

УДК 628.345

DOI: 10.15587/1729-4061.2022.252309

Коагуляційне очищення стоків молокопереробних підприємств відхідним FeSO_4

О. Г. Курилець, А. Б. Гелеш, В. О. Васійчук, З. О. Знак, А. С. Романів

Зі зростанням населення Землі проблема дефіциту харчів стає глобальною, і для виживання людства необхідно суттєво збільшити виробництво продуктів харчування, а відтак зростає забруднення довкілля.

Теоретично та практично обґрунтовано доцільність коагуляційного очищення стоків молокопереробних підприємств. Як коагулянт запропоновано використовувати багатотонажний відхід промислових підприємств – технічний феруму(II) сульфат.

Показано, що для експериментальних досліджень доцільно використовувати імітати молочних стоків на основі сухого молока.

Потенціометричним титруванням імітатів молочних стоків встановлено наявність двох точок ($\text{pH}=4,2$ та $8,3$), які характеризують межі буферної ємності розчинів. Обґрунтовано доцільність проведення процесу коагуляції молочних стоків в слаболужному середовищі за $\text{pH} \geq 8,3$, а для доведення вихідних стоків до цього значення pH використовувати 10 %-ну суспензію $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Експериментально підтверджено ефективність реагентного очищення молочних стоків за умови почергового введення коагулянта (технічного FeSO_4) та флокулянта (поліакриламід) у кількостях 120 та 40 мг/дм^3 відповідно, ступінь освітлення молочних стоків становлять 90 %, а залишкове значення ХСК – 76 $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$.

Показано, що завдяки дії ультразвуку вдалось значно скоротити час взаємодії і необхідну для досягнення $\text{pH} \geq 8,3$ кількість суспензії $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Таким чином, є підстави стверджувати про перспективність розроблення високоефективної технології коагуляційного очищення стоків молокопереробних підприємств, а одержані результати та зроблені висновки про технологічну доцільність використання у ролі коагулянта технічного FeSO_4 можуть знайти практичне застосування і в інших технологіях коагуляційного водоочищення стоків за умови доведення їхнього значення pH до 8,3.

Ключові слова: стоки молочних підприємств, коагуляційне очищення, коагуляція, флокуляція, ультразвукова активація.

1. Вступ

Молоко є цінним харчовим продуктом, оскільки містить практично всі необхідні для забезпечення нормального обміну речовин компоненти. Тому молочна галузь належить до провідних у харчовій промисловості та займає чільне місце у споживанні населення, зокрема частка витрат на молочні продукти становить близько 15 % від загальних витрат на харчування [1].

Отже, молочна промисловість відіграє надзвичайно важливу роль в забезпеченні мільярдів людей Землі харчовими продуктами та має значний економічний потенціал для розвитку, зокрема в Україні.

Однією з головних екологічних проблем в молочній промисловості є стічні води. Враховуючи результати досліджень, описаних у огляді [2], найдоцільнішим методом очищення молочних стоків є біологічний комплексний анаеробно-аеробний процес. Проте є значна кількість невеликих і середніх фермерських господарств, яким економічно не вигідно встановлювати дороговартісне, громіздке біологічне очищення. Зазвичай ці стічні води скидають в загальну каналізаційну систему, що є грубим порушенням норм, оскільки їхня забрудненість значно перевищує норми скиду стічних вод в каналізацію. Тобто це питання залишається не вирішеним. Для вирішення цієї проблеми доцільно використовувати фізико-хімічні методи очищення, зокрема за допомогою дешевих коагуляторів (коагулянтів і флокулянтів). Крім того, зазначені фізико-хімічні методи очищення можуть бути використані для вдосконалення існуючих чи розроблення нових біологічних методів очищення, зокрема на стадії так званої хімічно посиленої первинної обробки (Chemically enhanced primary treatment (CEPT)). Головним завданням CEPT є видалення та перенаправлення органічних і поживних речовин зі стічних вод. Це дає змогу відчутно знизити органічне навантаження на стадії біологічного очищення, а також одержати концентрований мул – цінний енергетичний ресурс. У залежності від характеристик стічних вод та реагентів за допомогою CEPT можна знизити значення: хімічного споживання кисню (ХСК) на 43,1–95,6 %; зважених речовин на 70,0–99,5 % і фосфатів на 40,0–99,3 % [3].

Тому дослідження, спрямовані на розроблення нових та інтенсифікацію існуючих фізико-хімічних методів очищення молочних стоків, є надзвичайно актуальними.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

З розвитком «зеленої хімії», широкого вжитку набувають природні (натуральні) коагулянти рослинного, тваринного та мікробіологічного походження (*Moringa oleifera*, гуарова камедь тощо) [4]. Їхньою головною перевагою є нетоксичність, здатність біологічно розкладатись, вони не підвищують вміст хлоридів і сульфатів у воді, що спрощує їх використання у системах повторного водовикористання. Проте, слід зазначити, що «зелені коагулянти» є менш ефективні у порівнянні з синтетичними, зазвичай мають змінний склад, потребують особливих умов зберігання тощо.

Промислові синтетичні коагулянти поділяють на дві категорії: на основі сполук Алюмінію і Феруму. Висока ефективність цих коагулянтів зумовлена їхньою здатністю в результаті розчинення утворювати багатозарядні поліядерні комплекси з високими сорбційними властивостями. Широке промислове використання знайшли хлориди, сульфати Алюмінію і Феруму, а також алюмінію гідроксохлорид, натрію алюмінат, феруму полісілікат, що зумовлено їхньою доступністю і відносною дешевизною. Високоєфективними є сучасні коагулянти на основі попередньо гідролізованих форм Алюмінію і Феруму: поліалюміній

хлорид (PAC), феруму полісульфат (PFS) та поліалюміній хлорид заліза (PAFC) [5] та їхніх комбінацій з «зеленими коагулянтами» [6]. Не дивлячись на ефективність зазначених коагулянтів, головним їхнім недоліком є висока ціна.

Тому в роботі [7] вибір оптимального коагулянта запропоновано здійснювати за такими критеріями: ціна коагулянта, ступінь зниження ХСК, об'єм одержаного осаду через дві години, доза коагулянта, відсоткова зміна рН стоків після стадії коагулювання. Тобто одним з визначальних критеріїв у виборі коагулянта є його ціна.

Для здешевлення коагуляційного очищення стоків запропоновано регенерувати відпрацьований коагулянт і повторно його використовувати [8]. Економічно доцільним є використання у ролі коагулянтів відходів інших виробництв. Зокрема, у ролі коагулянтів запропоновано використовувати цементний пил [9]. Всі ці методи менш ефективні від вищеописаних і мають, зазвичай, регіональний характер. Одним з великотонажних відходів світового промислового виробництва є солі Феруму, які утворюються у виробництві титану(IV) оксиду (TiO_2). В світовому масштабі близько 1,3 млн. тон, що становить 40 % загального вмісту Феруму у титанових рудах, втрачається [10]. Частка України у світовому виробництві пігментного титану оксиду – понад 2 % і відповідно утворюється значна кількість відхідного $FeSO_4$. Так, на кожен тону продукту одержують ~ 3...5 т кристалічного $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 5...6 т гідролісної сульфатної кислоти, яка містить 5,5...6,5 % мас. $FeSO_4$ [11].

Потужним чинником інтенсифікації процесу очищення стічних вод є акустичні коливання, зокрема ультразвукового діапазону. Під дією ультразвуку в водному середовищі відбуваються складні фізико-хімічні процеси, які сприяють: окисненню органічних речовин та зниженню ХСК, структуруванню, ущільненню та агломеруванню осаду тощо. В роботі [12] показано позитивний вплив попереднього ультразвукового оброблення суспензії $Ca(OH)_2$ на процес коагуляційного очищення стоків м'ясопереробних підприємств. Ефективність процесу за ХСК в залежності від концентрації і дози акустично обробленого $Ca(OH)_2$ зростала в 1,3...4,5 рази.

На основі критичного аналізу джерел інформації було встановлено, що, зазвичай, в вищеописаних дослідженнях використовували дорогі реагенти високої чистоти. Незважаючи на практичну доцільність введення багатотонажного відходу $FeSO_4$ у сферу водоочищення, цьому питанню не приділено достатньої уваги, а тому проблема є актуальною і потребує додаткового вивчення. Вищенаведене зумовлює необхідність проведення досліджень, які стануть надійним підґрунтям для створення високоефективної технології коагуляційного очищення стоків молокопереробних підприємств.

3. Мета та задачі дослідження

Метою досліджень було розроблення технологічних засад коагуляційного очищення стічних вод за допомогою відхідного $FeSO_4$ та технічного $Ca(OH)_2$ до норм, які дозволяють скидати вищезазначені стоки в загальну каналізаційну систему чи доквілля.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- дослідити вплив рН на процес коагулювання стоків;
- встановити значення ефективної дози коагулянта і флокулянта;
- вивчити вплив ультразвукового озвучування на ефективність використання суспензії $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

4. Матеріали та методи дослідження

У якості стоків використовували імітати на основі сухого молока (ДСТУ 4273:2003). Сухе молоко розводили згідно інструкції. А саме 1 г сухого молока вносили у мірну колбу ємкістю 100 мл., туди ж добавляли гарячої води (60°C). Суміш ретельно перемішували і після охолодження доводили до мітки. Далі, з приготованого молока відбирали аліквоту – 5 мл. і вносили її у мірну колбу ємкістю 500 мл. Об'єм до мітки доводили дистильованою водою. За такого розведення досягали вмісту органічних сполук у імітаті за $\text{ХСК} \approx 1650 \text{ мгО}_2 / \text{дм}^3$.

Для визначення впливу рН на коагуляційні властивості досліджуваної системи використовували потенціометричне титрування стандартними 0,1 М розчинами NaOH та HCl . Значення фіксували з допомогою рН-метра марки рН-673М і пари електродів – скляного ЭСЛ-43-07 і хлорсрібного ЭВЛ-1М. Початкове значення рН досліджуваної системи становило 6,3.

Для змішування реагентів в процесі коагуляційного очищення використовували реактор ємнісного типу об'ємом $0,5 \text{ дм}^3$, який було обладнано механічною мішалкою з регульованим числом обертів. Змішування проводили протягом 5 хв. Час та інтенсивність перемішування були обрані в результаті попередніх пошукових досліджень. Спочатку, за інтенсивного перемішування ($\text{Re}_m=8000$, $n=300 \text{ об/хв}$) до імітату вводили $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і перемішували 2 хв. Далі знижували інтенсивність перемішування до $\text{Re}_m=4000$ ($n=150 \text{ об/хв}$) і додавали коагулянт (FeSO_4), який перемішували протягом 1 хв. На наступному етапі швидкість перемішування знижували до $\text{Re}_m=800$ ($n=30 \text{ об/хв}$) після чого в систему вводили флокулянт (ПАА) і перемішували протягом ще 2 хв. Такий гідродинамічний режим давав змогу досягти достатньої гомогенізації основних компонентів досліджуваної системи та не призводив до руйнування утворених коагуляційних пластівців.

Відстоювання проб проводили в мірних циліндрах об'ємом $0,25 \text{ дм}^3$. Як коагулянт і флокулянт використовували 1 %-ні розчини технічного феруму(II) сульфату (ДСТУ 2463-94) та ПАА (ТУ 6-16-2531-81), а для стабілізації рН – насичений розчин та 10 %-ну суспензію $\text{Ca}(\text{OH})_2$, які готували з гашеного вапна (ДСТУ Б В.2.7-90:2011).

Концентрації розчинів коагулянта і флокулянта обирали з міркувань зручності лабораторних досліджень. Крім того, за вищих концентрацій розчину коагулянта знижується точність дозування. Для технології коагуляційного очищення визначальним є не початкова концентрація коагулянта і флокулянта, а їхня концентрація у стічній воді. Тому при масштабуванні процесів на виробничі об'єми доцільно відкорегувати початкові концентрації реагентів.

Оскільки забруднюючими домішками є різні за природою органічні речовини, тому інтегральну ефективність очищення оцінювали за зміною величини ХСК. Початкове значення ХСК досліджуваної системи становило

~1650 мг O₂/дм³. Величину ХСК визначали за стандартизованою методикою (ДСТУ ISO 6060: 2003), що ґрунтується на окисненні органічної частини водної фази сильним окисником – калію дихроматом у кислотному середовищі.

Вплив ультразвукових коливань на процес очищення стічних вод досліджували за допомогою УЗ-випромінювача магнітострикційного типу “Ultrasonic Disintegrator” UD-20; частота випромінювання – 22 кГц; номінальна потужність – 10,2 Вт.

Для характеристики ефективності очищення стічних вод використовували такі показники: ступінь освітлення (відношення висоти освітленої частини до загальної висоти стічної води в циліндрі, %), ступінь очищення ($(ХСК_{\text{поч.}} - ХСК_{\text{кінц.}}) / ХСК_{\text{поч.}} \cdot 100$ %), залишкове ХСК.

Аналіз і оброблення отриманих експериментальних результатів виконували із застосуванням стандартних програм Microsoft Office 2016. Для виведення математичних залежностей використовували метод найменших квадратів з апроксимацією значень відповідними функціями. У випадках, коли експериментально отримані криві мали складний характер, що зумовлено впливом різних, фізичних, фізико-хімічних та хімічних процесів, апроксимацію результатів проводили для відповідних інтервалів вхідних змінних. Поділ області визначення на інтервали здійснювали на основі загальних теоретичних уявлень про фізико-хімічну сутність процесів, що вивчались. Рівняння та значення величин вірогідностей апроксимацій (R²) подані у таблицях під відповідними рисунками.

5. Результати досліджень процесів коагуляційного очищення стоків молокопереробних підприємств

5.1. Дослідження впливу рН на процес коагулювання стоків

Результати дослідження впливу рН на коагуляційні властивості досліджуваної системи представлено на рис. 1. Диференціюванням кривої кислотно-основного титрування ($\Delta\text{pH}/\Delta V=f(\text{pH})$) встановлено наявність двох максимумів – за рН 4,2 і 8,3. Для математичного оброблення експериментальних результатів область значень розбили на 4 інтервали: 1– рН=6,3...4,2; 2 – рН=4,2...2,3; рН=6,3...8,3 та рН=8,3...10,2.

За рН=8,3 стічні води будуть малоагресивні, що значно знижує вимоги до корозійної стійкості обладнання. Відповідно спрощується і здешевлюється технологія очищення. Крім того, для доведення стоків до рН=8,3 можна використовувати дешевий товарний продукт – вапно будівельне (ДСТУ Б В.2.7-90:2011). У подальших дослідженнях вихідні стоки доводили до дещо вищого значення рН відносно теоретичного, що було зумовлено необхідністю нейтралізації залишкової кислотності коагулянта – технічного FeSO₄, та сульфатної кислоти, яка утворюється в процесі його гідролізу. Тому подальші дослідження проводили за рН \geq 8,3 з використанням насиченого розчину (вапняна вода) 1,5–1,65 г/л та 10 %-ної суспензії (вапняне молоко) Ca(OH)₂. Очікували, що крім збільшення рН використання Ca(OH)₂ сприятиме утворенню малорозчинних кальцієвих органічних та неорганічних сполук.

Утворені сполуки Кальцію відіграватимуть роль центрів коагуляції, а оптимальне рН сприятиме швидкому осадженню дисперсних частинок.

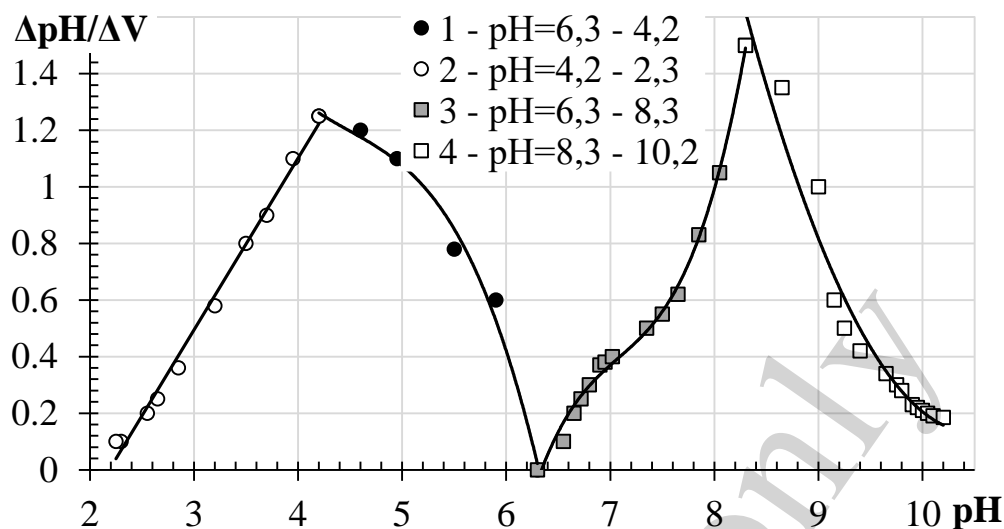


Рис. 1. Результати кислотно-основного титрування імітату молочних стоків

Таблиця 1

Рівняння апроксимації експериментальних отриманих результатів кислотно-основного титрування імітату молочних стоків (рис. 1)

№ з/п	Інтервал рН	Рівняння та значення величин вірогідностей апроксимацій (R^2)
1	6,3–4,2	$\Delta pH/\Delta V = -0,1352pH^3 + 1,8201pH^2 - 8,3718pH + 14,334$; $R^2 = 0,9898$
2	4,2...2,3	$\Delta pH/\Delta V = 0,6072pH - 1,3275$; $R^2 = 0,9931$
3	6,3...8,3	$\Delta pH/\Delta V = 0,3873pH^3 - 8,2264pH^2 + 58,565pH - 139,34$; $R^2 = 0,9948$
4	8,3...10,2	$\Delta pH/\Delta V = 0,3121pH^2 - 6,5424pH + 34,42$; $R^2 = 0,9611$

5. 2. Встановлення значення ефективної дози коагулянта і флокулянта

Проведені дослідження підтвердили припущення, за умови використання розчину $Ca(OH)_2$ спостерігалось швидке утворення агломератів, однак їхня стійкість і швидкість седиментації були низькими. Тому, для інтенсифікації процесу седиментації і утворення стійких частинок, провели дослідження впливу концентрації коагулянта $FeSO_4$ на ступінь освітлення стоків в часі (рис. 2). Коагулянт дозували по 1, 3, 5 та 10 cm^3 на 250 cm^3 стічних вод, що становило відповідно 40, 120, 200, 400 mg/dm^3 .

Технологічно доцільна концентрація коагулянту за якої одержали найкращі показники освітлення рівна 120 mg/dm^3 . У випадку збільшення чи зменшення концентрації коагулянта процес розділення погіршувався (рис. 2, криві 1, 3, 4). За концентрації коагулянта 120 mg/dm^3 на 230-ій хвилині ступінь освітлення (α) становив 86,5%. Одержані освітлені стоки були візуально прозорі без колоїдних включень.

Для цих стоків було визначено значення ХСК. Усереднені результати досліджень наведено у табл. 3.

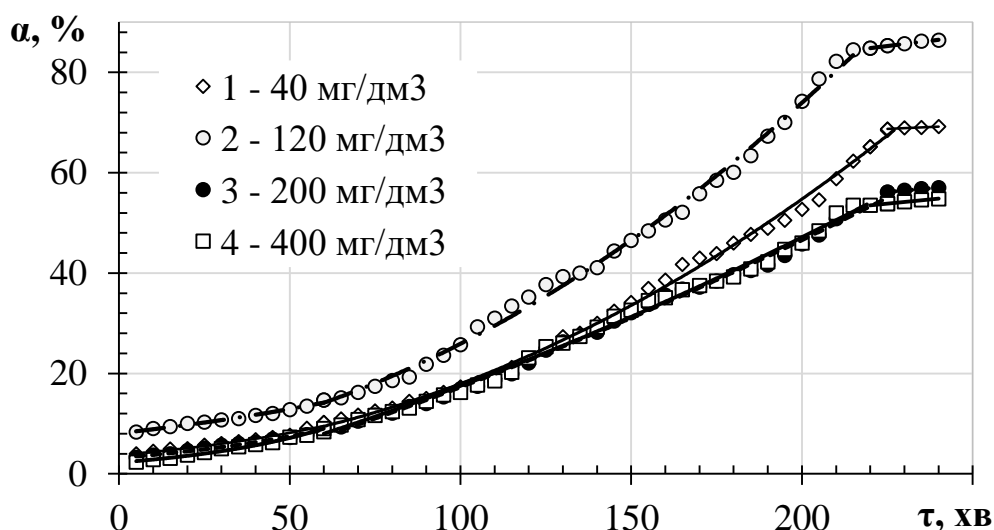


Рис. 2. Залежність ступеня освітлення стоків в часі від концентрації коагулянта FeSO₄, мг/дм³: 1 – 40; 2 – 120; 3 – 200; 4 – 400.

Таблиця 2

Рівняння апроксимації експериментальних отриманих результатів дослідження впливу концентрації коагулянта FeSO₄ на ступінь освітлення стоків (рис.2)

C(FeSO ₄), мг/дм ³	Стадії процесу освітлення та їхня тривалість		
	Пластівцеутворення, 5–60 хв	Седиментація частинок, 60–220 хв	Ущільнення осаду, 220–240 хв
Рівняння та величини вірогідностей апроксимацій (R ²)			
40	$\alpha=3,7564e^{0,0155\tau}$; R ² =0,9753	$\alpha=0,0011\tau^2+0,0346\tau+3,4095$; R ² =0,9968	$\alpha=0,032\tau+61,51$; R ² =0,9846
120	$\alpha=8,085e^{0,0094\tau}$; R ² =0,9854	$\alpha=0,0014\tau^2+0,0695\tau+5,1097$; R ² =0,9965	$\alpha=0,0815\tau+66,927$; R ² =0,9897
200	$\alpha=3,1889e^{0,017\tau}$; R ² =0,9859	$\alpha=0,0004\tau^2+0,1712\tau-4,0954$; R ² =0,9944	$\alpha=0,0692\tau+40,485$; R ² =0,9723
400	$\alpha=2,2591e^{0,0231\tau}$; R ² =0,9812	$\alpha=0,0005\tau^2+0,1534\tau-3,5951$; R ² =0,9942	$\alpha=0,0686\tau+38,392$; R ² =0,9897

Таблиця 3

Вплив концентрації коагулянта на ступінь очищення молочних стоків

Кількість коагулянта FeSO ₄ (1 %)	см ³ /250 см ³	1	3	5	10
	мг/дм ³	40	120	200	400
Залишкове ХСК освітлених стоків	мгО ₂ /дм ³	1060	573	968	780
Ступінь очищення	%	35,7	60,6	41,3	52,6

З метою інтенсифікації і поглиблення процесу коагулювання, було проведено серію дослідів з використанням флокулянта – 1 % розчину ПАА. Експериментально було встановлено, що значний вплив на ефективність процесу має почерговість додавання реагентів (коагулянта та флокулянта). Так, введення у досліджувану систему спочатку флокулянта ПАА, а потім коагулянта FeSO₄ не дало відчутного ефекту. За умови зворотного порядку

введення, в досліджуваній системі спостерігався процес активної агрегації частинок уже на початку експерименту. У зазначених пошукових дослідженнях у систему вводили 1, 3, 5 і 10 см³ флокулянту ПАА на 250 см³ стоків. Результати експериментальних досліджень подано в табл. 4.

Таблиця 4

Впливу концентрації ПАА на ступінь очищення молочних стоків

Кількість ПАА (1 %)	см ³ /250 см ³	1	3	5	10
	мг/дм ³	40	120	200	400
ХСК залишкове	мгО ₂ /дм ³	76	140	95	171
Ступінь очищення	%	95,4	91,5	94,2	89,6

Як видно з табл. 4, із збільшення концентрації ПАА ступінь очищення за ХСК зменшувався. Найкращий результат отримали за мінімальної кількості флокулянта, що відповідає концентрації ПАА 40 мг/дм³.

Для уточнення значення технологічно доцільної концентрації флокулянта було проведено дослідження, в якому у систему вводили 0,5, 1,0 і 1,5 см³ флокулянту ПАА на 250 см³ стоків, що становило відповідно, мг/дм³: 20, 40, 60. На основі отриманих результатів було побудовано графічні залежності ступеня освітлення розчину в часі за вищезазначених концентрацій флокулянта (рис. 3).

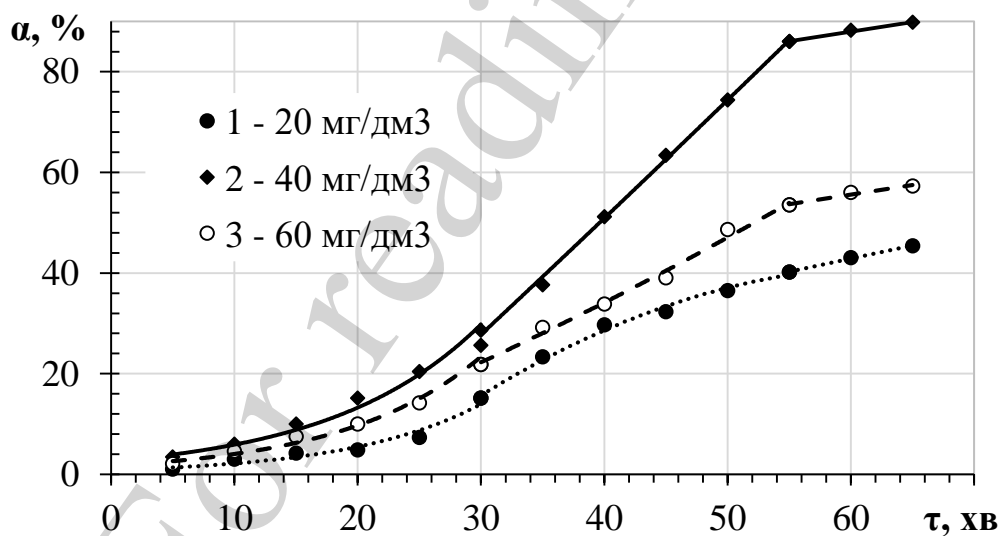


Рис. 3. Залежність ступеня освітлення стоків в часі від концентрації флокулянта ПАА, мг/дм³: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60

В початковий момент часу протягом 20–25 хв в усіх трьох пробах спостерігалось утворення і укрупнення пластівців та їхнє повільне осадження. Надалі, після 30 хв в усіх пробах відбувалось пряmlinійне зростання ступеня освітлення, а після 60 хв – ступінь освітлення змінювався незначно. Як видно з рисунка, найінтенсивніше процес осадження відбувався за концентрації ПАА 40 мг/дм³ ПАА. На 60-ій хвилині експерименту крива 2 виходить на плато,

ступінь освітлення практично досягає 90 %. Для інших дослідів ступінь освітлення не перевищує 45...55 %.

Таблиця 5

Рівняння апроксимації експериментальних отриманих результатів дослідження впливу концентрації флокулянта ПАА на ступінь освітлення стоків (рис.3)

C(ПАА), мг/дм ³	Стадії процесу освітлення та їхня тривалість		
	Пластівцеутворення, 5–30 хв	Седиментація частинок, 30–55 хв	Ущільнення, 55– 65 хв
	Рівняння та величини вірогідностей апроксимацій (R^2)		
20	$\alpha=0,8437e^{0,0936\tau};$ $R^2=0,9575$	$\alpha=-0,0154\tau^2+2,2936\tau-$ 38,94; $R^2=0,9903$	$\alpha=0,52\tau+11,667;$ $R^2=0,998$
40	$\alpha=2,6224e^{0,081\tau};$ $R^2=0,9633$	$\alpha=0,0019\tau^2+2,1827\tau-$ 39,389; $R^2=0,9982$	$\alpha=0,38\tau+65,2;$ $R^2=0,9918$
60	$\alpha=1,6762e^{0,0878\tau};$ $R^2=0,9904$	$\alpha=0,0054\tau^2+0,8126\tau-$ 6,9543; $R^2=0,9911$	$\alpha=0,38\tau+32,8;$ $R^2=0,9678$

5. 3. Вплив ультразвукового озвучування на ефективність використання суспензії Ca(OH)₂

У пошукових дослідженнях для стабілізації рН як лужний реагент використовували насичений розчин Ca(OH)₂. Внаслідок низької розчинності Ca(OH)₂ (1,65 г/дм³), технологічне використання таких низькоконцентрованих розчинів є економічно витратним. Тому у технологічних процесах зазвичай використовують Ca(OH)₂ у вигляді вапняного молока – 10 % суспензії, повнота використання якої залежить від гідродинаміки процесу та активності частинок твердої фази. Як зазначалось раніше ефективним способом активування суспензії Ca(OH)₂ є дія на неї ультразвукових акустичних коливань. Тому було проведено дослідження впливу УЗ-випромінювання на значення рН реакційного середовища. Результати досліджень наведено на рис. 4.

У експериментах з механічним перемішуванням без УЗ-озвучування протягом перших 30 с після введення суспензії Ca(OH)₂ фіксували різке зростання лужності від рН=6,3 до рН=8 за об'єму введеної суспензії 3 мл (залежність 3). Із зменшенням об'єму введеної в реакційне середовище суспензії Ca(OH)₂ максимальне зафіксоване значення рН закономірно знижувалось (залежності 1, 2). Надалі в процесі перемішування значення рН монотонно знижувалось і на 13–15 хв стабілізувалось на рівні 6,4–7. В усіх випадках не вдалось досягти необхідно рН \geq 8,3. Під дією УЗ-випромінювання характер зміни рН реакційного середовища в часі, незалежно від кількості введеної суспензії Ca(OH)₂ суттєво змінюється (рис. 4, залежності 4–6). Як і в першому випадку спостерігали різке зростання рН на початку процесу, але надалі характер зміни рН абсолютно інший: рН реакційної суміші продовжував зростати і через 2...3 хв, досягнувши значення 8,4...8,7 виходив на плато. Тобто, завдяки дії ультразвуку вдалось значно скоротити час взаємодії та кількість необхідної для досягнення рН \geq 8,3 суспензії Ca(OH)₂.

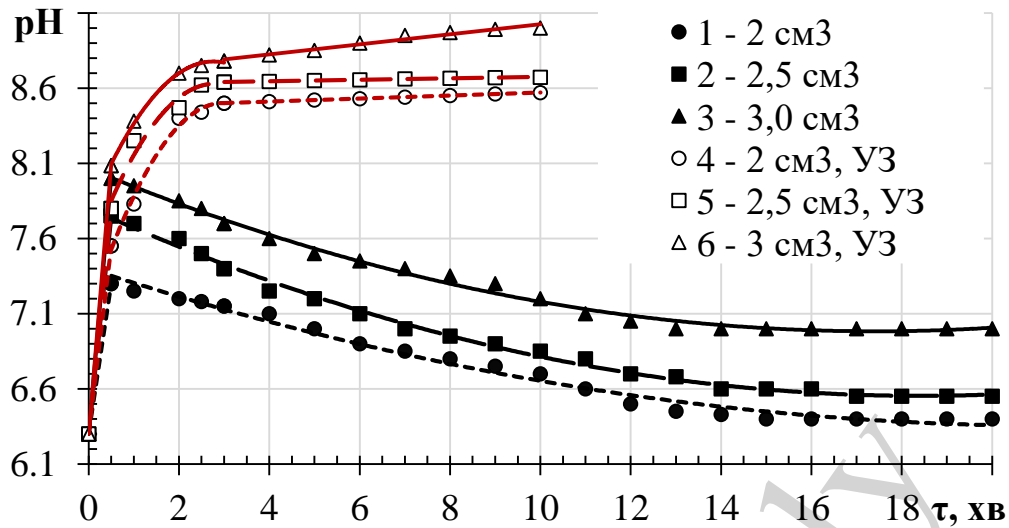


Рис. 4. Залежність рН стічної води від кількості 10 %-ної суспензії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та дії ультразвуку. Об'єм $\text{Ca}(\text{OH})_2$, см³: 1, 4 – 2,0; 2, 5 – 2,5; 3, 6 – 3,0. $V_{\text{проб.}}=250 \text{ см}^3$; 1, 2, 3 – за механічне перемішування ($\text{Re}_m=8000$, $n=300 \text{ об/хв}$); 4, 5, 6 – під дією УЗ-випромінювання

Таблиця 6

Рівняння апроксимації експериментальних отриманих результатів дослідження впливу кількості $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та дії ультразвуку на значення рН стоків (рис.4)

Механічне перемішування	$V(\text{Ca}(\text{OH})_2)$, см ³ /250 см ³	Стадії процесу та їхня тривалість		
		1 стадія, 0–0,5 хв	2 стадія, 0,5–20 хв	
		Рівняння та величини вірогідностей апроксимацій (R^2)		
	2,0	$\text{pH}=2\tau+6,3; R^2=1$	$\text{pH}=0,0023\tau^2-0,0971\tau+7,3992; R^2=0,9868$	
	2,5	$\text{pH}=2,9\tau+6,3; R^2=1$	$\text{pH}=0,0037\tau^2-0,1357\tau+7,8025; R^2=0,9951$	
	3,0	$\text{pH}=3,4\tau+6,3; R^2=1$	$\text{pH}=0,0036\tau^2-0,1244\tau+8,0656; R^2=0,9933$	
Механічне перемішування та УЗ		1 стадія, 0–0,5 хв	2 стадія, 0,5–3 хв	3 стадія, 3–10 хв
	2,0	$\text{pH}=2,5\tau+6,3; R^2=1$	$\text{pH}=-0,1615\tau^2+0,9568\tau+7,0859; R^2=0,9921$	$\text{pH}=0,01\tau+8,47; R^2=1$
	2,5	$\text{pH}=3\tau+6,3; R^2=1$	$\text{pH}=-0,1485\tau^2+0,8282\tau+7,4741; R^2=0,9657$	$\text{pH}=0,0047\tau+8,6263; R^2=0,9945$
	3,0	$\text{pH}=3,57\tau+6,3; R^2=1$	$\text{pH}=-0,1331\tau^2+0,7355\tau+7,7607; R^2=0,9977$	$\text{pH}=0,0333\tau+8,6908; R^2=0,9652$

6. Обговорення результатів коагуляційного очищення стоків молокопереробних підприємств

Наявність двох піків на кривих кислотно-основного титрування імітатів молочних стоків (рис. 1) можна пояснити буферними властивостями молока.

Для кількісної характеристики буферної здатності молока введено поняття «буферна ємність», Буферна ємність свіжого молока за кислотою становить 1,7–2,6 см³, а за лугом – 1,2–1,4 см³ [13]. Однак досліджувані імітати молочних стоків були розведеними розчинами сухого молока, і для них вищезазначені показники не були досліджені. Було встановлено, що для них також є характерною «буферна ємність», яка за лугом є меншою чим за кислотою і досягає своєї межі за рН=8,3.

В молоці виділяють фосфатний ($pK=7$), гідрогенкарбонатний ($pK=6,5$), білковий ($pK=6,0$), цитратний ($pK=5,6$ та $4,4$) та лактатний ($pK=3,9$) буфери. В процесі титрування кислотою відбувається поступове зниження рН (крива 1). Відповідно послідовно починають працювати всі вищеперелічені буферні системи. Згідно даних літератури [13] в свіжому молоці за $pH < 5,2$ буферна здатність молока буде вичерпана і рН буде різко знижуватись. У досліджуваній системі (крива 1) таке зниження починається за $pH=4,2$. Такий зсув можна пояснити тим, що для приготування імітатів молочних стоків використовували сухе молоко, яке пройшло термічне оброблення. Як було встановлено у роботі [14], в результаті нагрівання молока до $100\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається зміщення буферної ємності з $pH=5,1$ до $pH=4,7$. Це пояснюють змінами зумовленими утворенням кальцію фосфату, який хімічно відмінний від його нативної міцелярної форми. В процесі подальшого підкислення імітатів відбувається монотонне практично прямолінійне зниження значення $\Delta pH/\Delta V$, що свідчить про відсутність ефекту буферування (крива 2). При додаванні до імітату молочних стоків луку спостерігаємо поступове зростання рН (крива 3). Нелінійність отриманої залежності можна пояснити наявністю білкового, гідрогенкарбонатного та фосфатного буферів. За $pH=8,3$ (крива 4) відбувається різке прямолінійне зниження значення $\Delta pH/\Delta V$, яке уповільнюється в інтервалі $pH=9,2-10,2$, що можна пояснити взаємодією жирних кислот молока з лугом. Отримані результати добре корелюються з результатами одержаними в роботі [15].

В процесі дослідження впливу концентрації коагулянта (FeSO_4) на ступінь освітлення і тривалість процесу одержали характерні коагуляційні залежності (рис. 2). В процесі дослідження впливу концентрації коагулянта (FeSO_4) на ступінь освітлення і тривалість процесу одержали характерні коагуляційні залежності (рис. 2). На всіх залежностях зміни ступеня освітлення системи в часі можна виділити три характерні стадії перебігу процесу. Перша стадія (від 5хв до 60 хв) – це зародження і агрегація колоїдних частинок з утворенням пластівців.

Друга стадія – осадження утворених пластівців (відбувається до 220 хв). Надалі утворений осад ущільнюється – це завершальна третя стадія і вона є повільною. Встановлено, що за концентрації FeSO_4 120 мг/дм^3 та тривалості процесу 230 хв досягнуто найвищих ступенів освітлення та очищення – 86,5 та 60,6 % (табл. 3) відповідно. Залишкове значення ХСК в освітлених стоках – $573\text{ мгO}_2/\text{дм}^3$. З такими показниками стічні води можуть бути скинуті в загальну каналізаційну систему для наступного біологічного доочищення, а одержаний органовмісний осад (мул) – на перероблення (технологія СЕРТ). Ці залежності добре узгоджуються з класичними для коагуляції, але нами в процесі використано відхідний FeSO_4 , який мало досліджений як коагулянт, а тому вважаємо, що отримані дані оригінальні і необхідні для розроблення технології.

Значна тривалість процесу коагуляції (230 хв) зумовлює потребу у громіздкому апаратурному оформленні процесу. Тому використання флокулянту (ПАА) відчутно інтенсифікувало та поглибило процес коагуляційного очищення (рис. 3, табл. 4). Характер кривих освітлення не змінився (рис. 3), проте відчутно зменшилась тривалість процесу – 60 хв. Тобто тривалість коагуляційного очищення молочних стоків скоротилась майже в 3 рази. Крім того, використання

флокулянта відчутно покращило показники очищення води. Так, за концентрації ПАА 40 мг/дм^3 досягнуто найвищих ступенів освітлення та очищення – 90,0 та 95,4 % (рис. 3, табл. 4) відповідно. Тобто суттєву роль в процесі очищення відіграє доза флокулянта. Так за умови недостачі флокулянта ($C_{\text{ПАА}}=20 \text{ мг/дм}^3$) він не може зв'язати всі коагуляційні конгломерати, а тому ступінь освітлення стоків не перевищує 45 % (рис. 3). За технологічно доцільної концентрації флокулянта ($C_{\text{ПАА}}=40 \text{ мг/дм}^3$) утворюються окремі щільні і достатньо великі агломерати, які схильні до швидкої і практично повної седиментації. У випадку підвищення концентрації флокулянта ($C_{\text{ПАА}}=60\dots400 \text{ мг/дм}^3$) ступінь очищення незначно, а ступінь освітлення відчутно погіршуються. Це можна пояснити утворенням трьохмірної просторової сітки з молекул ПАА, яка стабілізує суспензію (рис. 3, табл. 4). Залишкове значення ХСК в освітлених стоках – $76 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. Слід зазначити, що залишковий вміст ХСК освітленої рідкої фази не перевищує граничні допустимі концентрації і такі очищені стоки можуть бути скинуті у довкілля не завдаючи йому шкоди.

В процесі дослідження було встановлено, що у випадку використання для коагуляційного очищення 10 % суспензії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ спостерігається її значна перевитрата. Зокрема, в процесі механічного перемішування молочних стоків і певної дози суспензії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рис. 4, залежності 1–3) не вдалось досягнути необхідного значення $\text{pH} \geq 8,3$. Це можна пояснити утворенням нерозчинних продуктів взаємодії на поверхні суспендованих частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$, які блокують подальшу взаємодію реагента. Натомість, за тих самих умов, в результаті дії акустичних коливань УЗ-діапазону вдалось відчутно скоротити час взаємодії і досягти $\text{pH}=8,4\dots8,7$. Такий позитивний ефект можна пояснити тим, що внаслідок дії акустичних коливань в гетерогенній системі інтенсифікуються дифузійні процеси. Крім того, під дією УЗ-випромінювання у водному середовищі збуджується явище кавітації, яке супроводжується низкою різних ефектів, зокрема – кумулятивного ефекту. Внаслідок дії кавітаційних мікроструменів відбувається диспергування частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та оновлення їхньої поверхні в результаті руйнування малорозчинних продуктів взаємодії. Все це загалом, призводить до збільшення площі контактування та підвищення реакційної здатності активованих частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Слід відмітити, що дослідження впливу ультразвуку проводили лише для однієї частоти та потужності випромінювання. Це зумовлює певні обмеження у використанні одержаних результатів і може трактуватись як недолік зазначеного дослідження. Водночас, ці обмеження відкривають нові перспективи подальших досліджень, зокрема, доцільно дослідити вплив частоти і потужності УЗ-випромінювання на показники процесу кавітаційного очищення.

7. Висновки

1. Встановлено, що технологічно процес коагуляційного очищення молочних стоків проводити в слаболужному середовищі за $\text{pH}=8,3$, а доведення вихідних стоків до цього значення pH здійснювати за допомогою 10 %-ної суспензії $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

2. Для інтенсифікації процесу осадження колоїду, що утворився після підлугування молочних стоків, запропоновано почергово вводити коагулянт – технічний FeSO_4 , та флокулянт – ПАА у кількостях, мг/дм^3 : 120 та 40 відповідно. За таких умов протягом 1 години вдалось досягти ступеня освітлення 90 % і залишкового значення ХСК в очищених стоках $76 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$. Ці значення не перевищують нормативних показників, а тому таку воду можна використовувати для господарських потреб, або скидати у довкілля.

3. Використання УЗ-озвучування молочних стоків на стадії корегування рН до значення $\geq 8,3$ дало змогу збільшити повноту використання 10 %-ної суспензії Ca(OH)_2 та відчутно зменшити тривалість процесу.

Література

1. Ahmad, T., Aadil, R. M., Ahmed, H., Rahman, U. ur, Soares, B. C. V., Souza, S. L. Q. et. al. (2019). Treatment and utilization of dairy industrial waste: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 88, 361–372. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.04.003>
2. Kumar Awasthi, M., Paul, A., Kumar, V., Sar, T., Kumar, D., Sarsaiya, S. et. al. (2022). Recent trends and developments on integrated biochemical conversion process for valorization of dairy waste to value added bioproducts: A review. *Bioresource Technology*, 344, 126193. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126193>
3. Shewa, W. A., Dagne, M. (2020). Revisiting Chemically Enhanced Primary Treatment of Wastewater: A Review. *Sustainability*, 12 (15), 5928. doi: <https://doi.org/10.3390/su12155928>
4. Muniz, G. L., Borges, A. C., Silva, T. C. F. da. (2020). Performance of natural coagulants obtained from agro-industrial wastes in dairy wastewater treatment using dissolved air flotation. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101453. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101453>
5. El Foulani, A.-A., Jamal-eddine, J., Lekhlif, B. (2022). Study of aluminium speciation in the coagulant composite of polyaluminium chloride-chitosan for the optimization of drinking water treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 158, 400–408. doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.12.028>
6. Lapointe, M., Papineau, I., Peldszus, S., Peleato, N., Barbeau, B. (2021). Identifying the best coagulant for simultaneous water treatment objectives: Interactions of mononuclear and polynuclear aluminum species with different natural organic matter fractions. *Journal of Water Process Engineering*, 40, 101829. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101829>
7. Qasim, W., Mane, A. V. (2013). Characterization and treatment of selected food industrial effluents by coagulation and adsorption techniques. *Water Resources and Industry*, 4, 1–12. doi: <https://doi.org/10.1016/j.wri.2013.09.005>
8. Chakraborty, T., Balusani, D., Smith, S., Santoro, D., Walton, J., Nakhla, G., Ray, M. B. (2020). Reusability of recovered iron coagulant from primary municipal sludge and its impact on chemically enhanced primary treatment. *Separation and Purification Technology*, 231, 115894. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115894>

9. Mahmoud, E. K. (2013). Application of cement kiln dust for chemically enhanced primary treatment of municipal wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 52 (25-27), 4698–4704. doi: <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.810384>
10. Sam, J., Kirankumar, P. S., Sanath, K., Prathish, K. P. (2021). Development of saleable chloride free iron oxide from hazardous waste in titanium industries via layered double hydroxide formation. *Journal of Environmental Management*, 290, 112566. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112566>
11. Kalymon, Y., Helesh, A., Yavorskyi, O. (2012). Hydrolytic Sulphate Acid Evaporation by Waste Gases from Burning Furnaces of Meta-Titanic Acid Paste. *Chemistry & Chemical Technology*, 6 (4), 423–429. doi: <https://doi.org/10.23939/chcht06.04.423>
12. Savchuk, L., Znak, Z., Kurylets, O., Mnykh, R., Olenych, R. (2017). Research into processes of wastewater treatment at plants of meat processing industry by flotation and coagulation. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (10 (87)), 4–9. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.101736>
13. Остроумова, Т. А. (2004). *Химия и физика молока*. Кемерово, 196.
14. Wang, Q., Ma, Y. (2020). Effect of temperature and pH on salts equilibria and calcium phosphate in bovine milk. *International Dairy Journal*, 110, 104713. doi: <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2020.104713>
15. Bai, Y., Zhao, D. (2015). The acid–base buffering properties of Alxa bactrian camel milk. *Small Ruminant Research*, 123 (2-3), 287–292. doi: <https://doi.org/10.1016/j.smallrumres.2014.10.011>