жири, аміно, -гідроксикислоти);
- ✓ добова і сезонна нерівномірність;
- ✓ зміна концентрацій забруднюючих речовин залежно від сировини і асортименту продукції[5,6].

Водопостачання заводів здійснюється з міських чи власних водопроводів. Вода для технологічних потреб підприємства, повинна відповідати воді питної якості. Для охолодження вакуум-апаратів і компресорів холодильних установок, для миття автомашин та території підприємства можливе використання технічної води [7]. Система водопостачання молокопереробних заводів передбачає прямоточне, оборотне і повторне використання води. Оборотне використання води передбачається для холодильних установок, вакуум-апаратів

та іншого обладнання, де вода не має контакту з харчовими продуктами. Води після охолодження продукту в пастеризаторах, після останнього ополіскування пляшок, конденсат вторинних парів від вакуум-апаратів можна застосовувати для прибирання приміщень, миття території, миття автотранспорту та ін., обов'язково після очищення [8].

На підприємствах молокопереробної промисловості, так само як і для інших харчових виробництв виробничі стічні води поділяють два види: забруднені і незабруднені [2]. Забруднені стічні води утворюються при митті обладнання, технологічних трубопроводів, підлог, панелей виробничих приміщень і тари: фляг, склотари, цистерн. Незабруднені стічні води утворюються при охолодженні сировини, матеріалів, продукції та обладнання: ці води направляються в систему оборотного водопостачання або ж на повторне використання для мийки обладнання, тари та інших цілей. Витрата стічних вод, що скидаються підприємством, складає 80-85% від загального об'єму споживаної води. Коефіцієнти нерівномірності скиду стічних вод коливаються в залежності від потужності підприємства в межах 1,4-2 [3].

На сьогодні введені особливі рекомендації технологічного регламенту що до економії води та її раціонального водокористування, що дозволяють знижувати норму водоспоживання до 2-4 м³/т сировини, без зниження якості готової продукції [4,5].

Кількість забруднених стічних вод становить 20-50% загального стоку. Витрата незабруднених стічних вод, що направляються в систему оборотного водопостачання або на повторне використання, становить від 15-20 до 2500 м³/добу. Кількість господарсько-побутових стічних вод становить 2-10% загального стоку [6,7]. Для зниження кількості забруднень, що скидаються заводом зі стічними водами, в технологічному процесі повинні бути передбачені заходи щодо зменшення втрат сировини і продукції. Ці заходи включають збір і утилізацію сироватки (шляхом її згущення, сушіння, переробки на молочний цукор або реалізації як корм), збір і сепарацію перших порцій води, одержуваних від ополіскування технологічного обладнання з виробництва високожирної

продукції, оборот і регенерацію миючих розчинів і т. п. [6,7]. Кількість забруднених стічних вод можна визначати на основі норм витрат сировини, молочної продукції і питомих витрат стічних вод [8].

Виробничі стічні води забруднюються втратами молока і молочних продуктів, відходами виробництва, реагентами, що застосовуються при митті обладнання, і домішками, які змиваються з поверхонь тари, підлог, транспорту та ін.[8,9].

Концентрацію забруднень стічних вод розраховують за формулою:

$$C = \frac{B_1 \cdot C_1 + C_2 \cdot B_2 + B_n \cdot C_n}{N_1 + N_2 + N_n} \quad (1.1),$$

де C - концентрація забруднень стічних вод, г/м³;

B_1, B_2, B_n - втрати молока і молочних продуктів в різних технологічних циклах виробництва, частки одиниці;

C_1, C_2, C_n - питома кількість забруднень на одиницю втрат молока і молочних продуктів, г/т;

N_1, N_2, N_n - питома витрата стічних вод на одиницю молока і молочних продуктів, м³/т [10].

Питома кількість забруднень за ХСК та БСК_{повн} молока і молокопродуктів представлена у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Питома кількість забруднень за ХСК та БСК молока і молочних продуктів

Продукт	Сухий зал., %	Жир, %	Білок, %	Лактоза, %	ХСК, кг/т	БСК _{повн} , кг/т
Молоко цільне	11,5-12,5	3-4	3,3	4,8	192,9-218,6	135,5-156,2
						72,4-75,1
Пахта	7,7-8,0	0,4-0,86	3	4	104,5-111,9	72,4-75,1
Сиворотка	6-6,2	0,1-0,2	1	4,5-4,7	72-77	51,6-55,9
Вершки	40,4-43	33-35	2	3	871-936,5	695-747

Ступінь забрудненості та очищення стічних вод контролюється за наступними фізико-хімічними показниками: запах, каламутність, кольоровість, сухий залишок, іонна сила, рН, жорсткість, лужність, біологічне споживання кисню (БПК), хімічне споживання кисню (ХСК) .

Температура стічних вод підприємств молочної промисловості коливається від 16 до 33°C. Висока температура стоку обумовлена використанням гарячої води для миття обладнання та прибирання приміщень[8].

Для виробництв без процесів молочнокислого бродіння (молочноконсервні комбінати, маслозаводи) рН стоку близький до нейтрального (6,8-7,4). На сироробних заводах і підприємствах, які виробляють сир і кисломолочні продукти, стічні води мають певну кількість сироватки, що обумовлює їх зниження рН стічних вод до 6,2 [10,12].

Коливання рН стічних вод часто викликані скиданням в каналізацію кислотних і лужних реагентів, що застосовуються при мийці обладнання. Наприклад, короткочасне підвищення рН загального стоку до 10-10,5 може бути пов'язане із залповим скиданням лужних миючих розчинів, які застосовують на молочних заводах [11].

Також тривале перебування стічних вод в анаеробних умовах (каналізаційні мережі, відстійники) може призводити до закисання рідин внаслідок молочнокислого бродіння і до зниження рН [12].

Зважені речовини стічних вод молочних заводів представлені частинками твердих продуктів переробки молока (шматочки сиру, молочні плівки , сирне зерно та ін.) і іншими домішками (грунт, пісок), що потрапляють в каналізацію при митті технологічного обладнання, тари, приміщень [14].

Основна частина суспензій (до 90% від всіх поліутантів) є органічними речовинами, як правило, біогенними.

Значення ХСК і БСК_{повн} стічних вод молокозаводів коливаються в широких межах: їх усереднене значення складає: для міських молокозаводів відповідно 2400 і 1400мг/л, для сироробних заводів 3000 і 2400 мг / л. При цьому разові значення концентрацій органічних речовин по ХСК можуть зростати до 8000-

12000 мг/л [14-16]. Для вихідних стічних вод молокозаводів визначена пряма залежність $БСК_{повн} = (0,6-0,84) ХПК$. Водночас між $БСК_5$ і $БСК_{повн}$, так само як і між $БСК_5$ і $ХСК$ відсутній чіткий взаємозв'язок, тому значення $БСК_5$ для стічних вод молокозаводів не вважається об'єктивним показником забруднення стічних вод [14,17].

Вміст жирів в стічних водах підприємств молочної промисловості визначається в основному асортиментом продукції та технологією виробництва[14,15]. Так, стічні води виробництва переробки цільного молока містять жири в тому ж вигляді, що і натуральне молоко, молочні жири і білки є основним забрудненням цих стоків. При виробництві вершків, сметани, масла та ін. з молока витягуються великі кульки жиру, відбувається їх злипання і укрупнення, а також руйнування білкової оболонки. Тому жирові домішки, що містяться в стічних водах подібних виробництв, істотно відрізняються за складом і концентрацією стічних вод інших молокозаводів[15,17]. В цьому випадку виділення політантів з стічних вод, наприклад, шляхом відстоювання рідини, відбувається значно швидше і ефективніше, ніж з стічних вод інших виробництв [20].

У стічних водах сироварених заводів можуть спостерігатися високі концентрації загального азоту, що обумовлено введенням нітратів за технологічною схемою виробництва деяких видів твердих сирів [14]. Концентрації солей азоту і фосфору в стоках молокозаводів є задовільним для нормального протікання процесу біоочистки та розмноження бактерій, що беруть участь в окисленні забруднень[21,22].

Наявність хлоридів в стічних водах молочних заводів можливе при застосуванні у виробництві кухонної солі, охолоджуючих розсолів, присутністю хлоридів у воді, молоці, миючих розчинах. Концентрація хлоридів у стічних водах молочних заводів коливається від 800 до 1000 мг/л і становить 150-200 мг/л. Значний вміст хлоридів передбачає застосовувати при очищенні стічних вод молочних заводів методи електрофлотації і електрокоагуляції [21].

1.2 Основні методи очищення стічних вод молокопереробних підприємств

Очищення стічних вод на підприємствах може здійснюватися за однією з таких схем:

- очищення стічних вод на заводських очисних спорудах;
- попереднє очищення стічних вод на заводських, а потім на міських очисних спорудах з подальшим спусканням їх у водойми;
- безпосереднє очищення вод на локальних очисних спорудах та повернення їх в цикл.

Стічні води харчової промисловості завжди містять велику кількість органічних речовин, тому за будь-якою схемою виникає проблема утилізації жирових відходів.

Методи очищення стоків діляться на групи (рис.1.1.):



Рисунок 1.1 – Методи очищення стічних вод

1) *Механічні методи* - це відділення забруднювачів при використанні гравітаційних і відцентрових ефектів (проціджування: для виділення зі стічних вод грубодисперсних мінеральних і органічних забруднювачів, відстоювання і поділ в полі відцентрових сил; фільтрування: для відділення дрібнодисперсних забруднюючих частинок).

2) *Фізико-хімічні методи*: це перш за все флотація, коагуляція і флокуляція (для інтенсифікації відділення забруднювачів); екстракція, сорбція (для вилучення зі стоків необхідних компонентів).

3) *Хімічні методи*: в цю групу відносяться всі ті методи, при яких в стічні води вводяться реагенти, які здатні вступати із забруднювачами в хімічні реакції і знешкоджувати їх або ж створюють необхідні умови для видалення політантів (озонування, хлорування і ін.).

4) *Біологічні методи* використовують для видалення зі стічних вод розчинених в них біогенних речовин за допомогою біологічного окислення в природних або штучно створених умовах. При цьому використовуються ґрунти, проточні та замкнуті водойми, або ж спеціально побудовані для очищення споруди - біофільтри, аеротенки і ін.

Переважно поєднують декілька методів очистки стічних вод, що дозволяє забезпечити необхідний ступінь їх очистки. Вибір інших методів очищення стічних вод залежить від вимог до якості води і характеру забруднюючих речовин. В будь-якому випадку, першою стадією очищення є механічна [16].

Механічне очищення застосовують для видалення із стічних вод нерозчинних домішок. Такі домішки видаляють шляхом гідромеханічного проціджування, відстоювання, фільтрування та центрифугування. Механічне очищення використовують у тих випадках, коли після нього вода може бути знову використана у виробничому процесі або за своїми показниками придатна для скидання у природні водойми. Механічне очищення також використовують як підготовчий до більш глибокого очищення іншими методами.

Механічне очищення здійснюється наступними способами:

- вилучення механічних домішок за допомогою елеваторів, решіток, скребнів та інших пристроїв;
- розділення води та забруднювачів за допомогою центрифуг і гідроциклонів;
- відстоювання забруднень зі стоків за допомогою пісковловлювачів та інших відстійників;
- фільтрування стоків через сітки, сита, спеціальні фільтри, а найчастіше шляхом пропускання їх через пісок.

Для механічного очищення стічних вод підприємств молочної промисловості передбачено встановлення решіток з автоматичним самоочищенням, барабанні сита, піскоуловлювачі, жируловлювачі[17].

Жироловки (спепаратори жиру) встановлюють, як правило в цехах де виготовляють високожирну продукцію (масло, вершки, сметана), концентрація жирів в стічних водах складає більше 100 мг/л. Механічні методи очищення майже не впливають на показники якості води, якщо вони переважно викликані розчинними забрудниками: зміна сольового складу, корегування рН, а також на існування компонентів системи, які потребують відновлення, наприклад, фільтрів [19].

Хімічні методи очищення стічних вод ґрунтуються на застосуванні хімічної взаємодії між різними сполуками і елементами. Реагенти підбирають суворо за результатами хімічного аналізу води [18]. Дані речовини вступають в хімічні реакції з забруднювачами і розкладають їх. Очищення хімічним методом є ефективним, але часто екологічно небезпечним, тому що при зниженні концентрації нерозчинних домішок в стічних водах в них потрапляють хімічні елементи, які можуть несприятливо впливають на навколишнє середовище і здоров'я людини [18]. При правильному підборі реагентів, з води будуть видалятися лише зайві домішки, а корисні залишаються, тобто вода залишиться «живою».

Хімічні методи очищення в комплексі з механічною фільтрацією - основа автономного водопостачання на виробництві. Хімічні методи пов'язані з

витратою різних реагентів і тому дорогі. До основних з них відносяться - нейтралізація і окислення. Нейтралізація - це обробка води лугами або кислотами, вапняком, сіркою, аміаком і т.д. з метою забезпечення заданої величини водневого показника рН. Найпростіший спосіб нейтралізації стічних вод - змішання кислих і лужних стоків, якщо вони є на підприємстві[17]. Окислення - застосовується як при водопідготовки, так і при обробці стічних вод для знезараження і знищення токсичних біологічних домішок. В процесі окислення токсичні забруднення в стічних водах в результаті хімічних реакцій стають менш токсичними і потім видаляються з води. Найбільш поширене окислення гіпохлоридом натрію визнано на сьогодні екологічно небезпечним, і підприємства переходять на технології використання інших окислювачів, перш за все, дороге озонування. Озонування - засновано на високій окислювальній здатності озону, який руйнує органічні компоненти стічних вод; одночасно відбувається знебарвлення і знезаражування води і насичення її киснем. Озонування дороге і має більш короткочасну дію, але воно перспективніше. Тривалість процесу очищення скорочується при спільному використанні ультразвуку і озону або ультрафіолетового опромінення і озону. Також поширюються комбіновані способи, наприклад, на комбінацію: озонування і хлорування.

Фізико-хімічні методи очищення використовують для видалення із стічних вод дисперсних зважених частинок (твердих і рідких), розчинних газів, мінеральних та органічних речовин. Основні фізико-хімічні методи: 1) коагуляція, 2) флокуляція; 3) флотація, 4) адсорбція, 5) іонний обмін, 6) екстракція та інші.

Коагуляція – процес укрупнення дисперсних частинок в результаті їх взаємодії з коагулянтами, які в воді утворюють осади гідроксидів металів, які під дією сили тяжіння спускаються на дно резервуара. Для стічних вод широко застосовується електрокоагуляція – процес утворення нерозчинних гідроксидів металів в стічних водах при проходженні вод через електрокоагулятор. Поблизу електродів утворюються іони (результат анодного розчинення матеріалу

електродів), що реагують з домішками.

Використовують як коагулянти сульфати або галогеніди багатозарядних катіонів, переважно Al і Fe, рідше інших металів. У зарубіжній літературі всі реагенти, які приймають участь в агрегації і осадженні частинок, називають флокулянтами. В Україні до коагулянтів відносять низькомолекулярні речовини, які діють на електрокінетичний потенціал, а до флокулянтів - високомолекулярні сполуки, які визивають агрегацію частинок за рахунок хімічної взаємодії.

Коагуляція і флокуляція можуть проходити самовільно під впливом хімічних і фізичних процесів і це явище має велике значення для самоочищення природних вод [18].

Весь процес прояснення води, починаючи з утворення міцел – перших «цеглинок» структури пластівців і закінчуючи їх осадженням, умовно можна поділити на кілька етапів. На першому етапі, після введення коагулянту у воду, відбувається його гідроліз з утворенням міцел і подальшим їх агрегуванням у більші кулясті часточки золю ($\approx 10 - 100$ нм). Потім настає період побудови ланцюгових структур і утворення великої кількості найдрібніших пластівців, що агрегуються в більші, а досягнувши певних розмірів, осідають під дією сили тяжіння. Ці етапи не ідуть послідовно один за одним, а перекриваються.

Позитивно заряджені частинки колоїдів коагулянтів і флокулянтів можуть адсорбуватися безпосередньо на негативно заряджених частинках осаджуваних домішок, в результаті чого відбувається гетерокоагуляція [15].

Технічною задачею флокуляційного методу є розробка нового вискоєфективного способу очищення стічних вод з високими концентраціями жиру і білка. Зазначена технічна задача вирішується тим, що стічні води попередньо нейтралізують вапняним молоком до рН 6,0-8,5 і обробляють флокулянтом з молекулярною масою не менше $15 \cdot 10^6$, узятим в кількості не менше 0,01 мг /л. У таблиці 1.2 представлені результати здійснення даного способу з використанням різних флокулянтів і зміною технологічних параметрів [12].

Таблиця 1.2 – Результати здійснення очищення з використанням різних флокулянтів і зміною технологічного процесу

№ п/п	pH	Флокулянт	К-ть флокулянта, мг/л	Показники якості	Вихідний показник	Показник після обробки	Ефект очищення, %
				Зважені речовини, мг/л	1300	15	98,8
				Жири, мг/л	900	10	98,9
				ХПК, мгО ₂ /л	1400	14	99,0
				Зважені речовини, мг/л	1300	24,6	98,1
				Жири, мг/л	900	11,3	98,7
				ХПК, мгО ₂ /л	1400	20,5	98,5
				Зважені речовини, мг/л	1300	30,5	97,6
				Жири, мг/л	900	25,4	97,1
				ХПК, мгО ₂ /л	1400	28,5	97,9
				Зважені речовини, мг/л	1300	24,5	98,1
				Жири, мг/л	900	10,4	98,4
				ХПК, мгО ₂ /л	1400	21	98,5
				Зважені речовини, мг/л	1300	30,4	97,7
				Жири, мг/л	900	26,1	97,1
				ХПК, мгО ₂ /л	1400	28,5	97,9
				Зважені речовини, мг/л	1300	25,5	98,0
				Жири, мг/л	900	14,5	98,3
				ХПК, мгО ₂ /л	1400	25,0	98,2
				Зважені речовини, мг/л	1300	24,5	98,0
				Жири, мг/л	900	12,5	97,9
				ХПК, мгО ₂ /л	1400	21,5	98,3

Технологія очищення води коагулянтами і флокулянтами складається з основних операцій, представлених на рис.1.2.

Одним з найважливіших технологічних параметрів процесу очищення води коагуляцією є доза реагенту. Її оптимальна величина залежить від властивостей дисперсної системи: температури, кількості завислих і колоїдно-дисперсних речовин, йонного складу дисперсійного середовища, pH та інші фізико-хімічних показників. Якщо вона недостатня, потрібний ефект очищення не досягається, якщо надлишкова то можливі перевитрати реагентів, а у деяких випадках

зниження ефективності процесу[20].

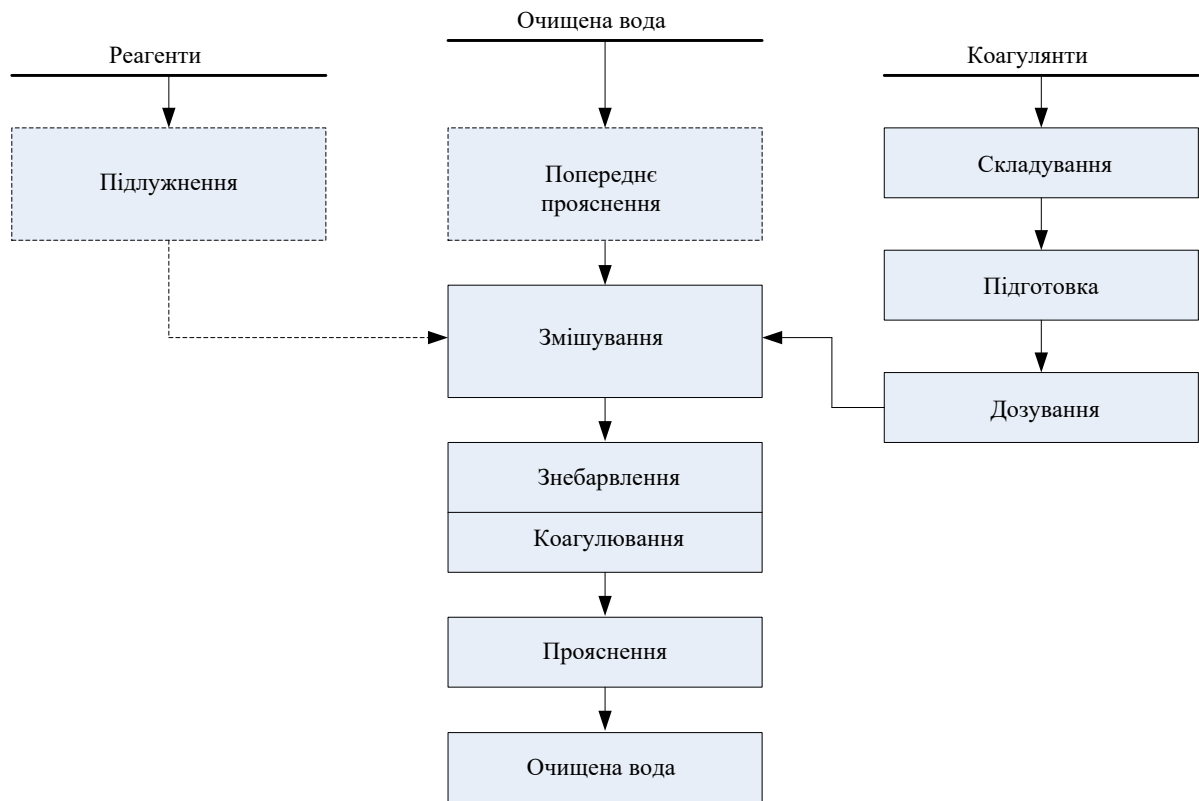


Рисунок 1.2 – Схема технологічного процесу очищення води коагулянтами і флокулянтами

Зі зменшенням температури, або із збільшенням вмісту завислих речовин доза коагулянту значно зростає, особливо у разі каламутних вод.

У деяких випадках дозу таких коагулянтів як $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , FeSO_4 можна орієнтовно визначити за формулою:

$$D = 4\sqrt{K}, \quad (1.2)$$

де K – кольоровість води, град.

Реагенти дозують у вигляді порошку, гранул, суспензії чи розчину. Залежно від виду реагенту застосовують відповідні дозатори.

Щоб процес очищення відбувався швидко і в усьому об'ємі очищуваної води, потрібно інтенсивно змішувати реагенти протягом незначного проміжку часу (1 – 2 хв у разі мокрого і не більше 3 хв – сухого дозування реагентів). Таке змішування проводять в гідравлічних або механічних змішувачах. В

гідравлічних змішування проходить внаслідок зміни напрямку руху і швидкості потоку води. В механічних змішувачах (апарати з мішалкою) процес перемішування повинен бути рівномірним і повільним, щоб частинки при наближенні утворювали пластівці, які не руйнуються при обертанні мішалки[15].

У практиці експлуатації споруд очистки стічних вод молокозаводів також застосовується їх обробка алюмокремнієвими коагулянтами-флокулянтами [23], модифікованими і немодифікованими флокулянтами [29], біофлокулянтами [24] і коагулянтами на основі відходів сільськогосподарських виробництв [13,20].

Солі феруму, як коагулянти, що використанні у запропонованій нами технології очищення стічних вод молокозаводу, мають певні переваги і недоліки у порівнянні з солями алюмінію[22].

Переваги:

- краща ефективність при низьких температурах;
- більш широкі межі оптимальних значень рН середовища;
- більша міцність і величина пластівців;
- можливість очищення води з широким діапазоном сольового складу;
- здатність усувати неприємні запахи і присмаки, які зумовлені наявністю сірководню;

Недоліки:

- ✓ здатність утворювати з деякими органічними і неорганічними сполуками інтенсивно забарвлені водорозчинні комплексні сполуки;
- ✓ володіють сильними кислотними властивостями, що підсилюють корозію обладнання;
- ✓ пластівці мають менш розвинуту поверхню.

Сучасні технології з використанням коагуляції і флокуляції змивних вод з метою виділення білків і жиру описані в роботах [20-24]. На молокопереробних заводах утворюється сироватка, особливо актуальним питанням є її виділення. Виділення сироватки виконується методами флокуляції, ультрафільтрації та ін. Відпрацьований розсіл від засолу сирів на цих підприємствах може бути

оброблений на мікрофільтраційних мембранах і використовуватися в технологічному процесі засолу сирів повторно [20]. Сучасні підприємства молочної промисловості, як правило обладнані станціями безрозбірних СІР-мийок (СІР - cleaninplace, англ.) для очищення технологічних трубопроводів і обладнання на підприємстві. Відпрацьовані лужні і кислотні миючі розчини від СІР-станції рекомендується очищати за допомогою нанофільтрації і повертати в систему для повторного використання на СІР і на технологічні потреби [24]. На території підприємства перед скиданням стоків у каналізаційну мережу, як правило, мають у своєму розпорядженні такі споруди: усереднювачі витрат відпрацьованих мийних розчинів, що забезпечують прийом залпового скиду з подальшим рівномірним його випуском; відстійник маслоуловлювачів біля майданчиків мийки автомобілів [13].

Флотація – процес спливання домішок (найчастіше масло – нафто-продуктів) при оточення їх бульбашками повітря (газу), що подається в стічну воду. Бульбашки повітря виносять забруднення на поверхню води. Утворений пінний шар видаляється. Флотації за рахунок перенасичення стічної води повітрям ділять на вакуумну і напірну. Найбільш поширений різновид методу – електрофлотація, при якій вода одночасно і знезаражується за рахунок окислювально-відновних процесів у електродів. Суть електрофлотації полягає в тому, що в процесі електролізу води на електродах виділялися бульбашки газів (водню і кисню), які стикаються зі зваженими частками, прилипають до них і «флотують» їх на поверхню рідини[4].

Адсорбція – інтенсивне перемішування адсорбенту (активоване вугілля, мінерали, зола, глини та ін.) з водою або фільтрування води через шар адсорбенту.

Сорбційні процеси широко використовують в харчовій промисловості [26-30]. До якості харчових продуктів та технологічних схем їх виробництва завжди пред'являють особливі вимоги, чітко нормовані відповідними документами.

Відповідно адсорбційні матеріали, що використовують у виробництві продуктів харчування мають найвищі параметри якості, вміст домішок у них

мінімальний, а тому і вартість таких матеріалів вища, у порівнянні з адсорбентами, що використовують в інших галузях

В даний час для очищення стічних вод широко пропонують адсорбційні методи за допомогою природних та синтетичних сорбентів, що дає можливість їх регенерації та повторного використання. Наявність в нашому регіоні природних пористих матеріалів, які мають фільтрувальні властивості та здатні адсорбувати поверхнею пор завислі і розчинені у воді компоненти, створює можливість їх ефективного використання для очищення стічних вод молокопереробних підприємств, що підтверджує актуальність окремих досліджень [28]. При цьому використання активованого вугілля вважається найбільш ефективним для видалення органічних речовин із стічних вод, однак через високу вартість такого адсорбенту, його використання для очищення стоків обмежене.

Значна кількість сорбентів, що застосовуються у харчовій промисловості, повторно не використовується, що пов'язано із складністю їх регенерації та суттєвими матеріальними затратами. Також повторне використання відпрацьованих сорбентів передбачає їх біологічне очищення, що зумовлене специфікою адсорбованих речовин. Тому їх часто зберігають на території підприємства, або ж вивозяться на сміттєзвалища, як правило, несанкціоновано.

Більш перспективне є використання таких сорбентів при очищенні стічних вод, зокрема, на тих самих харчових виробництвах, та в інших галузях промисловості, де стічні води містять органічні речовини[30].

Іонний обмін (обмін іонами) –спосіб ефективний для очищення води від багатьох органічних розчинів, від іонів важких металів (сполуки миш'яку, фосфору, а також хром, цинк, свинець, мідь, ртуть), від радіоактивних речовин[3].

Екстракція – процес поділу і вилучення домішок з суміші двох нерозчинних рідин (екстрагента і стічної води). У спеціальних колонках (пустотілих або заповнених насадками) стоки змішуються з екстрагентом, що відбирає шкідливі речовини (так, для екстракції зі стічних вод фенолів застосовують ефіри, а нафтопродуктів – бензол)[7].

Біологічні методи [7, 19-25] очищення стічних вод засновані на життєдіяльності мікроорганізмів, які мінералізують розчинені органічні сполуки, що є для мікроорганізмів джерелами живлення. Споруди біологічної очистки умовно можуть бути розділені на два види. До першого виду належать споруди, в яких процес відбувається в умовах, близьких до природних (поля фільтрації та біологічні ставки). Устаткування другого виду забезпечує здійснення біологічного очищення в штучно створених умовах – в аеротенках та біофільтрах [22].

Сутність біологічного очищення води полягає у застосуванні гідробіотів для звільнення води від небажаних домішок. Біологічні методи використовують для очищення побутових і промислових стічних вод від розчинених органічних і деяких неорганічних речовин. Процес очищення ґрунтується на здатності мікроорганізмів використовувати речовини-забруднювачі для живлення в процесі своєї життєдіяльності. Контактуючи з цими речовинами, мікроорганізми частково їх руйнують, перетворюють на CO_2 , H_2O , SO_4^{2-} , NO_3^- іони. Одні речовини легко окислюються, інші – повільно. Різні організми і рослини розщеплюють хімічні речовини до форм, придатних для засвоєння і введення в біологічний цикл. Біологічне окислення є основним процесом, що відбувається при біологічному очищенні. Для ефективного біологічного очищення стічних вод важливу роль відіграє наявність біогенних елементів (N, P, K), які впливають на розвиток живих організмів, а їх нестача негативно впливає на ефективність очищення. Якщо в промислових стічних водах міститься недостатня кількість біогенних елементів, їх необхідно додатково вводити до стічної води у вигляді солей або очищати промислові стічні води разом з побутовими. Часто проводять сумісне очищення промислових і побутових стічних вод, при цьому процес біохімічного очищення проходить повніше і більш стабільно. Побутові стічні води, як правило, містять достатню кількість біогенних елементів.

Біологічні методи видалення органічних забруднень вважаються найбільш економічно ефективними та екологічно прийнятними. На практиці знайшли застосування різні комплексні технологічні схеми, засновані на біологічному

методі очищення стічних вод молокозаводів.

Складність біохімічного очищення стічних вод молокозаводів в аеротенках полягає в тому, що стоки одночасно містять лактозу, яка швидко метаболізується, і білки, які повільно розкладаються аеробними мікроорганізмами. Для інтенсифікації очищення стоків такого складу слід оптимізувати процес повітропостачання та включити в технологію очищення стадію метанової ферментації [19].

Мембранні методи. Оскільки підприємства молочної промисловості споживають велику кількість води та є джерелами утворення великих об'ємів стічних вод, більш доцільно їх переробляти з можливістю подальшого використання сконцентрованих поллютантів. Так як існуючі методи очищення не дозволяють повністю вилучити цінні компоненти з стічних вод, зростає актуальність застосовування нових технологічних процесів та обладнання. Зокрема, дуже перспективним є використання мембранних технологій, які дозволяють одночасно сконцентрувати необхідні складові стоків та отримати воду, придатну для повторного використання [25]. Як показують дослідження, за допомогою зворотного осмосу вдається вилучити до 80% чистої води. Отриману воду (пермеат) рекомендовано використовувати для технічних потреб на тому ж самому підприємстві (для миття технологічного обладнання та виробничих приміщень), адже у ній відсутні органічні речовини а вміст солей незначний [23].

Кавітаційний метод. До однієї з особливостей ультразвукових хімічних реакцій належить те, що вони проходять у водному середовищі, насиченому тим чи іншим газом, що дає змогу змінювати кінетику процесу [25,26].

Дослідження впливу газів різної природи в очищуваному водному середовищі проводилися на різних видах мікроорганізмів. Досліджено, що ультразвук має згубний вплив на бактерії роду *Bacillus* в атмосфері газів і встановлено, що найвищий бактерицидний ефект (91,7%) досягається в режимі обробки Ar/УЗ. Використання УЗ при високого рівня інтенсивності ефективно дезінфікує воду від мікроорганізмів, зокрема, групи кишкової палички, гетеротрофних бактерій. В роботі проведено скануючу електронну мікроскопію

оброблених ультразвуком клітин кишкової палички і *L. Monocytogenes*, що містилися в молоці. Одночасне використання дріжджових суспензій в присутності кисню чи перексиду водню значно зменшує (ХСК) для сумішей порівняно із впливом лише УЗ обробки чи перексиду водню. При цьому ХСК дисперсії зменшується на 50–61% за 60 хв. Використання УЗ – обробки в комбінації з іншими процесами пришвидшують очищення з одночасним знезараженням води [27, 28].

1.3 Комплексні технології очищення стічних вод молокопереробних підприємств

У більшості випадків використовується комплексна, комбінована система очищення стічних вод промислових підприємств. Враховуючи, що склад стічних вод молокопереробного підприємства має спільні риси: кислу реакцію середовища, високий вміст завислих речовин і розчинених речовин, в тому числі понад 50% органічних; загальний стоків найчастіше сульфатно - хлоридні, або сульфатно - двокарбонатні, технологічні схеми водоочищення дуже схожі [16]. У загальному випадку, технологічна схема очищення стічних вод складається з наступних вузлів, які потребують специфічного апаратурного оформлення:

- 1) усереднення і механічна очистка;
- 2) хімічне (реагентне) очищення і знезараження;
- 3) фізико-хімічна обробка;
- 4) біологічна або біохімічне очищення;
- 5) обробка осаду, що утворився при очищенні стічних вод.

До обробки реагентами попередньо стічні води молочних виробництв, що мають співвідношення жиру і білка менше 1, можуть бути змішані в усереднювачі зі стоками молочних виробництв, співвідношення жиру і білка яких більше 5.

Стандартна (типова) схема очищення стоків на молочному комбінаті передбачає такі етапи:

1. Вихідні стічні води надходять в усереднювач, який призначений для усереднення складу стічних вод. В усереднювачі можуть бути змішані стоки молочних виробництв, що мають співвідношення жиру і білка менше 1, зі стічними водами молочних виробництв, співвідношення жиру і білка яких більше 5.
2. Стічна вода подається в нейтралізатор, в якому проводиться коригування рН стоку до оптимальних значень шляхом введення реагентів (кислоти або лугу в залежності від вихідної рН).
3. В воду додається розчин коагулянту (флокулянту). Після змішування цих середовищ здійснюється осадження, або флотація.
4. Видалення осаду з нейтралізатора і флотатора передбачається по осадовідвідних трубах у резервуар - накопичувач осаду. Звідти осад насосами направляється до осадощільнювача, де осад втрамбується, а його вологість знижується з 99% до 98-97%.

Залежно від реалізованих на підприємствах технологій і хімічного складу зливів комплекс очисних споруд стоків від молочних виробництв може бути розширений додатковими модулями.

Сучасна схема очищення стічних вод передбачає використання очищених стічних вод в технологічному процесі виробництва повністю (замкнутий цикл) або частково.

Як приклад, розглянемо технологічні схеми очищення стічних вод молочної промисловості з використанням коагуляційних або флокуляційних процесів.

Очищення стічних вод може проводитися з використанням двох ступенів (основна очищення і доочищення) за кількома варіантами в залежності від пропонованих вимог. Пропонуються різні варіанти технологічних схем очищення стоків з комбінуванням механічних, фізико- хімічних і біологічних способів очищення (рис. 1.3).

Використання схеми А найбільш доцільно в країнах з холодним кліматом. Цей комплекс очисних споруд займає мало місця, має низькі капітальні витрати, дуже простий в експлуатації [16, 24].

При впровадженні технологічної схеми Б можливо досягнення будь-яких нормованих показників очищення, при оптимальному співвідношенні капітальних і експлуатаційних витрат.

При використанні технологічної схеми В досягається висока ступінь очищення при мінімальних енерговитратах.

А.



Б



В



Рисунок 1.3 – Технологічні схеми очищення стічних вод молочної промисловості з використанням коагуляційних (флокуляційних) процесів.

На молокопереробних підприємствах фактично використовують ці три базові технологічні схеми очищення стічних вод з різними варіантами модифікацій [27].

Ефективність очищення стічних вод молокопереробних підприємств (%),

визначають за формулою 1.3 по кожному поллютанту [16]:

$$E_{\text{заг}} = [1 - (1 - 0,01E_1)(1 - 0,01E_2)(1 - 0,01E_3)(1 - 0,01E_4)(1 - 0,01E_5)] 100 \% \quad (1.3),$$

де E_1, E_2, E_3, E_4, E_5 - ефективність видалення забруднювальної речовини на кожній стадії очищення,%.

З метою вдосконалення технологічної схеми очищення стічних вод реально діючого молокопереробного підприємства, що передбачає заміна стадії флокуляції на коагуляційний метод, необхідно визначити оптимальні витрати коагулянтів та змоделювати варіанти змішування стоків різних систем.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДИК ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Загальна характеристика підприємства

«РОШЕН» – українська кондитерська корпорація, один з найбільших виробників кондитерських виробів в Україні та Східній Європі та входить до тридцятки найбільших виробників кондитерських виробів у світі. Штаб-квартира компанії знаходиться в Києві.

Продукція представлена в більш ніж 30 країнах світу, в тому числі: в Казахстані, країнах Кавказу, Середньої Азії, Європейському Союзі, Сполучених Штатах Америки, Молдові, Китаї, Ізраїлі, Латвії, Литві, Йорданії та Японії. Вибрана для аналізу компанія неодноразово проходила перевірку якості в різних країнах.

До складу корпорації входять українські фабрики (Київська, Кременчуцька, Бориспільська та три заводи у Вінниці), кондитерська фабрика у Клайпеді (Литва), Bonbonetti Choco Kft (Будапешт, Угорщина), а також Вінницький молокозавод, який постачає фабрики корпорації з натуральної якісної молочної сировини. У 2007 році на карті ROSHEN з'явився ще один об'єкт - логістичний центр в Яготині площею 60 000 м² і потужністю до 45 тис. тон готової продукції та сировини.

Комплекс оснащений сучасною системою управління складом, яка оптимізує логістичні процеси таким чином, що загальний час транспортування товару в центрі не перевищує однієї години, після чого продукція транспортується по всій Україні та за кордон.

Під власним «Солодким знаком якості» ROSHEN виробляє понад 350 видів високоякісних кондитерських виробів. Асортимент продукції корпорації включає шоколад і желе, карамель, ірис, батончики, печиво, вафлі, бісквіти, торти і торти. Деякі з них не мають аналогів на українському ринку. Всього обсяг виробництва досягає приблизно 300 тис. тон на рік. Кондитерська продукція ROSHEN виготовляється за новітніми технологіями. Робота сучасного високопродуктивного обладнання, суворе дотримання рецептури, використання

тільки високоякісної сировини і матеріалів є запорукою основних переваг продукції ROSHEN.

Бажаючи забезпечити високу якість продукції, компанія розробила та впровадила НАССР. Водночас Roshen почав:

- запровадження заводських інструкцій на основі стандарту ISO 22000: 2005 разом з інструкціями щодо інструкцій компанії та замовленням спеціальних обіцянок щодо безпеки процесу обробки, сировини і готової продукції, безпечної утилізації відходів та технологічних забруднень.
- розробка та впровадження документації внутрішнього аудиту.
- капітальні інвестиції в реконструкцію виробничих корпусів, забезпечення додатковим технологічним і лабораторним обладнанням для виробництва додаткового обладнання відповідно до екологічних, гігієнічних і санітарних вимог.

«Вінницький молочний завод «Рошен» (вул. Енергетична, 7, Вінниця 21022 Україна), розпочав свою виробничу діяльність в складі корпорації РОШЕН у червні 2014 року. При проектуванні та будівництві молокозаводу були враховані всі вимоги міжнародних стандартів в сфері якості та безпечності харчових продуктів, згідно з попереднім досвідом корпорації.

Завод комплексно обладнано найсучаснішим обладнанням від провідного світового виробника компанії «Tetra Pak» та керується і контролюється протягом всього виробничого процесу програмою керування виробництвом Tetra Plant Master. Всі інженерні ділянки є сучасними, екологічними обладнані передовими світовими агрегатами та технологіями постачання сировини, матеріалів, енергоресурсів та відведенням відходів.

Потужність підприємства дозволяє переробляти 600 тон молока щодобово для потреб корпорації та для відкритого продажу. Зараз розпочався 2-й етап модернізації, і найближчим часом можна буде переробляти до 1200тон молока на добу.

Сьогодні компанія виробляє наступну продукцію:

- Молоко сухе знежирене (Low Heat, Medium Heat)

- Молоко сухе (незбиране, швидкорозчинне, карамелізоване)
- Вершки сухі
- Масло солодковершкове 82,5 % жиру
- Масло кисловершкове 82,5% жиру
- Жир молочний зневоднений
- Молоко згущене

Потужність лінії дозволяє виробляти до 48т сухих молочних продуктів, до 30т вершкового масла, до 18т вершкового жиру і до 75т згущеного молока на добу. На підприємстві впроваджена система управління якістю та безпекою харчових продуктів відповідно до вимог міжнародних стандартів ISO 9001 та ISO 22000. У березні 2016 року Вінницький молочний завод «Рошен» успішно пройшов аудит і підвищив сертифікацію ISO 22000 до FSSC-22000. Продукція, що випускається, регулярно проходить сертифікацію на відповідність вимогам стандартів «Halal» і «Kosher». З моменту відкриття Вінницький молочний завод «Рошен» оцінюється як надійний постачальник молочної продукції для міжнародних компаній. Сьогодні продукція молокозаводу експортується більш ніж в 45 країн світу, в основному в країни Європи, Азії, Америки, Океанії та Африки[31].



Рисунок 2.1 – Виробничі потужності водопідготовки та водовідведення

Всі виробничі підприємства кондитерського концерну ROSHEN сертифіковані на відповідність вимогам міжнародних стандартів якості та безпеки харчових продуктів. На підприємствах корпорації ROSHEN діє система

управління якістю відповідно до вимог стандарту ISO 9001:2008 та система управління безпечністю харчових продуктів відповідно до вимог стандарту ISO 22000:2005, що підтверджується сертифікатами відповідності на кожному підприємстві, заводів корпорації. Усі кондитерські фабрики корпорації ROSHEN оснащені моніторинговим обладнанням для контролю якості продукції, сировини та відповідності розсіюваних відходів та відповідних випробувань.

2.2 Характеристика матеріалів для очищення стічних вод

В роботі запропоновано використовувати коагулянти замість флокулянтів для видалення жирових речовин. В якості коагулянтів в роботі запропоновано дослідити ефективність використання розчинів сульфату алюмінію (СА) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, хлорид алюмінію (ХА) - AlCl_3 і хлорид заліза (ХЗ) - $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Сульфат алюмінію добре розчинний у воді. Для приготування робочої рідини високої концентрації (до 40%) коагулянт розчиняють у великій кількості води. Для прямого коагуляційного осадження доведіть воду до бажаної концентрації (приблизно 10%). Основні властивості сульфату алюмінію наведені у таблиці 2.1 [32].

Хлорид алюмінію (ТУ 6-00-05795731-250-96) - коагулянт нового покоління, який використовується для очищення промислових стічних вод. Алюміній хлорид — це водний розчин солі алюмінію із загальною формулою $\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}$. Випускається як водного розчину (Марка А) і у вигляді твердого продукту (Марка Б) [33]. Водний розчин має вигляд прозорої безбарвної рідини (допускається сірий або білий колір, допускається наявність осаду). Твердий продукт має вигляд білих або жовтих пластівців, пластівців і гранул неправильної форми і розміру.

Хлорид заліза (ХЗ): За зовнішнім виглядом це тверда, гігроскопічна речовина жовтого, або ж бурого кольору. За зовнішнім виглядом водний розчин концентрацією до 40% представляє прозору безбарвну рідину (допускаються сірий або жовтуватий відтінок).

Таблиця 2.1– Характеристика коагулянту сульфату алюмінію (за ГОСТ 12966-85)

Найменування показників	Нормативні показники	Результати аналізу
Зовнішній вигляд	Пластинки, брикети, куски різного розміру масою не більше ніж 10кг, білого кольору	
Мас. доля оксиду Al	Не більше 15	$15,3 \pm 0,4$
Мас. доля нерозчинного у воді залишку, %	Не більше 0,7	$0,6 \pm 0,06$
Мас. доля Fe в перерахунку на оксид заліза (III), %	Не більше 0,3	$0,06 \pm 0,03$
Мас. доля вільної H_2SO_4 , %	Відсутня, або ж сліди	-
Мас. доля Al в перерахунку на оксид Al (III), %	Не більше 0,003	0,001

Основні характеристики хлориду алюмінію, що використовується як коагулянт, наведені в таблиці. 2.2 [33].

Таблиця 2.2 –Характеристика хлориду алюмінію (за ТУ 60005795731- 250-96).

Найменування показників	Нормативні показники	
	Марка А	Марка Б
Мас. доля основної речовини в перерахунку на Al_2O_3 , %, не менше	18,0	30,0
Мас. доля хлоридів в перерахунку на Cl, %, не більше	15,0	25,0
Атомне відношення хлору до алюмінію (Cl / Al), хлорне число не більше	1,5	1,5
Мас. доля заліза, %, не більше	0,15	0,20
Питома маса г / cm^3 , не менше	1,3	Не нормується
Водневий показник (рН) водного розчину с масовою долею основної речовини 3 %	$4,5 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,5$

Основні показники хлориду заліза (ХЗ) наведені у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 –Характеристика хлориду заліза (за ГОСТ 4147-74)

Найменування показників	Норма	
	Чистий для аналізу	Чистий
1	2	3
Мас. доля нерозчинних у воді речовин, %, не менше	0,01	0,05
Мас. доля нітратів (NO ₃), %, не більше	0,010	0,03
Мас. доля фосфатів (PO ₄), %, не більше	0,005	0,03
Мас. доля заліза (Fe ²⁺), %, не більше	0,002	0,005
Мас. доля міді (Cu), %, не більше	0,003	0,01
рН розчину препарату з масовою долею 5 %	1,5-2,5	Не нормується
Зовнішній вигляд:	М'яка кристалічна маса або шматки жовто - бурого кольору розчинна у воді, спирті і ефірі, гігроскопічна.	

Для проведення *адсорбційного методу очищення* стоків від водорозчинних органічних поллютантів на підприємстві використовують промислове *активоване вугілля (АВ)* марки БАУ-А (Хімпром, Україна), синтезоване із деревини берези, а також суміш активованого вугілля і цеоліту(1:1), з метою здешевлення адсорбенту (АВЦ).

Нами запропоновано використовувати сумішевий сорбент (АВКр), попередньо використаний на стадії приготування цукрового сиропу, і регенерований хімічним способом [35].

Регенерацію здійснювали для відпрацьованої суміші сорбентів, що складається із активованого вугілля (БАУ-А) і кізельгуру (марки Бекогур 200) у співвідношенні 1 : 3(мас.ч). Попередньо ці два сорбенти були використані для освітлення цукрових сиропів на промисловому молочному виробництві при приготуванні згущеного молока. Освітлення сиропів проводять на підприємстві

шляхом пропускання сиропу через чотири фільтри, виготовлені з нетканних матеріалів, на які нанесено послідовно 2 адсорбенти: 1і3 шар – активоване вугілля, а на 2,4 шарі розташований кізельгур [30,34]. По завершенні кожного циклу сорбенти замінюють на свіжі, а утворену суміш з 4 шарів складають не промислового майданчику до утилізації.

Регенерацію суміші сорбентів здійснювали за такими послідовними стадіями:

1. Промивання в гідродинамічному режимі при масовому співвідношенні (суміш) : $H_2O = 1 : 4$, температурі процесу $40^{\circ}C$ протягом 60 хв.
2. Кип'ятіння в 0,5 % розчині NaOH або KOH протягом 60 хв і 4 % розчині HCl 60 хв а потім фільтрування, промивання дистильованою водою; температура процесу $40^{\circ}C$;
3. Додаткове промивання дистильованою водою до $pH = 7$ і висушування [30].

В таблиці 2.4 представлено технічні характеристики описаних сорбентів.

Таблиця 2.4 – Технічні характеристики сорбентів

Показник	AB	ABЦ	ABКр
Адсорбційна активність по йоду, %, не менш	55	60	60
Сумарний об'єм пор по воді, cm^3 / g , не менше	0,16	0,2	0,16
Насипна щільність, g/dm^3 , не більше	240	220	240
Фракційний склад: >3,6 мм, %, не більше	2,5	2.0	2.0
3,6 – 1,0 мм, %, не менше	95,5	96	96
<1,0 мм, %, не більше	2,0	2,0	2.0
Масова частка золи, %, не більше	6,0	5	5
Маса води, %, не більше	10,0	6	10

Характеристики пористої структури цих видів сорбентів визначали за допомогою стандартної методики ізотермічної адсорбції/десорбції азоту за температури кипіння ($T = 77 K$) при допомозі автоматизованого аналізатора

Quantachrome Autosorb Nova 2200e. Зразки усіх матеріалів перед вимірюваннями попередньо дегазували у вакуумі при 453 К впродовж 20 годин [41,44]. Як видно, сумарний об'єм пор для всіх трьох марок значно вище за нормовані значення, а пористість АВКр вища за пористість АВ марки БАУ-А. Загальний об'єм доступних для рідини пор визначали за допомогою довготривалого вимочування у рідині, яка добре змочує поверхню активованого вугілля – гептані, а частку гідрофільних пор визначали за кількістю поглинутої при вимочуванні води [40].

Характеристики пористої структури АВ, зокрема відкритих пор, які забезпечують ефективну адсорбцію забруднень з водного середовища, можна визначити за допомогою простих і надійних методів. Найбільш поширеним з них є метод адсорбції/десорбції азоту. На першому етапі такого дослідження отримують ізотерми адсорбції/десорбції, які для досліджуваних видів АВ представлені на рис. 2.2. За формою кривих усі ізотерми можна в певному наближенні віднести до II типу згідно з класифікацією [41], що є характерним для адсорбентів з щілиноподібними порами.

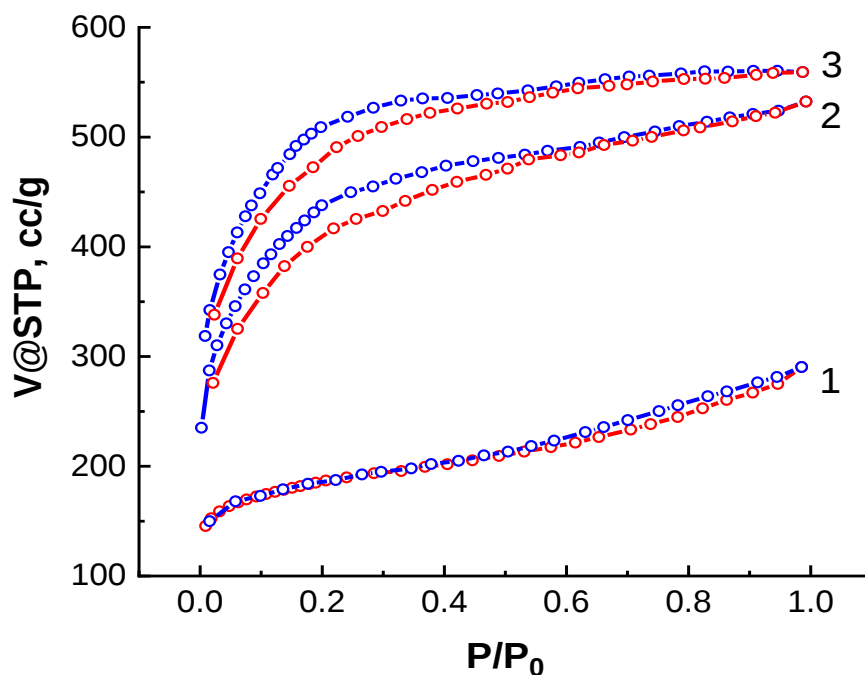


Рисунок 2.2– Ізотерми адсорбції/десорбції азоту в сорбентах:

АВ (1), АВЦ (2) і АВКр (3);

червоні криві відповідають адсорбції, сині криві – десорбції азоту

Ця поведінка ізотерм, відома як гістерезис низького тиску, може бути зумовлена такими факторами [44]:

1. Необоротне утримання молекул газу в порах, розміри яких близькі до розмірів самих молекул;
2. Необоротна хімічна взаємодія між адсорбатом і адсорбентом;
3. Набухання просторової структури високомолекулярного каркасу адсорбенту.

У випадку АВЦ і АВКр найімовірнішою причиною може бути перша.

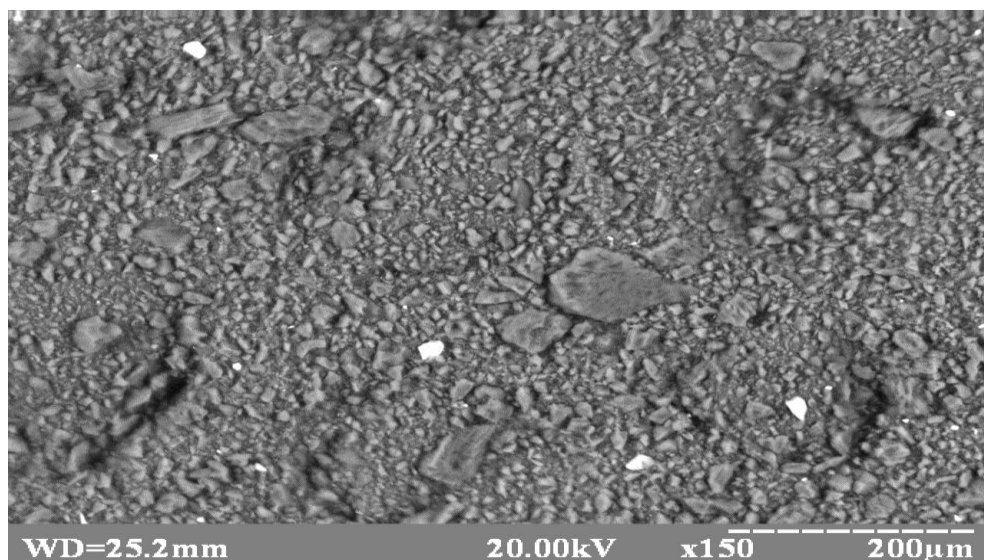
Мікроскопічне дослідження сорбентів. Фотографування АВЦ і АВКр здійснювали за допомогою растрового електронного мікроскопа з камерою низького вакууму та системою енергодисперсійного мікроаналізу РЕММА-102-02. Цей мікроскоп призначений для безпосереднього вивчення рельєфу поверхні різних матеріалів у твердому стані та визначення їх елементного складу за допомогою рентгенівського мікроаналізу, що базується на енергіях квантів характеристичного рентгенівського випромінювання в умовах низького та високого вакууму. Розміри частинок оцінюються за допомогою композиційного зображення, отриманого в режимі зворотно-розсіяних електронів. Такий режим дозволяє отримувати зображення з фазовим контрастом, де кожна фаза зразка має яскравість, що пропорційна її середньому атомному номеру.

При розгляді АВЦ маємо певний перелік вибраних параметрів. Ці параметри стандартизовані різними організаціями по всьому світу, такими як Американське товариство випробувань і матеріалів (ASTM), Американська асоціація водопровідних заводів (AWWA), Кодекс харчових продуктів і медикаментів (FDA) у США, Японські промислові стандарти (JIS) в Японії та Європейська рада федерації виробників хімікатів (CEFIC) в Європі [41]. На основі цих параметрів сорбенти можна охарактеризувати за фізичними та активними властивостями, що є важливими факторами в специфікації промислового вугілля.

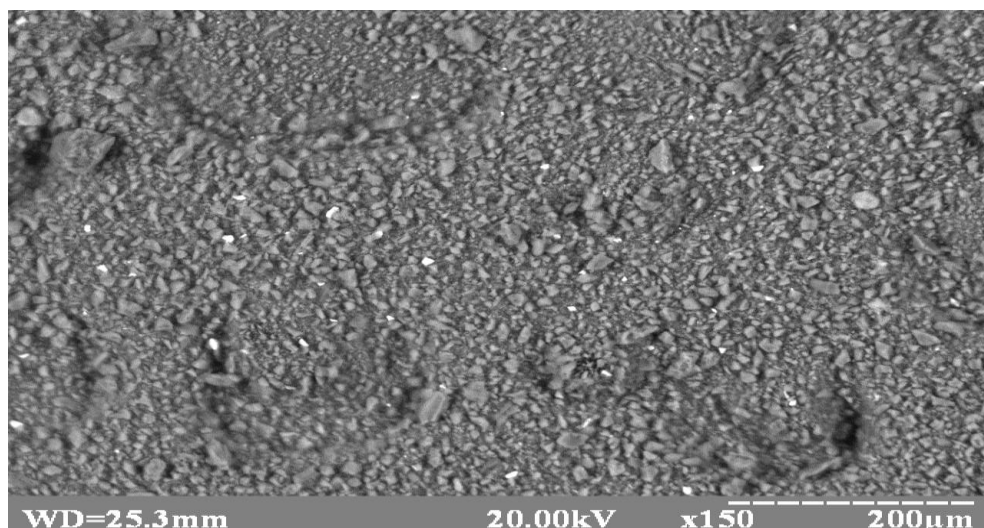
Враховуючи те, що можливо ми будемо порівнювати адсорбційні властивості АВ з різним розміром частинок, то результати можуть бути

некоректними. Це зумовлено тим, що адсорбція частинками сорбентів великих розмірів протікає повільніше і є меншою, ніж частинками малих розмірів [41–44]. Отже, виникає потреба в тому, що досліджувані види сумішевих сорбентів звести до однакових умов.

Як бачимо, два сорбенти є візуально є достатньо дрібнодисперсним. Технічні параметри, які вказано у супровідній документації до цих видів сумішей, що містять активоване вугілля, вказують середній розмір частинок для обох цих сорбційних матеріалів у 30 мкм.



a)



б)

Рисунок 2.3 – СЕМ зображення частинок сорбентів АВЦ (а) і АВКр (б)

Проте з наведених на рис. 2.3, СЕМ зображень цих видів сорбентів видно, що АВКр є більш монодисперсним, а у АВЦ є вкраплення більших за розміром частинок. Рисунок б) показує, що сорбент на більш, ніж 95% складається із частинок розміром 1 – 3,6 мм. Отже, порівнювати адсорбційні властивості сумішевих сорбентів можна лише при певному подрібненні частинок активованого вугілля марки БАУ-А.

2.3. Методи дослідження ефективності коагуляції

Метод седиментації. Кінетику седиментації дисперсних систем вивчали по накопиченню маси осаду на торсійних вагах [35] типу ВТ-500.

В хімічний стакан об'ємом 500 см³ поміщали досліджувану дисперсних систем. Безпосередньо перед проведенням експериментів розрахунковий обсяг розчинів коагулянтів (флокулянтів) вводили в досліджувані зразки. Після перемішування вмісту склянки десятикратним повільним переміщенням в вертикальному напрямку дискової мішалки на торсіонних вагах фіксували зміну маси осаду. Час між вимірами становив 30с. Глибина занурення чашечки в суспензії складала 0,08 м. Досвід вважали закінченим при збігу двох вимірювань з інтервалом між ними 15хв і більше.

Останнє значення маси осаду $Q(t)$, який випав на час t , брали в якості $Q_{\max}$ (де $Q(t)$ і $Q_{\max}$ - відповідно поточний і максимально досягнуті в конкретному експерименті значення ваги осадів на чашечці торсіонних ваг, t - час експозиції). Обробку експериментальних даних проводили графічним способом. За результатами досвіду будували криву осадження в координатах $Q(t)/Q_{\max}-t$ (хв). За кривої осадження можна визначити вагу частинок даного розміру, які осіли на момент часу t_i .

Метод освітлення. Для визначення максимальної ефективності коагулянтів і флокулянтів був застосований метод освітлення, що полягає в спостереженні за просуванням кордону розділу частинок дисперсної фази з використанням стандартних мірних циліндрів на 100мл.

Суть методу: при додаванні в колоїдну систему різної кількості коагулянту відбувається осідання зважених часток і утворюється межа між суспензією і освітленою водою. Рух цієї межі в часі і буде визначати флокуляційний ефект. Вплив різних коагулянтів і їх концентрації було оцінено з зіставлення кривих освітлення для однієї і тієї ж дисперсної системи.

На підставі отриманих даних будуємо криві освітлення в координатах часу осадження (τ) від висоти освітленої частини мірного циліндра (%) [33].

Метод фотоелектроколориметрії. Дослідження ефективності добавок, що вводяться, проводили за методикою, описаною в роботі [36, 37], в наступний спосіб: в циліндри об'ємом 250 см³ вміщували дисперсну систему для досліджування, куди безпосередньо перед проведенням експериментів вводили розрахунковий обсяг розчинів коагулянтів (або флокулянтів). Після перемішування вмісту циліндра десятикратним повільним переміщенням в вертикальному напрямку дискової мішалки дисперсія відстоювалася протягом 30 хв, після чого верхній найпрозоріший шар дисперсії відбирали і визначали його оптичну щільність на концентраційному спектрофотокалориметрі UNICO 1200 з 10-міліметровими оптичними квадратними кюветами при довжині хвилі падаючого світла 540нм. Як розчин порівняння використовували дистильовану воду. Прилад має цифровий дисплей для виведення пропускання/поглинання в діапазоні 325-1000 нм. Фотометричний результат зміни відображається на цифровому екрані приладу, зона поширення довжини хвилі - від 325 до 1000нм. Похибка методу вимірювання оптичної щільності розчинів склала 0,1% [36].

Ефективність очищення дисперсних систем визначали за методиками визначення жирів [33,36].

Визначення жирових речовин методом екстрагування. Для проведення аналізу випарювали 100мл проби стічної води у випарних чашках, саму пробу відбирали колбою на 100мл. Після випарювання зі стінок чашок збирали сухий осад на середину скальпелем, зволожували 2мл Ba(OH)₂ (гідроксид барію) і знову висушували при 105⁰С до сухого залишку. Цей сухий залишок переносили в паперовий патрон апарату Сокслета, поміщали патрон в апарат і екстрагували

жири киплячим етером 3-4 год. Колбу апарату попередньо зважували. Потім випарювали розчинник (етер) насухо, колбу з жиром висушували до постійної ваги при 105°C, і по різниці за вагою визначали кількість жирових речовин:

$$x = \frac{(a - b) \cdot 1000}{V}, \quad (2.1)$$

де x - вміст жирів у взятій пробі, мг/л;

a - вага колби після екстрагування, г;

b - вага колби до екстрагування, г;

V - обсяг взятої проби води, мл;

1000 - коефіцієнт переведення вагових одиниць.

2.4. Методи визначення ефективності сорбційного методу очищення

Дослідження адсорбції барвника метиленовим синім (рис. 2.4) було проведено для визначення сорбційної ємності сорбентів за спектрофотометричними методиками, описаними у [31] з використанням спектрофотометра СФ-46 з вбудованим мікропроцесором, межі абсолютної похибки при вимірюванні коефіцієнтів пропускання в спектральному діапазоні 400–750 нм становлять не більше 0,5 %. Для вимірювань використано кювети з довжиною оптичного ходу 10 мм.



Рисунок 2.4 – Зовнішній вигляд і формула метиленового синього

Відносну сорбційну ємність визначали, попередньо визначивши за 100% сорбційну ефективність активованого вугілля (АВ марки БАУ-А). Результати досліджень представлені у Таблиці 2.5.

Таблиця 2.5. Сорбційна ємність сорбентів за метиленовим синім

Номер зразка	Назва сорбенту	$A_{\max}$, мг/г	Питома сорбційна ємність, %
1	Сумішевий сорбент Активоване вугілля: цеоліт	235,2	83,9
2	Активоване вугілля	280,2	100,0
3	Сумішевий сорбент відпрацьований Активоване вугілля: Кісельгур	85,5	30,5
4	Сумішевий сорбент відпрацьований і регенерований Активоване вугілля: Кісельгур	228,7	81,6

Як свідчать результати досліджень, використання суміші сорбентів (варіант1), менш ефективне за чисте активоване вугілля, але при врахуванні економічного фактору, прийнятне використання такої суміші для очищення стічних вод. При використанні регенераційної суміші АВКр (зразок 4) можна досягти майже повної початкової сорбційної ємності що до органічних поллютантів, з врахуванням того, що ми фактично регенеруємо відходи, використання таких сорбентів є досить перспективним для водоочищення[30].

Методика визначення білків. Ефективність очищення ДС від білкових забруднень контролювалася за методикою, викладеною в нормативному технологічному документі [38] методом К'ельдаля і Лоурі.

Визначення загального азоту проводили методом Кельдаля. Для цього 100 мл проби стічної води випарюють з концентрованою сірчаною кислотою, в процесі випаровування органічні речовини розкладаються, окислюються до вуглекислого газу, вуглецю і води. Одночасно азот перетворюється на аміак, в результаті чого в результаті взаємодії з сірчаною кислотою утворюються

сульфатні солі амонію. Після процесу випаровування сіль амонію розкладається під впливом лугу, в результаті чого аміак поглинається борною кислотою. Тетраборат амонію досліджують розчином соляної кислоти і визначають кількість азоту в пробі.

Біуретовий метод [40] заснований на вимірюванні інтенсивності забарвлення розчину, в якому відбувається кольорова реакція на білки із залишками тирозину і цистеїну білкової молекули з утворенням синього комплексного з'єднання синього кольору (рис. 2.2). Ця методика дозволяє ідентифікувати білки в розведених розчинах з найвищим рівнем точності.

\методом

За методикою цього методу відбирають 2 мл досліджуваного білкового зразка, вносять в пробірку і туди ж додають 1 мл реактиву В. Вміст пробірки перемішують і залишають при кімнатній температурі на 10 хв. Потім в пробірку додають 0,1мл реактиву Фоліна і через 30 хв жовте забарвлення рідини переходить в синє. Інтенсивність забарвлення визначають на фотоелектроколориметри СФ-46 при червоному світлофільтрі (754 нм).

Концентрацію білків визначають за допомогою стандартного графіка. Для його створення готують зразковий розчин, що містить відому кількість білка (в даному випадку - альбумін). У вісім градуйованих пробірок додають стандартний розчин білка в таких кількостях: 0,01; 0,02; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30 мг відповідно. Об'єм розчину в кожній пробірці доводять до 2 мл водою, після чого додають по 1 мл реактиву В. Через 10 хвилин до пробірок вводять по 0,1 мл реактиву Фоліна, а через 30 хвилин проводять дослідження за допомогою червоного світлофільтра. На основі отриманих значень оптичної щільності стандартних розчинів білка складають калібрувальний графік, за яким у подальшому визначають кількісний вміст білка в досліджуваних зразках.

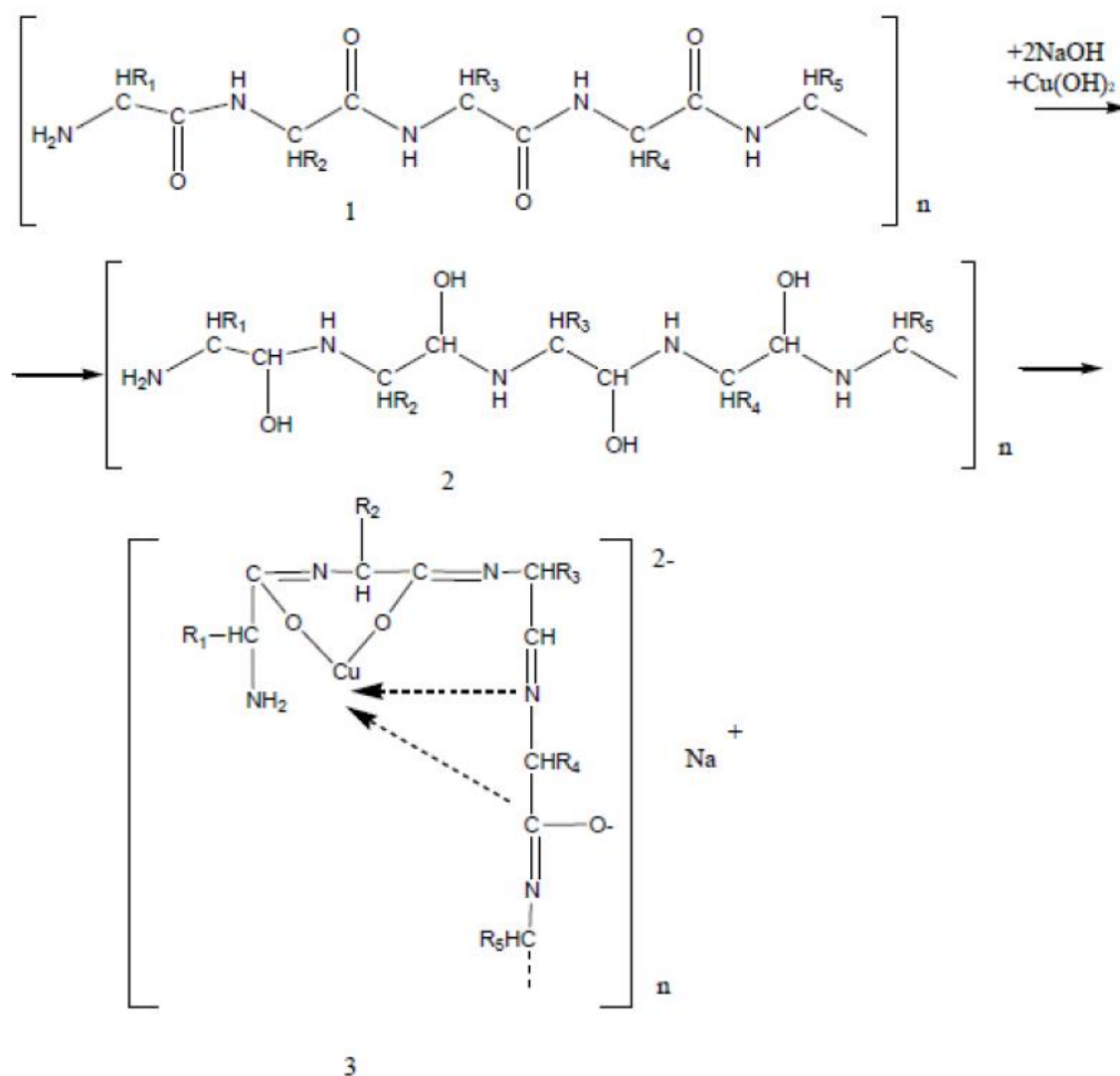


Рисунок 2.5 –Хімічне перетворення білків з біуретовим реактивом

Реактив В є сумішшю реактивів А (2% розчин Na_2CO_3 в 0,1 н. NaOH) та Б (0,5% розчин $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1% розчині $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) у співвідношенні 50:1.

Методика визначення концентрації α -гідроксіпропіонової кислоти.

Потенціометричне визначення рН є найточнішим і широко використовуваним методом. Для визначення концентрації іонів Гідрогену в розчинах використовують спеціальні прилади: потенціометри (рН-метри). У лабораторіях застосовують рН-метри рН-340, рН-262, ЗВ-74, рН-150 тощо [40].

Датчиком рН розчину (індикаторним електродом) є скляний електрод, електрорушійна сила (ЕРС) якого залежить від концентрації іонів Гідрогену в розчині. Скляний електрод належить до іоноселективних електродів

мембранного типу, активна частина яких виготовлена із спеціального електродного скла.

Надзвичайно висока селективність скляних електродів до іонів водню зумовлена хімічною природою скла, яке є сплавом силікатів лужних та лужноземельних металів. Відомо, що солі слабкої силікатної кислоти в водному розчині підлягають гідролізу. Цей процес відбувається на межі поділу фаз скло-розчин, де іони лужних металів обмінюються на іони водню з розчину. На поверхні скла утворюється шар гелю (желеподібної маси) силікатної кислоти товщиною від 1 до 100 нм, в якому відбувається іонообмінна реакція з розчином. Під час цієї реакції іони водню з розчину проникають у поверхневий шар і витісняють катіони натрію або літію, що містяться в склі. Таким чином, на межі поділу фаз скло-розчин відбуваються реакції, які визначають потенціал скляного електрода відносно розчину[35].

Всередині скляного електрода розташований контактний електрод, який складається зі срібного дроту, покритого тонким шаром хлориду срібла, і зануреного в стандартний 0,1 н розчин хлоридної кислоти. Різниця потенціалів, що виникає на скляній мембрані, залежить від різниці концентрацій іонів водню в стандартному та досліджуваному розчинах. Потенціал скляного електрода порівнюється потенціометрично з потенціалом стандартного хлорсрібного електрода, насиченого для використання в якості електрода порівняння. Калібрування скляного електрода та рН-метра в цілому здійснюється за допомогою буферних розчинів. Ці розчини готуються з реактивів класу «чисті для аналізу», які постачаються у вигляді фіксаналів, розрахованих на приготування 1000 мл буферного розчину для кожного реактиву. Для проведення аналізу використовувався іономір И160–М з похибкою вимірювання не більше 5 мВ/0,05 рН.

Використання цього методу є доцільним для визначення концентрації гідрокіспропіонової кислоти в розчині через точність результатів, оскільки визначення відбувалось через дисоціацію по гідроксид-іону H^+ . Результати значення рН у перерахунку на концентрацію C [г/дм³] визначають за формулою:

$$C = 10^{-pH} \quad (2.2)$$

Нижче наведені приклади визначення нульової концентрації стоку А системи 1 C_0 , г/дм³:

$$pH_0 = 5,875$$

$$C_0 = 10^{-5,875} = 1,3340 \cdot 10^{-6} \text{ г/дм}^3$$

і концентрації C_i після процесу коагуляції стоку А системи 1, г/дм³:

$$pH_i = 6,278$$

$$C_i = 10^{-6,278} = 0,5740 \cdot 10^{-6} \text{ г/дм}^3.$$

У лабораторних зразках стічної води досліджувалися такі показники як **жорсткість (тимчасова, постійна, загальна), лужність та вміст амонійного азоту.**

Визначення жорсткості проводять комплексометричним методом за допомогою трилону Б - двозаміщеної натрієвої солі етилендіамінотетраоцтової кислоти. Метод комплексометрії заснований на здатності трилону Б утворювати з катіонами деяких металів комплексні сполуки і таким чином виводити їх з іонного стану[35].

Як індикатор для визначення у воді іонів кальцію та магнію використовують еріохром чорний Т; за наявності у воді іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} в присутності цього індикатору розчин набуває винно-червоний колір, а у відсутності катіонів жорсткості – синьо-зелений [33].

Визначення загальної жорсткості. У конічну колбу на 250 см³ відмірюють 50 (або 100 см³) води, у відповідності від очікуваної жорсткості. Потім додають 5 см³ буферного аміачного розчину, 7-8 крапель еріохрому чорного Т і титрують 0,05 моль/дм³ розчином трилону Б при інтенсивному перемішуванні до зміни забарвлення рідини від винно-червоної до синьо-зеленої.

Жорсткість води розраховують за формулою:

$$Ж_0 = \frac{V \cdot K \cdot 1000}{a} \quad (2.3)$$

де V - кількість трилону Б, що витрачено на титрування, см³;

K – коефіцієнт нормальності трилону Б (0,05);

а - обсяг стічної води, взятої на аналіз, см³ (50 чи 100).

Визначення постійної жорсткості. У плоскодонну колбу на 750 см³ вимірюють 500 см³ води. Колбу з водою зважують, приєднують до зворотного холодильника, ставлять на електричну плитку та кип'ятять протягом 1 години. По закінченні кип'ятіння колбу з стічною водою охолоджують, доводять до вихідної маси дистильованою водою та фільтрують. У фільтраті визначають постійну жорсткість титрування трилоном Б тим самим методом, як і загальну жорсткість [33]. Розрахунок постійної жорсткості ($J_{\text{п}}$) проводять за формулою 2.3[40].

Визначення тимчасової жорсткості. Тимчасову жорсткість визначають по різниці між загальною та постійною:

$$J_{\text{в}} = J_0 - J_{\text{п}} \quad (2.4)$$

Визначення лужності. Метод заснований на титруванні води соляною кислотою з індикаторами метиловим помаранчевим та фенолфталеїном. При титруванні з метиловим помаранчевим відбувається перехід жовтого забарвлення розчину в помаранчеву при повному зв'язуванні іонів OH^- , CO_3^{2+} , HCO_3^- а при титруванні з фенолфталеїном зникнення забарвлення розчину відбувається при зв'язуванні тільки гідроксид, і гідроксикарбонат-іонів.

Щоб визначити, якими іонами обумовлена лужність води, титрування спочатку проводять з фенолфталеїном до повного знебарвлення розчину, а потім титрування продовжують соляною кислотою з метиловим помаранчевим до відповідного забарвлення. При лужності по фенолфталеїну, що дорівнює нулю, лужність води обумовлюється тільки іонами HCO_3^- .

У конічну колбу на 250 см³ відмірюють 100 см³ води, додають 3-5 крапель фенолфталеїну та титрують розчином соляної кислоти концентрацією 0,1 моль/дм³ до зникнення рожевого забарвлення. Потім в цю ж саму колбу вносять 3-5 крапель метилового помаранчевого і продовжують титрування соляною кислотою до переходу жовтого забарвлення розчину в помаранчевий [39].

Загальну лужність води розраховують за формулою:

$$Ш_0 = \frac{V \cdot 1000}{V_1 \cdot 100} \quad (2.5)$$

де V – об'єм 0,1 моль/дм³ розчину соляної кислоти, що витрачено на

титрування з метилоранжем, см^3 ;

V_1 – об'єм стічної (модельної) води, взятий на титрування, см^3 .

Визначення іонів амонію. Фотоколориметричний метод ґрунтується на взаємодії іонів амонію з тетраїодомеркуратом калію у лужному середовищі (реактив Неслера $\text{K}_2\text{HgI}_4 + \text{KOH}$) з утворенням нерозчинної у воді йодистої солі основи Міллона $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ коричневого кольору, яка переходить у колоїдний стан при малому вмісті іонів амонію, та вимірюванні світлопоглинання при $\lambda = 425\text{нм}$ у кюветах товщиною шару 1 см [36].

Для виконання вимірювань готують наступні розчини:

- бідистиллят для аналізу: двічі перегнану воду пропускають через колонку з катіонітом КУ-2 або СБС. Повторно переганяють дистильовану воду після попереднього підкислення сірчаною кислотою та додаванням розчину KMnO_4 до чітко малинового забарвлення. Отриману воду додатково перевіряють на присутність NH_3 реактивом Неслера і використовують для приготування реактивів та розведення проб;
- основний стандартний амонійний розчин $\text{NH}_4^+\text{C} = 1 \text{ г/л}$;
- реактив Неслера: використовують промисловий реактив – за ТУ 6- 09- 2089 [38];
- калій-натрій виннокислий (сегнетова сіль): 50 г калію-натрію виннокислого 4-водного розчиняють у бідистильованій воді, доводять до 100 см^3 і додають 0,2-0,5 см^3 реактиву Неслера.

Побудова градувального графіка. Готують робочий стандартний розчин NH_4^+ концентрацією 10 мг/л з фіксааналу. Піпеткою відбирають 1 мл основного стандартного розчину вносять в мірну колбу на 100 мл і доводять до мітки дистильованою водою.

У мірні колби на 50 мл вносять відповідно 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 мл робочого стандартного розчину та доводять до мітки дистильованою водою. Концентрація одержаних стандартних робочих розчинів буде становити 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 мг/л NH_4^+ відповідно. В пробірки відбирають по 10 мл

кожного стандартного робочого розчину, додають по 0,5 мл розчину сегнетової солі і 1 мл реактиву Неслера. Через 3 хв. вимірюють оптичну густину розчинів на ФЕК з синім світлофільтром ($\lambda = 400-430$ нм).

Градуювальний графік (рис.2.4) побудований у координатах: на осі абсцис концентрація іонів амонію(мг/л), на осі ординат – оптична густина.

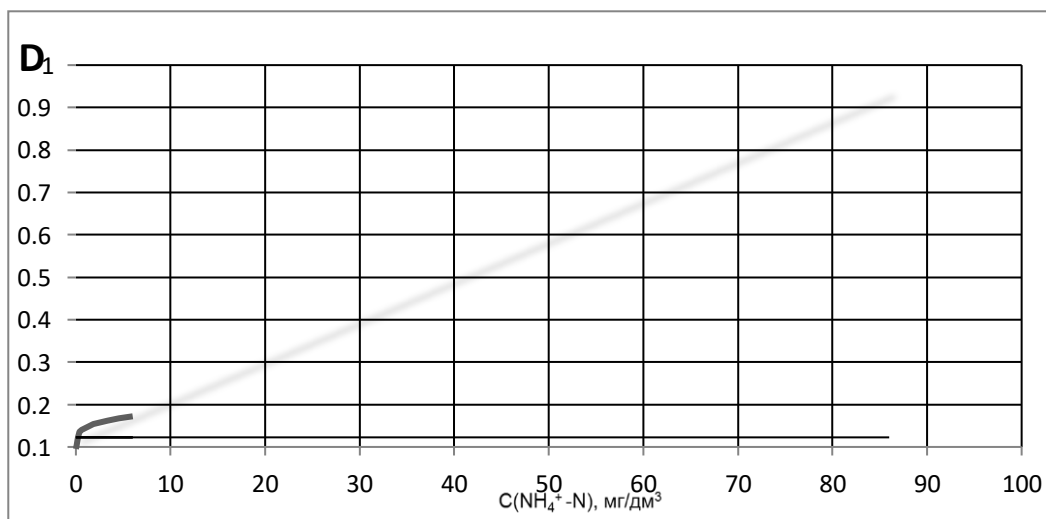


Рисунок 2.6 – Градувальний графік залежності концентрації іонів амонію від оптичної густини

Виконання вимірювань. В 3 пробірки відбирають по 10 мл досліджуваної води, додають по 0,5 мл розчину сегнетової солі і 1 мл реактиву Неслера (рис.2.5). Через 3 хвилини вимірюють оптичну густину розчинів на ФЕК з синім світлофільтром.

За калібрувальним графіком знаходять концентрацію іонів амонію(мг/л) .



Рисунок 2.7 – Зовнішній вигляд аналізованих проб

Вміст іонів амонію (С) в мг/л обчислюють за формулою:

$$C = C_{\text{гр}} \cdot 1000/V \quad (2.6)$$

де $C_{\text{гр}}$ – вміст іонів амонію, визначений за градувальним графіком,

V – об'єм проби, взятої для аналізу, мл.

З ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРОБНОГО ПІДПРИЄМСТВА

3.1 Дослідження ефективності осадження органічних забрудників методом коагуляції

На основі даних реально діючого підприємства з метою заміни флокуляційного методу очищення стічних вод на коагуляційний та вибору найбільш ефективного коагулянту, було складено матрицю, де визначено вміст політантів в неочищених стічних водах (таблиця 3.1) та кількість коагулянтів, рекомендованих для дозування технологічними картами підприємства.

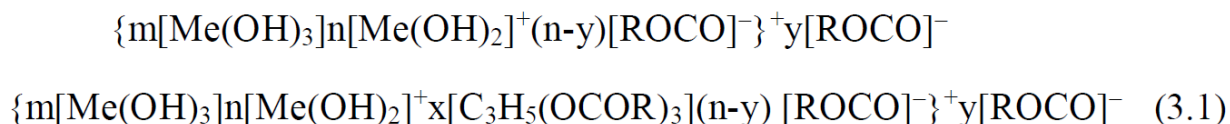
Таблиця 3.1 – Вміст політантів у стічних водах підприємства

Вироб- ництво	Вміст , мг/л		Кж/б	Вміст молочної кислоти, мг/л	рН
	жир	білки			
Схема 1 – виробництво кисломолочного сиру					
<i>Св А</i>	374	145	2,579	0,0013	5,87
<i>Св Б</i>	451	274	1,645	0,0047	5,32
<i>Св В</i>	440	269	1,635	0,0035	5,45
Схема 2- виробництво вершкового масла					
<i>Св А</i>	254	118	2,153	0,0008	6,12
<i>Св Б</i>	374	155	2,413	0,0006	6,22
<i>Св В</i>	311	147	2,115	0,0007	6,18

Процеси коагуляції, що відбуваються в дисперсних системах з білково-ліпідними домішками, ефективні в разі використання коагулянтів на основі солей алюмінію і заліза [35]. При вивченні процесів коагуляції хімічними методами аналізу спостерігали одну і ту ж закономірність впливу кожного з взятих коагулянтів на процес. Так, з даних методів дослідження випливає, що найбільш ефективно процес порушення агрегативної і кінетичної стійкості відбувається в зразках дисперсних систем з великим кількісним вмістом жирової та білкової

дисперсної фази.

На думку авторів [34], внаслідок гідролізу коагулянт в результаті реакції аніонного обміну з жировими забрудненнями дисперсних систем утворює комплекси типу



Проводились лабораторні дослідження з метою визначення оптимальних концентрацій коагулянту. Критерієм визначення такого показника обрали ступінь освітлення розчинів після відстоювання 30 хвилин. Результати досліджень представлені у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Визначення оптимальних витрат коагулянтів

Формула і кон- центрація коагулянтів	Дисперсна система А, % мас.	Дисперсна система Б, % мас.	Дисперсна система В, % мас.
Схема 1			
FeCl ₃ (5 %)	0,02	0,04	0,03
AlCl ₃ (2,5 %)	0,03	0,06	0,045
Al ₂ (SO ₄) ₃ (5 %)	0,0275	0,05	0,04
Схема 2			
FeCl ₃ (5 %)	0,0125	0,03	0,025
AlCl ₃ (2,5 %)	0,02	0,04	0,03
Al ₂ (SO ₄) ₃ (5 %)	0,0175	0,045	0,035

Згідно отриманих результатів варто відмітити, що більш ефективним за ступенем очищення і за витратою реагенту був коагулянт (ХЗ) для обох схем в порівнянні з розчинами солей алюмінію. Також експериментально підтверджено, що існує лінійна залежність між кількістю дозованого коагулянта і величиною Кж/б - співвідношенням жирів і білків вихідного розчину, що підлягає очищенню (рис. 3.1) [34].

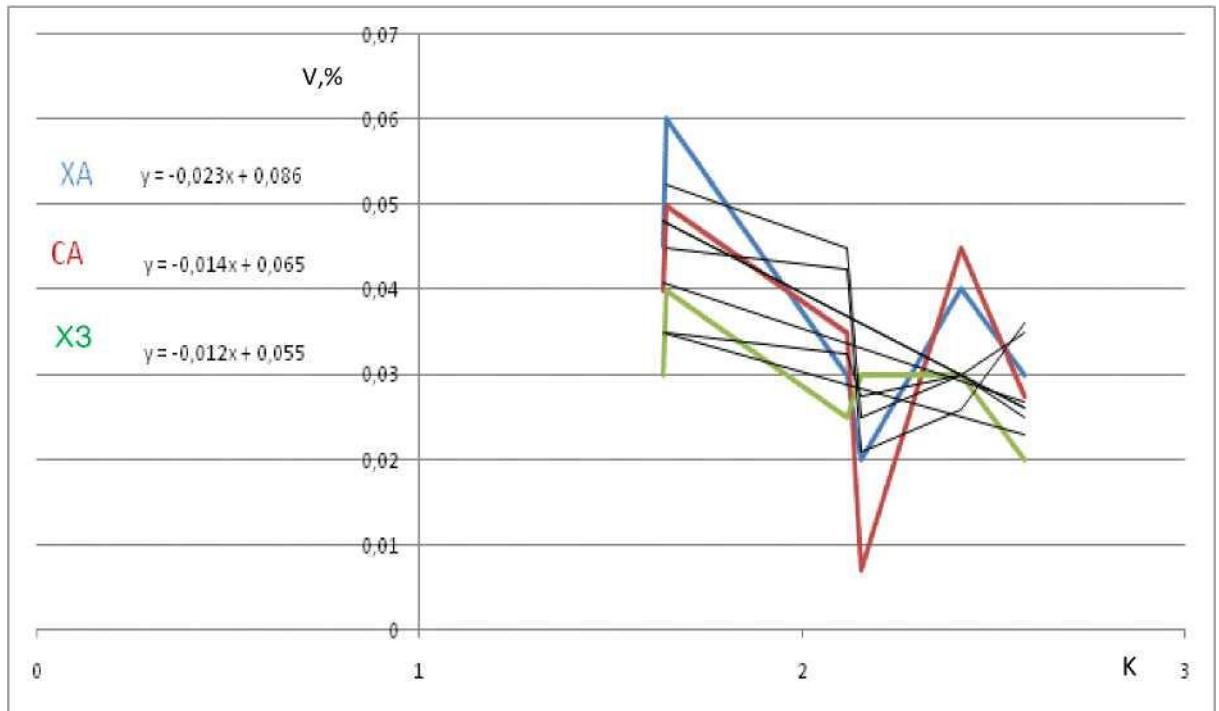


Рисунок 3.1 — Залежність дозування ($V, \%$) коагулянту від початкового співвідношення жирів і білків у розчині ($Kж/б$)

На рис.3.1. представлені емпіричні залежності кількості розчину для кожного коагулянта в залежності від початкового співвідношення жирів і білків у стічних водах ($Kж/б$).

Було проведено аналіз фільтрату після коагуляції. Вміст забруднюючих речовин у воді після коагуляції ХЗ наведено в таблиці 3.3 у порівнянні з початковими показниками. Як показують результати таблиці, вміст жирів після коагуляції значно нижчий за нормативні значення, тому стоки не потребують додаткового очищення за цим показником. Для всіх значень характерний високий вміст кислоти після очищення, а рН стоків не досягає нормативних значень. Також у розчині залишилася досить значна кількість білків, тому можна очікувати підвищений показник БСК. Враховуючи прозорість усіх розчинів після коагуляції, можна припустити, що в них переважно залишилися розчинні білки і гідроксикислоти.

Отже, варто стверджувати про необхідність подальшого доочищення всіх варіантів попередньо очищених стічних вод з метою виділення надлишкової кількості молочної кислоти і важкоосаджуваних білків. Частково проблему

підвищення рН можливо вирішити шляхом зміщування стоків двох систем на стадії доочищення, а потім варто припустити найбільш ефективне проведення сорбційного процесу [45-48].

Таблиця 3.3 - Вміст органічних домішок у дисперсних системах

Схема І						
Вміст білків, мг/л			Вміст жирів, мг/л		Вміст молочної кислоти, мг/л	рН
Св А	Вихідний	145	Вихідний	374	0,0013	5,87
	Коагуляція	20,4	Коагуляція	17,8	0,0004	6,4
Св Б	Вихідний	274	Вихідний	451	0,0047	5,32
	Коагуляція	28,5	Коагуляція	20,4	0,00065	6,25
Св В	Вихідний	269	Вихідний	440	0,0035	5,45
	Коагуляція	19,7	Коагуляція	18,9	0,00056	6,28
Схема І						
Вміст білків, мг/л			Вміст жирів, мг/л		Вміст молочної кислоти, мг/л	рН
Св А	Вихідний	118	Вихідний	254	0,0008	6,12
	Коагуляція	14	Коагуляція	17,5	0,0004	6,4
Св Б	Вихідний	155	Вихідний	347	0,0006	6,22
	Коагуляція	15,7	Коагуляція	22,7	0,0003	6,52
Св В	Вихідний	147	Вихідний	311	0,0007	6,18
	Коагуляція	11,9	Коагуляція	18,4	0,00035	6,45

Ефективність коагуляції, що залежить від обраного коагулянту та рівня поллютантів, ілюструється на рис. 3.2. Використання ферум (ІІІ) хлориду демонструє найвищу ефективність у процесі осадження поллютантів, що дозволяє зменшити вміст жирів у стоках в середньому на 93%, білків на 90% та молочної кислоти на 61,5%.

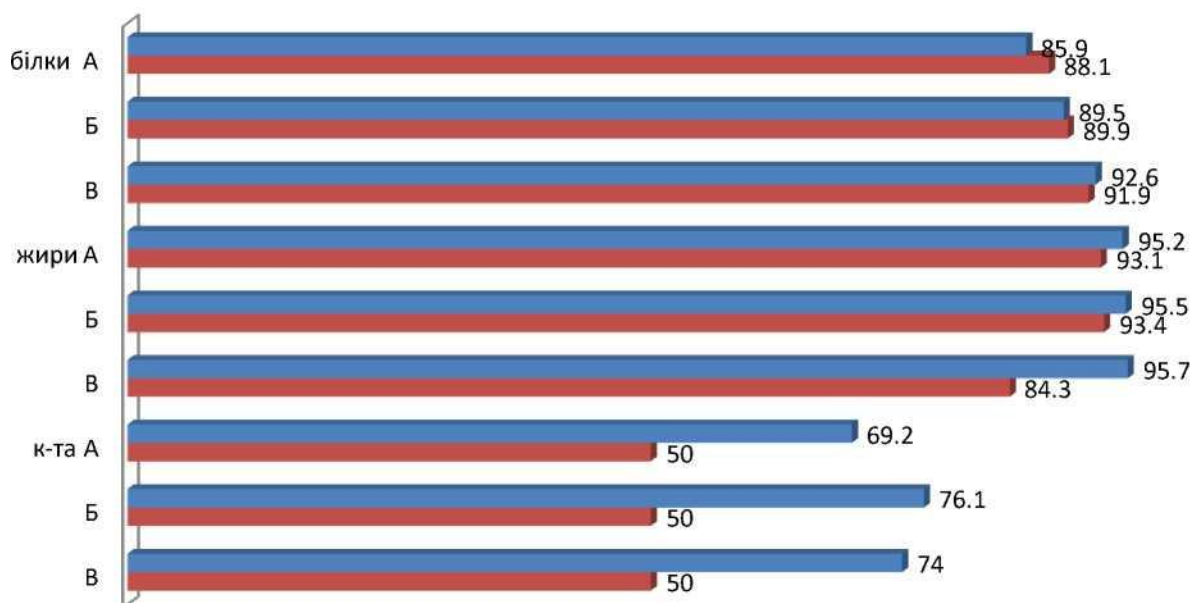


Рисунок 3.2 – Ефективність осадження жирів, білків і молочної кислоти (%) у стічних водах

■ Схема 1; ■ Схема 2

3.2 Визначення ефективності сорбційного очищення стічної води

Досліджені сорбенти були використані для доочищення стічних вод, змодельованими за залишковими концентраціями після коагуляції і відділення осаду.

Результати досліджень показників жорсткості, лужності і залишкового вмісту амонійних іонів, проведених у статичних умовах, представлені у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4– Показники якості стічних вод

Марка АВ	Жорсткість, ммоль/дм ³			Лужність, ммоль/дм ³	Вміст NH ₄ ⁺ -N, мг/дм ³
	загальна	тимчасова	постійна		
Вихідна вода					
АВ	1,0	0,125	075	0,355	0,030
АВЦ	0,85	0,1	0,75	0,428	0,040
АВКр	0,95	0,125	0,25	0,425	0,035
Контроль	2,03	0,12	1,91	0,435	0,055

Як свідчать результати наведених досліджень, використання сорбентів

трьох варіантів покращують якість води що до показників жорсткості і лужності, і у всіх досліджуваних випадках бачимо зменшення вмісту іонів амонію. Різниця між адсорбцією сорбентами АВ, АВЦ і АВКр що до політантив амінокислот і молочної кислоти зумовлена особливостями пористої структури цих сорбційних матеріалів. Якщо врахувати особливості їх мікро- і мезопористої структури, які представлені у розділі 2, то бачимо, що сорбент АВЦ хоча і має меншу питому площу поверхні, ніж АВКр, проте об'єм мезопор у нього є майже у два рази більшим. Це робить доступною більшу частину пористого простору сумішевого сорбенту для молекул- політантив малого розміру, переважно органічного.

Лужність води також зменшується відносно варіанту АВ. Очевидно, це пов'язано із малим вмістом іонів амонію в досліджуваних зразках. Що до зниженням лужності розчину, очищеним АВ, ймовірно, це пов'язано з найменшим середнім питомим об'ємом пор, в порівнянні з адсорбентами інших досліджених марок, і додатково можливо зробити висновок, що вміст іонів амонію переважно обумовлено вмістом речовин неорганічного походження (іони амонію), розмір молекул яких менший. Однак деякі літературні джерела [46,47] вказують про «конкурентну поведінку» іонів жорсткості та іонів амонію, тому цей аспект потребує детального дослідження.

Таким чином, можна стверджувати, що використання сумішевих сорбентів на стадії адсорбційного доочищення є ефективним і забезпечує необхідну якість адсорбції у технологічному процесі очищення стічних вод молокопереробного виробництва. В усіх трьох випадках спостерігаємо зниження вмісту іонів жорсткості і іонів амонію, а також зниження лужності.

Для подальшого дослідження використали модельні розчини, що містять молочну кислоту, концентрацією $0,006 \text{ мг/дм}^3$, у відповідності до залишкової концентрації після коагуляції і аланін (модельовання вмісту водорозчинних білків) концентрацією $0,002 \text{ мг/дм}^3$. Досліджено процес сорбції молочної кислоти і аланіну регенованим сумішевим сорбентом (АВКр), і сумішевим сорбентом, що використовується на підприємстві; складається із активованого вугілля (БАУ-А) і цеоліту (АВЦ).

Криві сорбції молочної кислоти сумішєвим сорбентом, як показано на рис.3.3. З представлених даних видно, що в умовах даного процесу адсорбції α -гідроксипропіонової кислоти на обраних сорбентах АВЦ і АВКр має місце змішано-дифузійний механізм адсорбції. Вихід на плато в обох випадках відбувається в часовому інтервалі 100-150с. При цьому різницю в ефективності для двох варіантів майже не спостерігали.

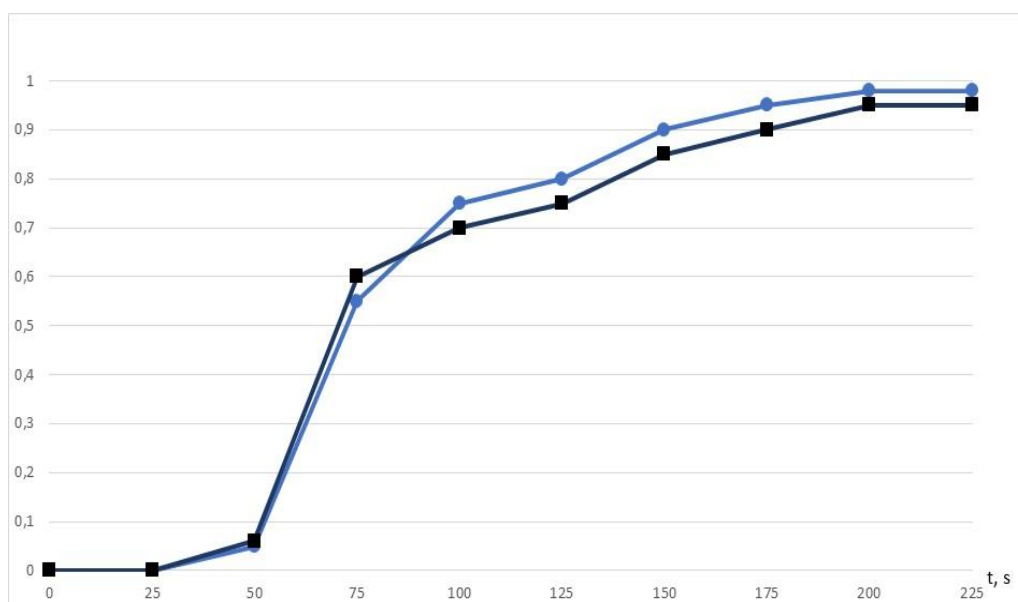


Рисунок 3.3 – Криві сорбції α -гідроксипропіонової кислоти в залежності від сорбенту:

- – суміш активованого вугілля і цеоліту (АВЦ)
- – відпрацьована і регенована суміш активованого вугілля і кізельгуру (АВКр)

Як свідчать результати дослідження, за варіантом використання АВЦ максимальна ступінь очищення дещо вища, становить 98%, однак різниця в ефективності очищення за двома варіантами несуттєва і становить близько 3%, (є в межах похибки експерименту). Максимальну ступінь очищення за двома варіантами досягають приблизно за 200с.

Результати дослідження кінетики адсорбції водорозчинних білків і амінокислот наведено на рис. 3.4. За цими кривими спостерігаємо дещо вищу ефективність сорбції при використанні суміші АВЦ, однак різниця в ефективності очищення за двома варіантами незначна (99% і 96%). Максимальна ступінь очищення досягається приблизно через 175с і цей часовий інтервал

однаковий для обох варіантів.

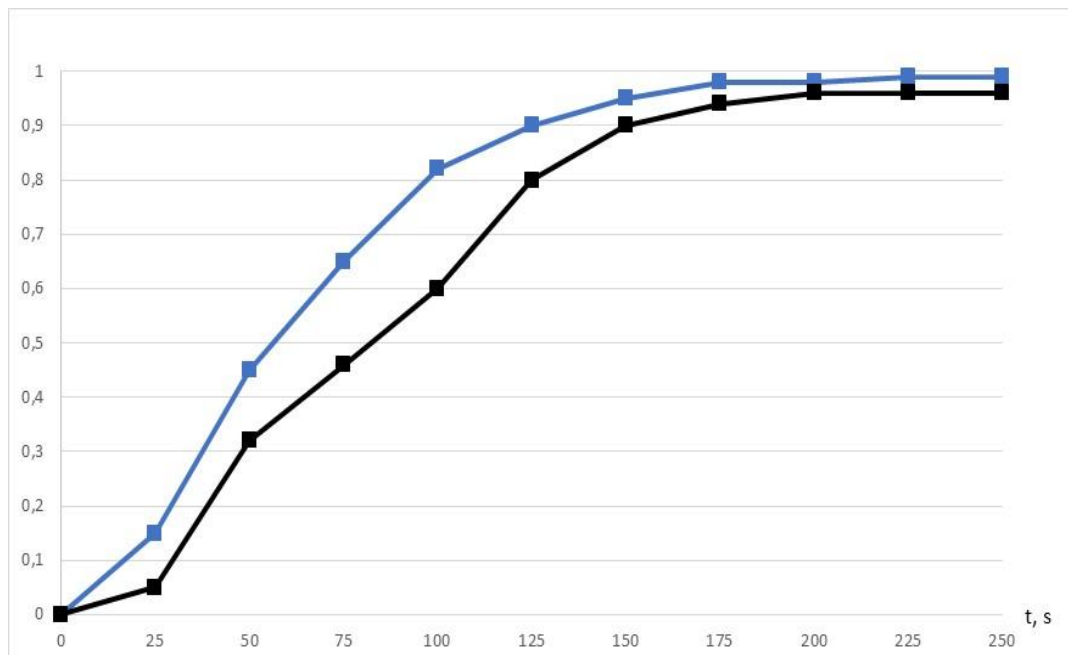


Рисунок 3.4 – Криві сорбції 2-амінопропанової кислоти в залежності від сорбенту:

- – суміш активованого вугілля і цеоліту (АВЦ)
- – відпрацьована і регенована суміш активованого вугілля і кізельгуру (АВКр)

Розраховані показники ефективності адсорбції аланіну і молочної кислоти сумішевими сорбентами представлено у таблиці 3.5. Результати досліджень вказують, що сумішеві сорбенти має вищу сорбційну ємність до молочної кислоти, ніж до α -амінопропіонової, а також вищу ефективність очищення; але при видаленні білків і амінокислот можливо прокачати більше стоків до появи перших слідів поллютантів. При порівнянні ефективності двох сумішевих сорбентів варто відзначити, що ефективність їх використання майже однакова, відхилення відповідних показників для двох випадків знаходиться в межах похибки експерименту.

Таблиця 3.5 – Показники ефективності сорбції за різних сумішей сорбентів

Сорбент	A _{max} , мг/г	*Питома сорбційна ємність, %	Перші сліди полютанта в очищеному розчині, см ³ /см ³	Ефективний об'єм (V _{eff}), см ³ /см ³	Динамічна обмінна ємність (Т)	α, %	
						a _{max}	ā
Молочна кислота							
АВЦ	140	98	1,1	4,3	0,005	95,9	83,2
АВКр	136	92	1,3	5,0	0,012	97,8	80,2
Аланін							
АВЦ	128	99	1,9	8,0	0,018	95,7	79,3
АВКр	122	97	1,6	6,9	0,019	95,9	76,2

*Питому сорбційну ємність в роботі визначали за активованим вугіллям марки БАУ-А

Отже, можемо стверджувати, що хімічно регенерована суміш відпрацьованих сорбентів, що містить кізельгур і активоване вугілля дозволяє використовувати відпрацьовані матеріали на стадії очищення стічних вод харчових виробництв і забезпечує необхідну вилучення поллютантів.

4 ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ЗАХОДІВ ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

4.1 Порівняльна характеристика технологій очищення стічних вод молокопереробного підприємства

Узагальнюючі проведенні дослідження, та дослідження, описані в даній роботі на основі аналізу опрацьованої літератури [44,45] запропонована наступна технологічна схема очищення стічних вод заданого складу (рис.4.1.).

Згідно запропонованої технології, на початковому етапі відбувається механічне очищення стоків з метою максимального виділення велико дисперсних жирових частинок та завислих речовин. Далі запропоновано проводити процес коагуляції з витратою 5% -го розчину ферум (III) хлориду, у кількості 0,04% від маси стічних вод. Після коагуляційного осадження через 20-30 хвилин стічні води фільтрують від осаду, а потім змішують стоки різних технологічних процесів для подальшого доочищення. На процес адсорбції стічні води подають через 10 хвилин, попереднє відстоювання потрібне для вирівнювання концентрації. Адсорбцію проводять у системі з нерухомим шаром сумішевого сорбенту, що складається з регенованого активованого вугілля і кізельгуру (АВКр), до досягнення проскоку, який технологічно контролюють шляхом визначення рН адсорбтиву.



Рисунок 4.1. – Запропонована схема очищення стічних вод технологічних ліній виробництва кисломолочного сиру та вершкового масла

При порівнянні з технологічною схемою очищення стічних вод реально діючого підприємства (рис.4.2), можемо зазначити наступні елементи її вдосконалення.



Рисунок 4.2 – Схема очищення стічних вод технологічних ліній виробництва кисломолочного сиру та вершкового масла, що використовується на реально діючому підприємстві

1. Замість методу основного очищення флокуляції, нами запропоновано використовувати метод коагуляції. При майже однаковій ефективності проведення процесу, вартість коагулянтів значно менше, а тому процес коагуляції більш економічно вигідний.
2. На стадії доочищення запропоновано використовувати відпрацьовану і хімічно регеновану сорбційну суміш. Сорбенти попередньо вже були використані у технологічній схемі приготування сиропів. Це дозволить зменшити витрати очищення стічних вод, оскільки на цій стадії використовувати досить вартісний сорбент активоване вугілля, а також вирішити проблему зберігання та вивезення відпрацьованих матеріалів. Сорбент, насичений органічними кислотами, білками можна використовувати у процесі доочищення 2-3 рази за умови його хімічної регенерації по закінченню кожного процесу.
3. Після стадії змішування стоків рекомендовано проводити їх аналіз на вміст фосфат-іонів. При наявності слідів фосфатів, стадію доочищення можна не проводити.

При відсутності у змішаних стоках фосфатів, їх можна використати як

вторинний сировинний ресурс без проведення стадії доочищення. В такому випадку на стадії вирівнювання концентрації доцільно здійснити пробу на вміст фосфатів (у відповідності до КНД 211.1.4.043) [36]. За вмістом сухої речовини (0,5-1%) узагальнені стоки після коагуляції дуже схожі на ополіски – продукт, що утворюється при митті обладнання і транспортної тари практично на всіх технологічних процесах і містять складові частини молока. Для використання ополісків на кормові цілі доцільно їх збирати з вмістом сухої речовини не менше 1%, в іншому випадку їх потрібно концентрувати, що не є економічно вигідно, враховуючи додаткові енергетичні витрати.

Ефективність запропонованих змін для вдосконалення технології визначили, за контрольними значеннями БСК. Початкове значення БСК_{повн} стічних вод встановлене як 1600 мг/л, а нормативне значення при надходженні стічних вод у міську каналізаційну систему – 500мг/л, відповідно технологічна схема очищення стічної води має забезпечити очищення, %:

$$E_{\text{заг}} = 100 (C_{\text{п}} - C_{\text{к}}) / C_{\text{п}} \quad (4.1)$$

$$E_{\text{заг}} = (1600 - 500) \cdot 100 / 1600 = 68,7 \%$$

Ефективність очищення за типовою технологією, враховуючи, що незмінна стадія фільтрації забезпечує 3 % видалення речовин:

$$E_{\text{заг тип}} = [1 - (1 - 0,03) (1 - 0,9) (1 - 0,8125)] 100 = 98,2 \%$$

$$E_{\text{заг нова}} = [1 - (1 - 0,03) (1 - 0,813) (1 - 0,78,2)] 100 = 96,04 \%$$

Таким чином, нова технологія є на 2,16% менш ефективна, але цим значенням можна знехтувати, оскільки розрахунок знаходиться в межах похибки експерименту для усереднених значень (3%). Показники ефективності типової і вдосконаленої технологій очищення стічних вод є значно вищі за нормативне значення по БСК_{повн}(68,7%).

Варто очікувати, що запропонована нами технологічна схема очищення забезпечить не лише якість достатню стічної води, вміст забруднювачів в якій буде нижчий за нормативні значення, а також зниження витрат на матеріали для очищення та енергетичні витрати. Додатково можемо одержати додаткову вигоду від реалізовуємих відходів, а також частково вирішити проблему накопичення відходів водоочисних технологій.

4.2 Розрахунок зниження собівартості технології очищення стічних вод за рахунок запропонованих вдосконалень

При розрахунку зниження собівартості потрібно врахувати наступне:

1. Вдосконалення не передбачають зміну технологічного процесу, часу очищення стічної води, технологічного обладнання.
2. Передбачено замінити процес флокуляції та процес коагуляції і заміна відповідних реагентів та їх витрат. Час проведення процесу залишається незмінним.
3. В процесі доочищення передбачено замінити адсорбент на фактично відходи попереднього технологічного процесу, тобто на матеріали нульової вартості. При цьому схема процесу адсорбції залишається незмінною[48].
4. Перша стадія – фільтрація, процесу очищення стічних вод залишена абсолютно без змін.

Вартість матеріалів технології очищення стічних вод, що функціонує на підприємстві і запропонованої, представлено в таблиці 4.1:

Таблиця 4.1 – Вартість матеріалів для очищення стічних вод

Стадія очищення	Типова технологія		Нова технологія	
	Назва	Ціна, грн/кг	Назва	Ціна, грн/кг
Основна стадія: видалення жирових і крупнодисперсних частинок (флокуляція/екстракція)	Флокулянт ППА	306	Коагулянт Хлорид заліза	143
	Адсорбційне вугілля (БАУ-А)	70	Відпрацьований сумішевий сорбент (АВКр)	0
	Цеоліт	18		

З врахуванням витрат матеріалів на очищення 1 м³ стічної води, ціна матеріалів на водоочищення становить (таблиця 4.2):

Таблиця 4.2 – Вартість матеріалів для очищення стічних вод з врахуванням їх витрат

Стадія очищення	Типовий склад		Ціна, грн/м ³	Досліджуваний склад		
	Назва	Маса, г/м ³		Назва	Маса, г/м ³	Ціна, грн/м ³
Основна стадія: видалення жирових і крупнодисперсних частинок (флокуляція /екстракція)	Флокулянт ППА	0,003	0,000918	Коагулянт Хлорид заліза	0,001	0,000143
	Адсорбцій-не вугілля (БАУ-А)	0,1	7	Відпрацьований сумішевий сорбент (АВКр)	0,2	0
	Цеоліт	0,1	1,8			

Загальна економія на матеріалах, що використовуються для очищення 1м³ стічної води складе:

$$E_{\text{з/м}^3} = (0,000918 + 7 + 1,8) - (0,00143 + 0) = 8,80 \text{ (грн)}$$

Враховуючи, що усереднений загальний обсяг стічної води технологічного споживання на підприємстві становить 8м³/т продукції, загальна економія внаслідок вдосконалення технології очищення стічних вод становитиме[49]:

$$E_{\text{з/т}} = 8,80 \cdot 8 = \underline{70,4 \text{ грн /т}}$$

ВИСНОВКИ

1. На основі попереднього теоретичного аналізу визначено, що на підприємствах молокопереробної промисловості утворюється значна кількість стічних вод із значним вмістом органічних поллютантів: молочною кислотою, білками, жирами, фосфорними сполуками. Такі забруднення належать до висококонцентрованих, підвищують кислотність, викликають евтрофікацію водойм, збільшують БСК та ХСК та мають інші негативні екологічні наслідки.
2. Наведено дослідження, що характеризують ефективність основних матеріалів обраних для технологічної схеми очищення стічних вод ліній виробництва кисломолочного сиру та вершкового масла. Для сорбентів визначали їх пористість і сорбційну ємність; також представлені мікроскопічні дослідження сорбентів.
3. Застосування ферум (III) хлориду як коагулянту забезпечує найкращий ефект осадження поллютантів і дозволяє знизити вміст жирів у стоках в середньому на 93%; білків на 90%, молочної кислоти на 61,5%.
4. Адсорбційне доочищення органічних компонентів – забруднювачів підприємств молокопереробної промисловості дешевими глинистими адсорбентами, або ж регенованими, належить до найбільш перспективних через їх високу ефективність, низку вартість очищення, можливість ефективної утилізації.
5. Використання сумішевого сорбенту, що складається з активованого вугілля і кізельгуру, регенованого після його використання у технологічному процесі (освітлення цукрових сиропів) на стадії адсорбційного очищення води є ефективним і забезпечує необхідну ступінь вилучення водорозчинних білків та амінокислот у технологічному процесі очищення стічних вод молокопереробних виробництв. При цьому також показана висока ефективність цього сорбенту щодо інших поллютантів: іонів амонію та іонів жорсткості.
6. Запропоновано технологічну схему очищення стічних вод молоко-

переробних підприємств від компонентів органічного походження. Очікується, що запропонована схема очищення забезпечить не лише достатню якість стічної води, а також зниження витрат на матеріали для очищення та енергетичні витрати. Додатково можемо одержати додаткову вигоду від реалізовуваних відходів, а також частково вирішити проблему накопичення відходів водоочисних технологій. Очікувана загальна економія внаслідок вдосконалення технології очищення стічних вод становитиме 70,4 грн на тону продукції.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Особливості впливу підприємств харчової промисловості на навколишнє середовище [Електронний ресурс]. – Режим доступу : http://econf.at.ua/publ/konferencija_2016_03_24_25/sekcija_2_tekhnologiji_i_priroda/osoblivosti_vplivu_pidpriemstv_kharchovoji_promislovosti_na_navkolishne_seredovishhe/40-1-0-873
2. Хільчевський В.К. Водопостачання і водовідведення. Гідроекологічні аспекти. К.: ВЦ «Київський університет». 1998. 321 с.
3. А.К. Запольський, А.В. Українець. Екологізація харчових виробництв К.: Вища школа. 2005. 423с.
4. М. Кошель, Т. Шматко. Ефективне очищення стічних вод. *Харчова і переробна промисловість*. 1998. №6. С. 27.
5. Німий С. М. Основи екологічної хімії навколишнього середовища. Німий С. М., Коневич Л. М. Івано-Франківськ: Полум'я, 2000. 180 с.
6. Челядин Л.І. Наукові засади ресурсозберігаючих технологій та устаткування підвищеної екологічної безпеки промислових об'єктів Прикарпаття: автор. дисер. на здобуття наукового ступеня докт. техн. наук: спец. 21.06.01 – екологічна безпека. Івано-Франківськ, 2011.36с.
7. Гивлюд А.М. Знешкодження забруднень стічних вод молокопереробних комплексів сорбційними методами: автор. дисер. на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук: спец. 21.06.01– екологічна безпека. Львів, 2016. 28с.
8. В. В. Гончарук, А.П. Чернявская, В.Н. Жулинский и др. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды. К.: Наукова думка, 2005. 400 с.
9. Yoon T. I., Choi K. H., Kim C.G. Characteristics of dissolved organic matter after treatment by clinoptilolite amended activated sludge in association with coagulation process. *Desalination*. 2009. №1-3. С. 229-239.
10. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води. К.: Вища школа, 2005. 671 с.

11. Wagher Martin, Perzet Sebastian. KA – Korresp. Wie sieht die Abwasserbenandlung der Zukunff aus-vierte, funfte, sechste Reinigungstufe? *Abwasser, Abfall*. 2008. №5. С. 459-462.
12. Soares E., Lobo A., alvares S., Riera F.A., Alvares R. Demineralisation of whey and milk ultrafiltrationa permeate by means of nanofiltration. *Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries. Siofok*. 2-6. Sept. 2007. №1-3. P. 272-280.
13. Krzywy Edward, Mazdter Ewa, Woloszyk Czeslaw. Wykorzystanie odpadów przemyslowych do sytwarzania mieszanin nanozowych. *Przem. chem.* 2013. №7. S. 1261-1263.
14. Власенко В.Ж., Малигін М.І., Бігун П.П. Технологія виробництва і переробки молока та молочних продуктів. Вінниця «ГПАШС», 2000. 306 с.
15. Запольський А.К., Мішкова-Клименко Н.А., Астрелін І.М. та ін.: Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. К.: Лібра, 2000. 552 с.
16. Пашков А. Проблеми забруднення поверхневих, підземних і стічних вод та заходи щодо їх ліквідації і запобігання в Україні. *Безпека життєдіяльності*. 2011. № 4. С. 10–16.
17. Благодарная Г., Шевченко А., Лунин С. Анализ методов очищения высококонцентрированных сточных вод предприятий пищевой промышленности. Коммунальное хозяйство городов : научно-технический сборник. Киев: *Техника*, 2010. Вып. 93. С. 176–182.
18. Заграй Я.М. Хімія навколишнього середовища. К.: КНУБА, 2002. 68 с.
19. Абрамчук М. Ю., Н. А. Антонюк. Місце і роль біотехнологій в еколого-економічному розвитку суспільства. Механізм регулювання економіки. 2011. № 4. С 14-22.
20. Саблій Л.А. Фізико - хімічне та біологічне очищення високонцентрованих стічних вод: Монографія. Рівне: НУ ВП. 2013. 291 с.
21. Кульский Л.А., Левченко Т.М., Петрова М.В. Химия и микробиология воды: практикум. К.: Вища шк., 1976. 168 с.

22. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды. Киев: АНУССР, 1991. 340 с.
23. Dyachok V., Huhlych S., Yatchyshyn, Y., Zaporochets Y., Katysheva V. About the problem of biological processes complicated by mass transfer // *Chemistry & Chemical technology*. 2017. Vol. 11, №1. P. 111-116.
24. Stepan D. J., Shockey R. E., Moe T. A., Dorn R. The carbon dioxide sequestration using microalgae systems. *Energy and Environmental Research Center, University of North Dakota*. 2002. 1. P.27-35.
25. Nataliya Vronska, Myroslav Malovanyy. The use of natural sorbents for removal of microbial contaminants from water solutions. *Sustainable development. International journal*. 2015. 4 (25). P. 113- 116.
26. М.С. Мальований, Н.Ю. Вронська, І.З. Коваль, Г.М. Сакалова. Порівняльні дослідження перспективних методів очищення природних вод. *Вісник Національного університету Львівська політехніка. Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2013. № 761. С. 280-284.
27. М.С. Мальований, В.Л. Старчевський, Н.Ю. Вронська, Л.І. Шевчук, Г.В. Сакалова. Комплексна адсорбційно-ультразвукова технологія водоочищення. *Хімічна промисловість України*. 2012. №6. С. 49-52.
28. Н.Ю. Вронська, М.С. Мальований, Г.В. Сакалова. Дослідження ефективності застосування ультрафіолетово - адсорбційної технології для очищення стічної води від мікробіологічного забруднення. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2015. Т. 25. №8. С. 34-38.
29. І.М. Петрушка, М.С. Мальований. Природні мінерали для використання в природоохоронних технологіях. Ефективні шляхи модифікування. *Хімічна промисловість України*. 2012. №5(112). С. 64–67.
30. Сакалова, Г. В., Сандул, О. М., Ранський, А. П., Василінич, Т. М. Очищення стічних вод молокопереробної промисловості сумішевими сорбентами. *Вісник ВПІ*. 2024. 3. С.14-18.
31. РОШЕН. Вінницький молочний завод: офіційний сайт. <https://vdp-roshen.com.ua/ua/>

32. Мороз А.С., Ковальова А.Г. Фізична та колоїдна хімія: Навч. посібник. Львів: Світ. 1994. 280с.
33. М.В. Бугрим, Т.Г. Філінська, Л.Л. Руднєва. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Технологія натуральних ефірних олій і синтетичних запашних сполук» Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2016. – 68 с.
34. Ranskiy A. P., Khudoyarova O. S., Gordienko O. A., Titov T. S., Kryklyvyi R. D. Regeneration of Sorbents Mixture After the Purification of Recycled Water in Production of Soft Drinks. *J. Water Chem. Technol.* 2019. 5. 318–321.
35. Костік В.В. Методичні вказівки до практичних занять з навчальної дисципліни «Екологічна хімія». Одеса, ОДЕКУ, 2020. 95 с.
36. Методика фотометричного визначення фосфатів в стічних водах. КНД 211.1.4.043-95. К.: Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, 1995. С. 1-11.
37. Дорохов В.І., Павлюк Г.В., Федішин Б.М. Біогеохімія. Житомир «Полісся», 2004. 153с.
38. Визначення концентрації білків з біуретовим реактивом. Фізіолого-біохімічні методи досліджень у біології, тваринництві та ветеринарній медицині: [довідник / відп. ред. Влізло В. та ін.]. Львів. 2004. 399с.
39. Методичні вказівки до лабораторних робіт з спецкурсу «Аналіз природних та стічних вод»/під ред. проф. Набиванця Б.Й. Київ, 1993. 120 с.
40. О.Ю. Сухарева, Я.Р. Базель, С.М. Сухарев. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу “Аналіз природних об’єктів і продуктів харчування”. Ужгород, Ужгородський національний університет, 2006. 50 с.
41. Solokha I.V., Vahula Y.I., Pona M.T., Chverenchuk A.I. Teehnolohichni aspects of obtaining ceramic sorbents based on synthetic zeolites. *EastEuropean Journal of advanced technologies*. 2013, №4. 8 (64). 48-55.
42. Петрук В.Г., Васильківський І.В., Петрук Р.В., Крусір Г.В., Клименко М.О., Сакалова Г.В. Ч.4. Технології поводження з відходами харчових

виробництв. Херсон: «Одді-плюс» 2019. 520с.

43. Лукашевич Є.А., Нікітін Г.А. Комплексна технологія утилізації стоків молочного виробництва. *Харчова і переробна промисловість*. 2002. №2. С.22-23.
44. Ihor Bordun, Tamara Vasylynych, Myroslav Malovanyy, Halyna Sakalova, Liudmyla Liubchak, Liubov Luchyt. Study of adsorption of differently charged dyes by carbon adsorbents. *Desalination and water treatment*. 2023. 288. 151-158.
45. V. Sabadash, J. Gumnitski, A. Hywluyd. Mechanism of phosphates sorption by zeolites depending on degree of their substitution for potassium ions. *Chemistry & Chemical Technology*. 2016, V. 10. №2. P.235-240.
46. В.В. Сабадаш, А.М. Гивлюд, Я.М. Гумницький Дослідження внутрішньодифузійної кінетики сорбції α -оксіпропіонової кислоти цеолітом. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2016, №(125). С. 9-14.
47. В.В. Сабадаш, А.М. Гивлюд, Я.М. Гумницький. Дослідження адсорбції α -оксіпропіонової кислоти в динамічних умовах. *Науковий вісник НЛТУ*. Львів. 2016. Вип.26.3. С. 33-338.
48. Сакалова Г.В., Василінич Т.М., Петрук Г.Д., Трач І.А. Оцінка ефективності використання відпрацьованого глинистого сорбенту: Колективна монографія. «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування». Львів: «ТзОВ ЗУКЦ», 2020. 649. С.364-376.
49. Хвесик М.А., Рогач С. М., Кулаєць М. М., Ільків Л. А., Авраменко Т. П.. Економіка природокористування: Підручник / За ред. Хвесика М. А. Київ: Аграр Медіа Груп, 2013. 334с.

Додаток А

ПРОТОКОЛ
ПЕРЕВІРКИ КВАЛІФІКАЦІЙНОЇ РОБОТИ
НА НАЯВНІСТЬ ТЕКСТОВИХ ЗАПОЗИЧЕНЬ

Назва роботи: Вдосконалення технологій водоочищення для харчових виробництв

Тип роботи: магістерська кваліфікаційна робота

Підрозділ екології, хімії та технологій захисту довкілля

Показники звіту подібності Turnitin (назва програми)

Оригінальність 83 %

Схожість 17 %

Аналіз звіту подібності (відмітити потрібне)

- ① Запозичення, виявлені у роботі, оформлені коректно і не містять ознак плагіату.
2. Виявлені у роботі запозичення не мають ознак плагіату, але їх надмірна кількість викликає сумніви щодо цінності роботи і відсутності самостійності її виконання автором. Роботу направити на розгляд експертної комісії кафедри.
3. Виявлені у роботі запозичення є недобросовісними і мають ознаки плагіату та/або в ній містяться навмисні спотворення тексту, що вказують на спроби приховування недобросовісних запозичень.

Особа, відповідальна за перевірку



Матусяк М.В.

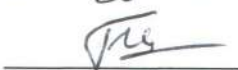
Ознайомлені з повним звітом подібності, який був згенерований системою Turnitin щодо роботи

Автор роботи



Грінчак Р.Ю.

Керівник роботи



Сакалова Г.В.

ДОДАТОК Б

Звітні документи підприємства

Відомості про місце утворення відходу

Підприємство (повна назва підпорядкованість)	Коди підприємства	Поштові, телеграфні реквізити	
		Поштовий індекс, місто, адреса	Телефон, факс
1	2	3	4
ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО «ВІННИЦЬКИЙ МОЛОЧНИЙ ЗАВОД «РОШЕН»	10.51 Перероблення молока, виробництво масла та сиру; 46.33 Оптова торгівля молочними продуктами, яйцями, харчовими оліями та жирами; 47.29 Роздрібна торгівля іншими продуктами харчування в спеціалізованих магазинах; 68.20 Надання в оренду й експлуатацію власного чи орендованого нерухомого майна; 77.11 Надання в оренду автомобілів і легкових автотранспортних засобів; 36.00 Збір очищення та постачання води.	21022, м. Вінниця, вул. Енергетична, буд. 7	(0432) 52-11-55

Банківські реквізити		Спосіб зберігання відходу
Назва банку	Розрахунковий рахунок, МФО	
5	6	7
ПАТ «МІБ» у м. Вінниці	р/р 26000030307627, МФО 380582	Металеві цистерни

Транспортування відходу (спосіб, тара)	Реквізити відвантаження (станція, порт)	
	Назва	Код
8	9	10
Спецтранспорт	м. Вінниця	21022

Інженер
(підпис, посада)

(підпис)

Т. О. Грутьковська
(розшифровка підписів)

ДОДАТОК Б (продовження)

Відомості про процес,
у якому утворюються відходи

Вихідні матеріали, застосовувані у процесі		
Назва	Код продукції	НД
11	12	13
Відходи очищення вод стічних	-	-

Процес (технологічний, експлуатаційний, споживання) або окрема технологічна операція						
Назва	НД	Параметр процесу	Одиниця вимірювання	Чисельне значення параметру процесу		
				мінімальне	номінальне	максимальне
14	15	16	17	18	19	20
Експлуатація очисних споруд	-	Фактичне утворення відходу за розрахунковий рік	т.	-	-	-

Основні та побічні продукти процесу		
Назва	Внутрішній шифр	НД
21	22	23
Відходи очищення вод стічних	-	-

Інженер
(підписав, посада)

(підпис)

Т. О. Груцьковська
(роздав/роздає підпис)

ДОДАТОК В

**ДЕРЖАВНИЙ КОМІТЕТ БУДІВНИЦТВА, АРХІТЕКТУРИ ТА ЖИТЛОВОЇ
ПОЛІТИКИ УКРАЇНИ**

м. Київ

До Правил приймання стічних
вод підприємств у комунальні
та відомчі системи
каналізації населених
пунктів України

**Вимоги
до складу та властивостей стічних вод підприємств
для безпечного їх відведення каналізаційною мережею**

N з/п	Показники якості стічних вод	Допустимі величини
1	2	3
1	Температура	не вище 40 град. С
2	pH	6,5 - 9,0
3	БСК, г/куб.м	згідно з проектом міських очисних споруд або не більше 350
4	Завислі речовини та речовини, що спливають, г/куб.м	згідно з проектом міських очисних споруд або не більше 500
5	Нерозчинні масла, смоли, мазут	не допускаються
6	Нафта, нафтопродукти, г/куб.м	не більше 20
7	Жири рослинні та тваринні, г/куб.м	не більше 50
8	Хлориди, г/куб.м	не більше 350 *)
9	Сульфати, г/куб.м	не більше 400 *)
10	Сульфіди, г/куб.м	не більше 1,5
11	Кислоти, горючі суміші, токсичні та розчинені газоподібні речовини, здатні утворювати в	не допускається

	мережах та спорудах токсичні гази	
12	Концентровані маточні та кубові розчини	не допускається
13	Будівельне, промислове, господарсько-побутове сміття, грунт, абразивні речовини	не допускається
14	Радіоактивні речовини **), епідеміологічно небезпечні бактеріальні та вірусні забруднення	не допускається

Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України N 37 від 19.02.2002
<https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0403-02#Text>