

Abstract

CLEAN DEVELOPMENT SCHEMES KLEROVKI RAW CANE SUGAR, WITH THE ADDITIONAL REAGENT

The method for cleaning of cane sugar-raw syrup is developed. In obedience to a method for the increases of cleaning effect return of suspension of sediment after liming-carbonation on the stage of dissolution of sugar-raw and treatment a syrup coagulant is used.

УДК 628.316.6.094.3:637.1

ОБРОБКА ПРОМИСЛОВИХ СТОКІВ МОЛОКОПЕРЕРОБНИХ ПІДПРИЄМСТВ ОЗОНОМ. ПОПЕРЕДНІ РЕЗУЛЬТАТИ

**Захаров В.В., асп., Змієвський Ю.Г., к.т.н., доц.,
Мирончук В.Г., д.т.н., проф.**
(Національний університет харчових технологій)

Пермеати (фільтрати), отримані після нанофільтрації молочної сироватки були оброблені озono-повітряною сумішшю. Продуктивність озонатора по озону - 6 г/год (6000 мл/год); витрати повітря - 4 л/хв (240 л/год); концентрація озону у озono-повітряній суміші - 25 мг/л. Встановлено, що процес озонування зменшує вміст органічних речовин у нанофільтраційному пермеаті з 400 мл $O_2/дм^3$ до 360 мл $O_2/дм^3$, а у концентраті нанофільтраційного пермеату з 5000 мл $O_2/дм^3$ до 2280 мл $O_2/дм^3$.

Постановка задачі: Згідно доповіді ООН про стан водних ресурсів світу за 2015 рік, якщо не змінювати підходів до методів їх використання, то вже у 2030 році глобальний дефіцит водних ресурсів на планеті досягне 40% [1]. Немає іншого вибору, окрім як раціонально їх використовувати. Одним з головних аспектів управління водними ресурсами планети є повторне використання та очистка промислових стічних вод. Можна виділити наступні способи їх очистки: механічні (подрібнення, розділення, відстоювання, фільтрація і т.д.), фізичні (випаровування, виморожування, магнітна і електро-магнітна обробка), хімічні (окислення, нейтралізація, відновлення і т.д.) [2-5]. Механічні та фізичні способи очищення застосовуються для очищення стоків від твердих та масляних забруднень, не потребують використання додаткових реагентів, але

малоефективні для відділення органічних та дрібнодисперсних твердих речовин. Хімічні способи очищення ґрунтуються на хімічних реакціях між забруднюючими речовинами і реагентами, які вносять у стічні води. Найбільш розповсюдженими реагентами є хлор (Cl_2), діоксид хлору (ClO_2), гіпохлорид натрію (NaClO), гіпохлорид кальцію ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$), перманганат калію (KMnO_4), пероксид водню (H_2O_2) і озон (O_3). За рахунок окисно-відновних реакцій утворюються нові сполуки, що частково чи повністю випадають в осад або виділяються у вигляді газів. Хоча більшість хімічних методів і дозволяють проводити глибоку очистку стічних вод, але вони також мають свої недоліки, головними з яких є утворення нових небезпечних сполук, затрати на транспортування і зберігання реагентів та пов'язана з цим небезпека аварійної ситуації.

Мета досліджень: Незважаючи на велику кількість як вітчизняних так і зарубіжних розробок, проблема глибокого очищення промислових стоків від розчинених в них органічних і неорганічних речовин залишається невирішеною. Це обумовлено великим різноманіттям варіантів фізико-хімічного складу стоків. Тому розробка нових ефективних технологій очищення промислових стічних вод є як і раніше актуальною для промисловості в цілому та молочної галузі зокрема. В даній роботі розглядається можливість застосування процесу озонування для глибокої очистки промислових стічних вод молокопереробної галузі. Вміст органічних речовин у стічних водах молокопереробних підприємств без попередньої обробки може перевищувати нормативи у 10 разів, що потребує їх глибокої очистки [2, 3]. Процес озонування вже давно використовується як у приватному секторі, так і в промисловості. В роботі [6] показано, що обробка молочної сироватки озоном призводить до зміни структури органічних сполук. Це дозволяє зробити припущення про ефективність цього способу при переробці стічних вод молокопереробних підприємств. Перевагами процесу озонування є те, що озон сам по собі, або в комбінації з гідроксид-радикалами ефективний при обробці органічних важкоокислюваних з'єднань, які розкладаються, утворюючи більш прості сполуки. Метод озонування є екологічно чистим, а сам озон виробляється безпосередньо на місці станціями озонування. Порівняно з іншими методами, в результаті окислення озоном усуваються неприємні запахи, а стічні води додатково дезінфікуються за рахунок його бактерицидних властивостей [3-5]

Основні матеріали досліджень: Для дослідження

ефективності очистки та дезінфекції стічних вод молокопереробних підприємств використовувалась експериментальна установка, принципова схема якої відображена на рис.1.

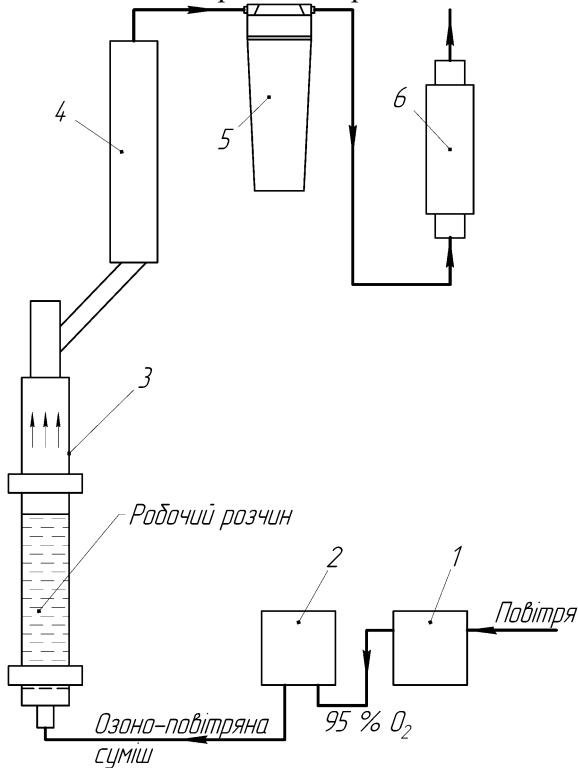


Рис. 1. Принципова схема лабораторної установки: 1 – концентратор кисню; 2 – озонатор; 3 – ємність для озонування; 4 – труба для «гасіння» піни; 5 – додаткова ємність для піни; 6 – деструктор озону.

Лабораторна установка

Озонатор, що використовувався у роботі, мав наступні характеристики: продуктивність по озону - 6 г/год (6000 мг/год); витрати повітря - 4 л/хв (240 л/год); концентрація озону у озono-повітряній суміші - 25 мг/л.

Принцип дії лабораторної установки наступний. Повітря всмоктується у концентратор кисню 1 за допомогою нагнітача, де відбувається концентрування кисню у газо-повітряній суміші до 95% O_2 , що забезпечує підвищення ефективності озонатора. При

застосуванні концентрованого кисню можна отримати на 4-8% більше озону на виході ніж в порівнянні з повітрям. Отримана у концентраторі кисню суміш направляється в озонатор 2, де за рахунок електричного розряду з кисню отримується озон, який нагнітається у ємність 3, яка заповнюється робочим розчином. За рахунок реакцій окислення відбувається розчеплення органічних речовин. Оскільки через інтенсивність процесу та розпад органіки утворюється піна, то для її «гасіння» використовується труба 4 та додаткова ємність 5. Залишки озону самопливом надходять до деструктора озону 6 (нами використовувався вугільний фільтр), де відбувається його нейтралізація і газова суміш виводиться у навколишнє середовище.

У ємність для озонування заливали 500 мл досліджуваного розчину, а сама ємність герметизувалась (вентиль для заливки перекривався). Вмикалося живлення концентратора кисню та озонатора. Тривалість одного досліду складала 20 хв. За цей час через розчин проходило 2000 мг озону.

Розчини. Для дослідів використовували два розчини: пермеат молочної сироватки, отриманий після нанофільтрації, а також той самий пермеат, але сконцентрований зворотним осмосом. Обидва розчини отримані за промислових умов.

Аналіз отриманих розчинів. Для визначення кількості органічних речовин використовувався метод Кубеля (ХСК) [7]. ХСК - хімічне споживання кисню, узагальнюючий показник кількості органічних речовин. Цей метод вимірювання ґрунтується на окисленні органічних і неорганічних речовин, що містяться у воді, калієм двохромовокислим у кислому середовищі при кип'ятінні. Для підвищення повноти окислення органічних речовин до проби додають як каталізатор сірчанокисле срібло. Частина калію двохромовокислого відновлюється присутньою речовиною, що здатна до окислення, а залишок відтитровується розчином амоній-заліза(II) сірчанокислового. Величину хімічного споживання кисню розраховують по кількості відновлюваного калію двохромовокислого. 1 моль калію двохромовокислого відповідає 1,5 молям кисню (O₂).

Молочна сироватка, в залежності від походження (підсирна або з-під сиру кисломолочного), містить 94-95 (± 2,5)% води, все інше, органічні та неорганічні сполуки (сухі речовини).

Таблиця 1

Показники ХСК у досліджуваних розчинах

	Нанofільтраційний пермеат		Концентрат нанofільтраційного пермеату	
	до озонування	після озонування	до озонування	після озонування
Показники ХСК, мл O ₂ /дм ³	400	360	5000	2280

Серед органічних речовин, що містить у своєму складі сироватка, переважну кількість складають: лактоза (3,2-5,1%), білки (1,01-1,21%), органічні кислоти (0,260-0,281г), вітаміни (А, В₁, В₂, В₆, РР, С, Е), молочні жири (0,05-0,4%) [8]. За винятком жирів і деяких нерозчинних у воді вітамінів, всі вищевказані органічні сполуки легко та добре розчинні у воді.

Більшість вище зазначених речовин, у певній кількості, переходять і у нанofільтраційний пермеат, який містить біля 0,4 - 0,5% сухих речовин. Вони на 50% складаються з лактози і молочної кислоти, інші 50% - це неорганічні солі [9-10].

За результатами дослідження ХСК у нанofільтраційному пермеаті складає приблизно 400 мл O₂/дм³, а після обробки озonom 360 мл O₂/дм³, дане значення не перевищує необхідні нормативні показники у 500 мл O₂/дм³. Однак, цей показник справедливий лише для цього конкретного випадку. Під час експлуатації характеристики нанofільтраційних мембран погіршуються, що призводить до збільшення вмісту лактози та інших органічних речовин у пермеаті. Також слід зазначити, що за рахунок зменшення кількості органічних речовин, навіть на таку незначну величину дозволяє зменшити ступінь забруднення апарату зворотного осмосу органічними речовинами. Це подовжує їх термін використання, оскільки зменшується проміжок між необхідними очистками мембрани та їх заміною.

Сконцентрований нанofільтраційний пермеат мав показники ХСК у 5000 мл O₂/дм³ до озонування і 2280 мл O₂/дм³ після озонування. Практично всі органічні речовини (5000 мл O₂/дм³ у порівнянні з початковими 400 мл O₂/дм³) залишаються у концентраті, а не надходять до очищеної води після установки зворотного осмосу. Отриманий концентрат вже не має достатньої кількості корисних речовин, які можна видалити і використати в подальшому без

високих енерго затрат. Тому, економічно доцільніше направляти його у стічні води молокопереробного підприємства й зливати у каналізацію. Але для стічних вод підприємств, що скидають їх у загальноміську каналізацію встановлені норми по якості скидів (для природних водойм норми ще біль жорсткі). Значення у 5000 мл O_2/dm^3 перевищує допустиму межу у 10 разів. Обробка сконцентрованого розчину озоном дозволила зменшити вміст у ньому органічних речовин більше ніж у 2 рази. Звісно, цього не достатньою для дотримання санітарних норм, але такі показники пов'язані з тим, що не проводилась подальша очистка розчинів на вугільних фільтрах. Згідно робочої схеми станції озонування, після обробки розчину озоном, його необхідно пропустити через вугільний фільтр. Цей процес пов'язаний з тим, що під час реакції окислення у розчині органічні речовини розщеплюються і їх залишки залишаються в розчині. Вугілля адсорбує їх на своїй поверхні і завершує очистку розчину.

Висновки: Встановлено, що процес озонування зменшує вміст органічних речовин у нанофільтраціоному пермеаті з 400 мл O_2/dm^3 до 360 мл O_2/dm^3 , а у концентраті нанофільтраційного пермеату з 5000 мл O_2/dm^3 до 2280 мл O_2/dm^3 .

Результати експерименту дають можливість стверджувати про доцільність використання озонування для очистки стічних промислових вод молокопереробних підприємств. Питання використання озону на підприємства молочної галузі потребує подальшого глибокого вивчення.

Список літератури

1. Доповідь ООН «Вода та сталий розвиток світу», Нью-Делі (Індія) 20 березня 2015 року, напередодні Всесвітнього дня води.
2. Ваганов І.І. Інженерна геологія та охорона навколишнього середовища. / Ваганов І.І., Маєвська І.В., Попович М.М. // Вінниця: ВНТУ. – 2010. – 262 с.
3. Бичківський Р.В. Забезпечення якості питної води за допомогою її озонування / Бичківський Р.В., Гонсьор О.Й. // Polytechnic National University Institutional Repository – Lviv. – 2004.
4. Джигирей В.С. Екологія та охорона навколишнього природного середовища / Джигирей В.С. /Знання. – 2006. – 319 с.
5. Kostyantyn Yaroshenko. Oxidation of Organic Components of Liquid Radioactive Wastes / Kostyantyn Yaroshenko. // CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY 2011” (CCT-2011) – LVIV – 24–26 NOVEMBER – 2011. – P. 190-191.

6. Annalisa Segata. Effects of ozone processing on chemical, structural and functional properties of whey protein isolate / Annalisa Segata, N.N. Misrab, Astrid Fabbro, Federica Buchinia, Giovanna Lippea, Patrick J Cullenc, Nadia Innocentea // Food Research International – 1 October 2014. – P. 1-36.

7. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами / А.Г. Муравьев // Третье издание Крисмас. Санкт-Петербург 2004.

8. Храмов А.Г. Технология продуктов из молочной сыворотки: Учебное пособие. / Храмов А.Г., Нестеренок П.Г. // М.: ДеЛи принт. – 2004. – 587с.

9. Atra R. [Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose](#) / Atra R., Vatai G, Bekassy-Molnar E., Balint A. // Journal of Food Engineering. – 2005. – 67. – P. 325-332.

10. Bidhendi G. N. [Use of nanofiltration for concentration and demineralization in the](#) dairy industry / Bidhendi G.N., Nasrabadi T. // Pakistan Journal of Biological Sciences. – 2006. – 9, 5. – P. 991-994.

Аннотация

ОБРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ МОЛОКОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОЗОНОМ. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Пермеаты (фильтраты), полученные после нанофильтрации молочной сыворотки были обработаны озono-воздушной смесью. Производительность озонатора по озону – 6 г/ч (6000 мл/ч); расход воздуха – 4 л/мин (240 л/ч); концентрация озона в озono-воздушной смеси – 25 мг/л. Установлено, что процесс озонирования уменьшает содержание органических веществ в нанофильтрационном пермеате с 400 мл O_2/dm^3 до 360 мл O_2/dm^3 , а в концентрате нанофильтрационного пермеата с 5000 мл O_2/dm^3 до 2280 мл O_2/dm^3 .

Abstract

PROCESSING INDUSTRIAL WASTE OF MILK FACTORY BY OZONE. PRELIMINARY RESULTS

Permeates (filtrates) obtained after nanofiltration of whey were treated by ozone-air mixture. Productive of ozon generator by ozone – 6 g/h (6000 ml/h); air flow – 4 l/min (240 l/h); the concentration of ozone in the ozone-air mixture – 25 mg/l. Found that ozonation process reduces the content of organic substances in nanofiltration permeate from 400 ml O_2/dm^3 to 360 ml O_2/dm^3 and in concentrate nanofiltration permeate from 5000 ml O_2/dm^3 to 2280 ml O_2/dm^3 .