

Національний університет цивільного захисту України
Державної служби України з надзвичайних ситуацій

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Макаров Євген Олексійович

УДК 504.064

ДИСЕРТАЦІЯ

ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРОЦЕСУ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРОБНИХ ПІДПРИЄМСТВ

Спеціальність – 183 Технології захисту навколишнього середовища

Галузь знань –18 Виробництво та технології

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Є.О. Макаров

Науковий керівник

Андронов Володимир Анатолійович,
доктор технічних наук, професор,
заслужений діяч науки і техніки України

Харків – 2023

АНОТАЦІЯ

Макаров Є.О. Підвищення екологічної безпеки процесу очистки стічних вод молокопереробних підприємств. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 183 – Технології захисту навколишнього середовища – Національний університет цивільного захисту України, Державна служба України з надзвичайних ситуацій, Харків, 2023.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливого науково-практичного завдання в галузі технологій захисту навколишнього середовища, а саме, підвищенню екологічної безпеки процесу очистки стічних вод молокопереробних підприємств шляхом встановлення колоїдно-хімічних закономірностей і раціональних хіміко-технологічних параметрів очищення хімічними та електрохімічними методами.

У **вступі** подано загальну характеристику дисертаційної роботи. Обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульовано мету роботи та основні завдання дослідження, показано зв'язок роботи з науковими програмами. Наведено дані про особистий внесок здобувача, апробацію роботи та публікації.

У **першому розділі СУЧАСНІ ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРОБНИХ ПІДПРИЄМСТВ** надано аналітичний огляд стану сучасної молокопереробної промисловості України. Визначені проблеми та перспективи розвитку галузі з урахуванням впливу воєнного стану, що був запроваджений після повномасштабного російського вторгнення. Встановлено, що вітчизняне виробництво молока та виробів з нього, не дивлячись на суттєві проблеми та навіть під час широкомасштабної війни, здатне не тільки вижити, а й повільно, але нарощувати об'єми виробництва та продажів. Тому перспективність молочної галузі України, як на внутрішньому ринку, так і на

ринку країн Європейського Союзу є безсумнівною. Показано, що при зростанні кількості і потужностей молокопереробних підприємств, збільшенні об'ємів готової продукції, зростатиме і кількість стічних вод, які за складом та властивостями є небезпечними для навколишнього середовища та потребують заходів для очищення і знешкодження. На основі аналізу наукової та патентної літератури вивчено хімічний склад, фізико-хімічні та санітарно-гігієнічні властивості стічних вод молокозаводів, встановлені шляхи потрапляння забруднювачів до стічних вод, визначені найбільш небезпечні компоненти, які, при безвідповідальному скиду у водні джерела, можуть призвести до негативних наслідків у навколишньому середовищі. Проаналізовано літературні джерела щодо методів очищення стічних вод молокопереробних підприємств. Визначені найбільш використовувані в схемах очистки комбінації хімічних, механічних, фізико-хімічних, електрохімічних та біологічних методів, які дозволяють знизити концентрацію найбільш небезпечних забруднювачів в цих водах – етеророзчинних речовин (ЕРР) – жирів, білків, інших органічних речовин до нормативних показників. Особливу увагу приділено електрохімічним методам, використання яких для очистки стічних вод молокозаводів є обґрунтованим та найбільш прийнятним з еколого-економічної точки зору. Надано порівняльну характеристику електрохімічних методів, визначені переваги та недоліки. Встановлено, що найбільш перспективними, які дозволяють отримати найвищий ступінь очистки, є електрохімічні методи, а саме, електрокоагуляція. Спираючись на 12 принципів «зеленої хімії» та на принципи сталого розвитку, сформульовано основні напрями для підвищення екологічної безпеки електрохімічних методів очистки.

У другому розділі МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ наведені матеріали та методи дослідження, які використовувались для досягнення мети та рішення основних завдань дисертаційної роботи. Надана хіміко-технологічна характеристика процесів утворення загального стоку, а також схем очистки стічних вод, яка складена на основі вивчення існуючих схем та споруд на молокопереробних підприємствах Сумської і Харківської областей. Описана

технологічна схема очистки стічних вод на ТОВ «Богодухівський молзавод» Харківської області, яка включає очистку механічним та хімічним (реагентним) методами. Встановлено, що існуюча схема не дозволяє отримати воду після очистки з показниками, які б надавали можливість скиду в системи централізованого водовідведення або на споруди біологічної очистки. Наведений опис лабораторних методів дослідження процесів хімічної та електрохімічної очистки стічних вод молокозаводів, а також лабораторні методики визначення хімічного складу, фізико-хімічних та санітарно-гігієнічних властивостей стічних вод. Наведені методи математичної обробки результатів експериментальних досліджень та основні прийоми, які використовувались для отримання максимально достовірних результатів.

У **третьому розділі ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРОБНОГО ПІДПРИЄМСТВА** представлені дослідження умов та закономірностей утворення і формування стічних вод молокопереробного підприємства. Встановлено, що процес формування загального стоку відбувається у складних виробничих умовах, що включають раптові викиди сильно забруднених стоків з високою концентрацією основних забруднювачів, нестабільний об'єм вод, які утворюються в різних технологічних процесах, залежність об'єму і складу вод від сезону, виробничої зміни, часу доби тощо. Досліджено хімічний склад стічних вод за основними показниками, які регламентуються при викиді стоків у систему водовідведення та на споруди біологічної очистки. Визначено, що хімічний склад загального стоку молокопереробного підприємства не відповідає вимогам скиду. Норми суттєво перевищені по наступним показникам: ХСК – у 4–24 рази; концентрація ЕРР – у 8–26 разів; концентрація ортофосфат-іонів – у 10–15 разів; концентрація ЗР – у 4–10 разів. Показник реакції середовища рН стічних вод є кислим, а по нормам має бути нейтральним або слабко лужним. Порівняльна характеристика окремих виробництв свідчить про те, що найбільш забруднені стічні води утворюються в процесі виробництва масла (цех масла) і сиру (цех сиру). Меншими концентраціями забруднювачів характеризуються стічні води з відділення

приймання сировини та цеху плавлених сирів. Наведені результати дослідження процесів реагентних (хімічних) методів очистки, встановлені хіміко-технологічні та колоїдно-хімічні закономірності, а також умови гідролізу солей металів FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і FeCl_3 у стічних водах молокозаводів, за яких забезпечується достатньо високий ступінь очистки за ЕРР (85-87 %). Показаний взаємозв'язок між ефектом очистки, рН середовища, хімічною природою, механізмом гідролізу і концентрацією солей металів. Встановлено, що при очистці стічних вод молокозаводів від ЕРР реагентним (хімічним) методом найбільш ефективним є додавання FeCl_3 в концентрації 150-200 мг/дм³ при рН середовища 9,5-10. При цьому утворюється найменша кількість шламу. Зазначається, що додавання солей металів має і негативні аспекти, а саме, вторинне забруднення стічних вод аніонами солей – хлорид- або сульфат-іонами. Показано, що використання методу реагентно-електрофлотаційної очистки стічних вод молокозаводів для видалення ЕРР та завислих речовин забезпечує необхідний ступінь очистки в області вивчених технологічних параметрів. Встановлено, що зниження концентрації ЕРР до 40 мг/дм³ (при гранично допустимій концентрації для стічних вод молокозаводів 50 мг/дм³) можливо тільки при високій тривалості електрофлотаційної обробки (20-30 хвилин), густини електричного струму (0,05 А/см²) і електричної напруги (26 В), що призводить до високих витрат електроенергії. Недоліком є утворення великої кількості флотошламу, який потребує спеціальної обробки та зневоднення, що збільшує експлуатаційні витрати. Встановлено, що комбінація реагентних (хімічних) методів очистки з електрофлотаційною обробкою не дозволяє отримати очищену стічну воду з достатнім ступенем очистки (за ЕРР цей показник не перевищує 88%). Тому застосування цієї комбінації методів можливо тільки для стічних вод, в яких вміст ЕРР не перевищує 400 мг/дм³. При вмісті ЕРР > 400 мг/дм³ у стічних водах такий метод не забезпечуватиме максимально допустимого вмісту ЕРР в очищеній воді 50 мг/дм³. Встановлено, що у випадку використання сталевих електродів процес електрокоагуляції стічних вод молокозаводів протікає в несприятливих технологічних умовах: дисперсна

фаза щільно налипає на електроди, відповідно, швидко зменшується корисна площа електродів, яка здатна регенерувати коагулянти – іони феруму тощо. У випадку алюмінієвих електродів оброблена вода та шлам мають суттєво кращі характеристики: шлам щільний, швидко осаджується та достатньо легко відділяється від освітленої частини стічних вод. Проведені дослідження хіміко-технологічних та колоїдно-хімічних закономірностей електрохімічного одержання коагулянтів на основі алюмінію для електрокоагуляційного очищення стічних вод молокопереробних підприємств. Встановлено, що ефективність електрохімічного утворення та хімічна природа коагулянтів (гідроксидів металів, комплексних іонів) безпосередньо залежить від умов проведення процесу: рН середовища і хімічного складу стічних вод, густини електричного струму, тривалості проведення процесу електрокоагуляції. Вплив рН середовища та тривалості процесу електрокоагуляції досліджено у двох випадках реалізації технологічного процесу: при додаванні лужної добавки до і після проведення електрокоагуляційної очистки. У випадку реалізації першого випадку зроблені наступні висновки. При електрокоагуляції кислих та слабо кислих стічних вод ($4 < \text{pH} < 6$), тобто вод без лужної добавки, головним чином утворюється колоїдний розчин малорозчинних частинок молекулярної будови $\text{Al}(\text{OH})_3$, які здійснюють коагулюючу дію. При цьому більшою мірою реалізується адсорбційний механізм коагуляції та очистки стічної води. При електрокоагуляції нейтральних та слабо лужних стічних вод ($9 > \text{pH} > 6$) в якості коагулянтів виступають заряджені мономерні та полімерні комплексні іони алюмінію. Наявність електричного заряду забезпечує більш високий ступінь очистки стічних вод, оскільки при цьому реалізується змішаний механізм коагуляції: поряд з адсорбційною можлива електростатична коагулююча дія. Проведені експериментальні дослідження ефективності використання лугів різної хімічної природи та агрегатного стану в процесі електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів. Наведена порівняльна характеристика застосування натрію гідроксиду (у вигляді водного розчину) та кальцію оксиду (у вигляді порошку). Зазначається, що використання кальцію

оксиду є більш ефективним. При додаванні у стічну воду кальцію оксиду після електрокоагуляції до $\text{pH} = 9,0-9,5$ дозволяє підвищити ступінь очистки за всіма показниками та зменшити концентрацію ЕРР майже до нуля. Встановлено, що додавання кальцію оксиду після проведення електрокоагуляції є більш ефективним та дозволяє зменшити густину електричного струму з 50 A/m^2 до 30 A/m^2 (на 40%). При цьому ступінь очистки стічної води від ЕРР залишається достатньо високим (98-99%). Це забезпечує економію електроенергії та позитивно впливає на еколого-економічну оцінку технології. Встановлено, що для електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів оптимальними є наступні технологічні параметри: густина електричного струму $30-50 \text{ A/m}^2$; тривалість електрокоагуляції 5-7 хвилин; концентрація лужної добавки CaO $0,5 \text{ г/дм}^3$; pH води після підлужування кальцій оксидом $9,0-9,5$. Встановлені закономірності впливу концентрації доданого CaO на pH стічної води та об'єм утвореного шламу після електрокоагуляції. Визначені математичні вирази цих залежностей, які мають поліноміальний характер. Доведено, що використання порошкоподібного кальцію оксиду в порівнянні із застосуванням розчину натрію гідроксиду дозволяє не тільки підвищити ступінь очистки стічної води, а й покращити фізико-хімічні властивості утвореного шламу. Проведені дослідження процесів освітлення очищених електрокоагуляцією стічних вод трьома способами: гідростатичним відстоюванням та додатково, напірною флотацією або центрифугуванням. Проведено дослідження кінетики відстоювання очищених стічних вод після електрокоагуляції та встановлені закономірності утворення і осадження шламу в залежності від концентрації добавок, що дозволяють прискорити процес ущільнення та покращити фізико-хімічні властивості шламу – кальцію оксиду (CaO) та флокулянту поліакриламід (ПАА). Встановлено, що використання напірної флотації є неефективним, адже, концентрація ЕРР в освітленій воді є більшою в 6-10 разів, ніж після гідростатичного відстоювання. Крім того, напірна флотація не дозволяє видаляти дрібнодисперсну завесь. Зазначається, що тривалість центрифугування відстояної стічної води, за якої задовільно зневоднюється

шлам, складає 5 хвилин при факторі розділення 1200. Фугат (освітлена вода) містить 15-20 мг/дм³ завислих речовин та близько 20 мг/дм³ ЕРР. Використання більш високого фактору розділення не доцільно, оскільки потребує високих витрат електрики. Побудовано математичну модель осадження шламу, яка є системою із трьох нелінійних диференціальних рівнянь зі сталими коефіцієнтами. Застосування методу найменших квадратів дозволило визначити коефіцієнти рівнянь на основі експериментальних даних. Модель описує кінетику процесу осадження шламу в залежності від концентрації доданих реагентів. Показано, що лінії рівня об'єму шламу, як функції від кількості доданих реагентів, є прямими. Це означає, що рішенням задачі про вибір реагентів з мінімальною загальною вартістю, що забезпечують досягнення об'єму шламу не більше певного рівня, є вибір лише одного реагенту. Показано, що при поточних цінах на СаО і ПАА, економічно вигідним для освітлення є використання ПАА.

У четвертому розділі РЕКОМЕНДАЦІЇ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ТА ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРОБНОГО ПІДПРИЄМСТВА розроблені технологічна схема, технологічний режим, характеристика матеріальних потоків, розрахована еколого-економічна ефективність електрокоагуляційної технології очистки та надані рекомендації для ефективного впровадження технологічних рішень у виробництво. Надана порівняльна характеристика ефективності впровадження хімічного (реагентного) та електрокоагуляційного методів. Встановлено, що хімічний метод дозволяє отримати ефект очистки близько 85% за більшістю забруднювачів, але спричиняє вторинне забруднення внаслідок додавання коагулянтів. Впровадження електрокоагуляційного методу дозволяє очищати воду до концентрацій забруднювачів, значення яких близькі до ГДК. Встановлено раціональний технологічний режим електрокоагуляційної очистки, який забезпечує максимальний ефект очистки за показниками ХСК, БСК, ЕРР, сполук нітрогену, завислих речовин: рН = 4,0-6,5; густина електричного струму – 30-50 А/м²; тривалість електрообробки – 5-7 хвилин. За

такого режиму на 1 м³ стічної води витрачається 27-54 г алюмінію та 0,43-1,6 кВт·год електроенергії. Розроблена технологічна схема очистки стічних вод, яка включає видалення грубодисперсних механічних домішок відстоюванням і фільтруванням, електрокоагуляційну очистку, відстоювання після додавання лужної добавки та флокулянту, зневоднення шламу і флотоконденсату центрифугуванням. Розрахований еколого-економічний ефект впровадження технологій очистки стічних вод молокозаводів. Показано, що еколого-економічний ефект від запровадження хімічного методу очистки стічних вод становить 14 048,10 грн, а від запровадження електрокоагуляційного методу – 16 062,75 грн. Розроблені рекомендації по проектуванню очисних споруд та вибору обладнання для очистки найбільш забруднених стічних вод молокопереробного підприємства.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. *Вперше* встановлені колоїдно-хімічні закономірності електрохімічного одержання коагулянтів на основі алюмінію для електрокоагуляційного очищення стічних вод молокозаводів, а саме, що при електрокоагуляції кислих та слабко кислих стічних вод ($4 < \text{pH} < 6$) утворюється колоїдний розчин малорозчинних частинок молекулярної будови $\text{Al}(\text{OH})_3$, які здійснюють коагулюючу дію і при цьому реалізується адсорбційний механізм коагуляції; при електрокоагуляції нейтральних та слабко лужних стічних вод ($9 > \text{pH} > 6$) в якості коагулянтів виступають заряджені мономерні та полімерні комплексні іони алюмінію, що забезпечує більш високий ступінь очистки, оскільки при цьому реалізується змішаний механізм коагуляції: поряд з адсорбційною здійснюється електростатична коагулююча дія.

2. *Вперше* розроблено математичну модель осадження шламу, яка є системою із трьох нелінійних диференціальних рівнянь зі сталими коефіцієнтами, які було визначено на основі експериментальних даних з використанням методу найменших квадратів. Модель описує кінетику процесу осадження шламу в залежності від концентрації доданих реагентів – лужної добавки кальцію оксиду (CaO) та флокулянту поліакриламід (ПАА).

3. *Удосконалено* технологічну схему очистки висококонцентрованих стічних вод молокопереробного підприємства, яка включає видалення грубодисперсних механічних домішок відстоюванням і фільтруванням, електрокоагуляційну очистку, відстоювання після додавання лужної добавки та флокулянту, зневоднення шламу і флотоконденсату центрифугуванням. Впровадження удосконаленої схеми забезпечує високий ступінь очистки (98-99%) стічної води від жирів, білків та інших органічних етерозчинних речовин (ЕРР), а також економію електроенергії.

Практичне значення отриманих результатів полягає в розробці раціонального технологічного режиму електрокоагуляційної очистки, який забезпечує максимальну ефективність очищення від забруднень за показниками ХСК, БСК, ЕРР, сполук нітрогену, завислих речовин. В результаті проведених досліджень встановлені наступні параметри технологічного режиму: рН = 4,0-6,5; густина електричного струму – 30-50 А/м²; тривалість електрообробки – 5-7 хвилин. За такого режиму для очищення 1 м³ стічної води витрачається 27-54 г алюмінію та 0,43-1,6 кВт·год електроенергії.

Надана характеристика матеріальних потоків процесу очистки, розраховано еколого-економічний ефект від впровадження технологій очистки стічних вод молокозаводів. Показано, що еколого-економічний ефект від запровадження хімічного методу очистки становить 14 048,10 грн, а від запровадження електрокоагуляційного методу – 16 062,75 грн.

Розроблені рекомендації по проектуванню очисних споруд та вибору обладнання для очистки висококонцентрованих стічних вод молокопереробного підприємства. Результати досліджень впроваджені у виробництво на ТОВ «Богодухівський молзавод» Харківської області, у науково-дослідній установі «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем» (УКРНДІЕП), а також у навчальний процес здобувачів вищої освіти спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища» Національного університету цивільного захисту України.

Ключові слова: молокопереробне підприємство; висококонцентровані стічні води; жири, білки, органічні етерозчинні речовини (ЕРР); технологія очистки; електрокоагуляція; колоїдно-хімічні закономірності; хіміко-технологічні параметри; раціональний технологічний режим; еколого-економічний ефект.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, у яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Статті у наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз:

1. Андронов В.А, **Макаров Є.О.**, Данченко Ю.М., Обіженко Т.М. Дослідження закономірностей формування та хімічного складу стічних вод молокопереробного підприємства. Науково-технічний журнал «ТЕХНОГЕНО-ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА». Харків, 2020. Вип. 7(1/2020). С. 13–21. (Включено до міжнародних наукометричних баз Ulrichsweb (Ulrich’s Periodicals Directory), Index Copernicus, Academic Research Index – ResearchBib).

Здобувачу особисто належить проведення лабораторного хімічного аналізу стічних вод, а також встановлення закономірностей формування загального стоку стічних вод молокопереробного підприємства.

2. **Макаров Є.О.** Електрофлотаційна очистка стічних вод молокозаводів: хіміко-технологічні аспекти. Комунальне господарство міст. Харків, 2021. Т. 1. Вип. 161. С. 141–147. (Включено до міжнародних наукометричних баз Index Copernicus, Directory of Open Access Journals (DOAJ)).

3. Данченко Ю.М., **Макаров Є.О.**, Андронов В.А., Мірус О.Л. Підвищення ефективності електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів шляхом додавання луку. Вісник ЛДУБЖД. Львів, 2022. Вип. 25.

С. 19–27. (Включено до міжнародних наукометричних баз Ulrichsweb (Ulrich's Periodicals Directory), Index Copernicus, CrossRef, WorldCat, EuroPub, ROAD, CORE, NELITI).

Здобувачу особисто належить проведення експериментальних досліджень щодо підвищення ефективності електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів шляхом додавання лугу різної хімічної природи та агрегатного стану та встановлення порівняльної характеристики застосування лугів – натрію гідроксиду NaOH і кальцію оксиду CaO.

Публікації у наукових періодичних виданнях інших держав з напрямку, з якого підготовлено дисертацію:

4. Andronov V., Danchenko Yu., **Makarov Ye.**, Obizhenko T. Colloid-Chemical Regularities of Reagent Wastewater Treatment of Dairies. Scientific journal «Materials Science Forum» Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2021. Volume 1038. P. 235–241. (Включено до міжнародних наукометричних баз Scopus, Index Copernicus, Open Academic Journals Index, Ulrich's Periodicals Directory, American Chemical Society, Bielefeld Academic Search Engine, CrossRef).

Здобувачу особисто належить проведення лабораторних експериментальних досліджень щодо хімічної очистки стічних вод молокопереробного підприємства та встановлення колоїдно-хімічних закономірностей процесу коагуляції забруднень під час гідролізу коагулянтів різної хімічної природи.

5. **Makarov Ye.**, Andronov V., Danchenko Yu. Electrochemical Formation of Aluminum Coagulants for Dairy Wastewater Treatment. Scientific journal «Key Engineering Materials» Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2022. Volume 925. P. 179–186. (Включено до міжнародних наукометричних баз Scopus, Index Copernicus, Open Academic Journals Index, Ulrich's Periodicals Directory, American Chemical Society, Bielefeld Academic Search Engine, CrossRef).

Здобувачу особисто належить проведення лабораторних експериментальних досліджень щодо електрохімічної очистки стічних вод молокопереробного підприємства та встановлення закономірностей та механізму утворення коагулянтів на основі гідроксидів алюмінію під час електрохімічного розчинення алюмінієвих електродів, а також визначення ефективності процесу коагуляції в залежності від рН середовища.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Андронов В.А, Данченко Ю.М., **Макаров Є.О.** Обґрунтування використання електрохімічних методів для попередньої очистки стічних вод молокопереробних підприємств. Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: збірник наукових статей XV Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 09-13 вересня 2019 р. С. 9–13. (Форма участі – очна).

Здобувачу особисто належить літературний огляд та порівняльна характеристика різних методів очистки стічних вод молокозаводів, теоретичне та економіко-технологічне обґрунтування ефективності використання електрохімічних методів для попередньої очистки висококонцентрованих стічних вод, що містять органічні забруднювачі.

7. Андронов В.А, **Макаров Є.О.**, Данченко Ю.М. Шляхи підвищення екологічної безпеки електрхімічних методів очищення промислових стічних вод. Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції «Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика», м. Херсон, 11-14 вересня 2019 р. С. 254-257. (Форма участі – очна).

Здобувачу особисто належить аналіз літературних джерел щодо очищення промислових стічних вод електрохімічними методами, встановлення перспективних шляхів підвищення екологічної безпеки використання електрокоагуляції, електрофлотації та інших електрохімічних методів в процесах очистки стічних вод.

8. **Макаров Є.О.**, Андронов В.А. Основні напрями екологічної безпеки електрохімічних методів очистки стічних вод. Проблеми та перспективи забезпечення цивільного захисту: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції молодих учених, м. Харків: НУЦЗУ, 15-16 квітня 2020 р. С. 264. (Форма участі – очна).

Здобувачу особисто, на основі літературного огляду, належить визначення основних напрямів підвищення екологічної безпеки електрохімічних методів очистки висококонцентрованих стічних вод молокозаводів, що містять органічні забруднювачі та є складними дисперсними системами.

9. Андронов В.А, **Макаров Є.О.**, Данченко Ю.М., Обіженко Т.М. Хімічний склад та закономірності утворення стічних вод молокопереробного підприємства. Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції «Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика», м. Херсон, 09-12 вересня 2020 р. С. 232-236. (Форма участі – очна).

Здобувачу особисто належить проведення лабораторних досліджень хімічного складу стічних вод молокопереробного підприємства та встановлення закономірностей утворення загального висококонцентрованого стоку, що спрямовується на очисні споруди підприємства.

10. **Макаров Є.О.** Екологічна небезпека висококонцентрованих стічних вод молокопереробних підприємств. Сталий розвиток – стан та перспективи: Матеріали II Міжнародного наукового симпозіуму SDEV'2020, м. Львів-Славське, 12-15 лютого 2020 р. С. 235-236. (Форма участі – заочна).

11. Андронов В.А, **Макаров Є.О.**, Данченко Ю.М., Обіженко Т.М. Колоїдно-хімічні аспекти реагентної очистки стічних вод молокозаводів. Problems of Emergency Situations: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, НУЦЗУ, 20 травня 2021 р. С. 236-237. (Форма участі – очна).

Здобувач особисто проводив лабораторні дослідження, формулював висновки, які стосуються механізмів коагуляції забруднювачів в залежності від хімічної природи коагулянту. На основі результатів експерименту встановлені

ефективні концентрації доданих коагулянтів, рН середовища, які забезпечують максимальний ступінь очистки та мінімальний об'єм утвореного шламу.

12. **Макаров Є.О.** Видалення завислих речовин стічних вод молокопереробних підприємств з використанням фільтра-сепаратора. Проблеми та перспективи забезпечення цивільного захисту: матеріали міжнародної науково-практичної конференції молодих учених, м. Харків, НУЦЗУ, 15-16 квітня, 2021 р. С. 311. (Форма участі – очна).

13. **Макаров Є.О.** Дослідження закономірностей електрохімічного утворення коагулянтів для очистки стічних вод. Prospects for Earth exploration: current state and rational use of resources: матеріали Міжнародної наукової конференції, м. Люблін (Республіка Польща), 28-29 грудня 2021р. С. 42-46. (Форма участі – заочна).

14. **Макаров Є.О.,** Андронов В.А., Данченко Ю.М. Електрохімічне утворення коагулянтів на основі алюмінію для очищення молочних стічних вод. Problems of Emergency Situations: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, НУЦЗУ, 19 травня 2022 р. С. 260-263. (Форма участі – очна).

Здобувач особисто провів дослідження хіміко-технологічних параметрів електрохімічного одержання коагулянтів на основі алюмінію для електрокоагуляційного очищення стічних вод молокопереробних підприємств та встановив, що реалізується змішаний механізм видалення забруднювачів: наряду з адсорбційним можливий електростатичний, а також, що додавання лужної добавки після електрокоагуляції є більш ефективним та дозволить скоротити терміни процесу обробки.

15. Данченко Ю.М., **Макаров Є.О.,** Андронов В.А. Вплив кальцію оксиду на властивості шламу електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів. «Подолання екологічних ризиків і загроз для довкілля в умовах надзвичайних ситуацій – 2022»: Збірник матеріалів I Міжнародної науково-практичної конференції, м. Полтава – Львів, НУПП, 26–27 травня 2022 р., С. 224-226. (Форма участі – заочна).

Здобувач особисто здійснював експериментальні дослідження, на основі отриманих результатів проводив корекцію кількості та хімічної природи доданих реагентів, встановив ефективні параметри проведення електрокоагуляційної очистки, які забезпечили утворення шламу з задовільними хіміко-технологічними властивостями.

16. **Макаров Є.О.,** Андронов В.А., Басманов О.Є. Математична модель процесу осадження шламу в стічних водах після електрокоагуляційної очистки. Problems of Emergency Situations: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, НУЦЗУ, 19 травня 2023 р. С. 408-410. (Форма участі – очна).

Здобувач особисто здійснив математичне моделювання динаміки процесу осадження шламу в залежності від концентрації доданих реагентів - кальцію оксиду CaO та флокулянту неіонного поліакриламід (ПАА). Завдяки отриманій моделі отримав раціональну комбінацію вмісту обох реагентів, які виявили синергічний ефект та забезпечили утворення мінімальної кількості шламу з найкращими хіміко-технологічними параметрами.

ABSTRACT

Makarov Ye.O. Increasing the environmental safety of the wastewater treatment process of milk processing enterprises. – Qualifying research paper, manuscript copyright.

Dissertation for the Doctor of Philosophy degree in specialty 183 – Environmental protection technologies – National University of Civil Defence of Ukraine, State Emergency Service of Ukraine, Kharkiv, 2023.

The dissertation is devoted to solving an important scientific and practical task in the field of environmental protection technologies, namely, increasing the environmental safety of the wastewater treatment process of milk processing enterprises by establishing colloidal and chemical regularities and rational chemical and technological parameters of cleaning by chemical and electrochemical methods.

In the first chapter, MODERN WAYS OF ENHANCEMENT OF ENVIRONMENTAL SAFETY OF WASTEWATER TREATMENT PROCESSES OF DAIRY PROCESSING ENTERPRISES, an analytical overview of the state of the modern dairy industry of Ukraine is provided. Problems and prospects for the development of the industry are defined, taking into account the influence of martial law, which was introduced after the full-scale Russian invasion. It has been established that the domestic production of milk and milk products, despite significant problems and even during a large-scale war, is able not only to survive, but also to slowly but increase the volume of production and sales. Therefore, the prospects of the dairy industry of Ukraine, both on the domestic market and on the market of the countries of the European Union, are undoubted. It is shown that with the increase in the number and capacities of milk processing enterprises, the increase in the volume of finished products, the amount of wastewater, which by its composition and properties is dangerous for the environment and requires measures for cleaning and neutralization, will also increase. Based on the analysis of scientific and patent literature, the chemical composition, physic-chemical, and sanitary-hygienic properties of wastewater from dairies were studied, the ways in which pollutants enter wastewater were determined, and the most dangerous components were determined, which, if irresponsibly discharged into water sources, can lead to negative consequences in the environment. Literary sources on methods of wastewater treatment of milk processing enterprises were analyzed. The combinations of chemical, mechanical, physic-chemical, electrochemical and biological methods most used in cleaning schemes have been determined, which allow to reduce the concentration of the most dangerous pollutants in these waters – ether-soluble substances (ESS) – fats, proteins, and other organic substances to normative indicators. Particular attention is paid to electrochemical methods, the use of which for the treatment of wastewater from dairies is justified and the most acceptable from an ecological and economic point of view. Comparative characteristics of electrochemical methods are provided, advantages and disadvantages are determined. It has been established that the most promising, which allow obtaining the highest degree of purification, are electrochemical methods, namely,

electrocoagulation. Based on the 12 principles of "green chemistry" and the principles of sustainable development, the main directions for increasing the environmental safety of electrochemical cleaning methods have been formulated.

In the second chapter, MATERIALS AND RESEARCH METHODS, the materials and research methods used to achieve the goal and solve the main tasks of the dissertation are presented. The chemical-technological characteristics of the processes of the formation of common runoff, as well as wastewater treatment schemes, are given, which is compiled on the basis of the study of existing schemes and facilities at milk processing enterprises in the Sumy and Kharkiv regions. The technological scheme of wastewater treatment at "Bohodukhiv Molzavod" LLC of the Kharkiv region is described, which includes treatment by mechanical and chemical (reagent) methods. It was established that the existing scheme does not allow obtaining water after purification with indicators that would provide the possibility of discharge into centralized drainage systems or biological treatment facilities. The description of laboratory methods for researching the processes of chemical and electrochemical treatment of wastewater of dairies, as well as laboratory methods for determining the chemical composition, physic-chemical, and sanitary-hygienic properties of wastewater, is given. The methods of mathematical processing of the results of experimental studies and the main techniques used to obtain the most reliable results are given.

In the third chapter, RESEARCH OF THE WASTEWATER TREATMENT PROCESS OF THE DAIRY PROCESSING ENTERPRISE, the study of the conditions and regularities of the formation and formation of the wastewater of the dairy processing enterprise is presented. It has been established that the process of forming the general runoff takes place in complex production conditions, which include sudden emissions of heavily polluted runoff with a high concentration of the main pollutants, an unstable volume of water that is formed in various technological processes, the dependence of the volume and composition of water on the season, production changes, time of day, etc. The chemical composition of wastewater was studied according to the main indicators that are regulated when the effluent is

discharged into the drainage system and biological treatment facilities. It was determined that the chemical composition of the general effluent of the milk processing enterprise does not meet the discharge requirements. The norms are significantly exceeded by the following indicators: chemical oxygen consumption (COC) – by 4-24 times; ether-soluble substances (ESS) concentration – 8–26 times; concentration of orthophosphate ions – 10-15 times; the concentration of suspended matter (SM) is 4–10 times higher. The indicator of the reaction of the pH of the wastewater environment is acidic, and according to the standards, it should be neutral or slightly alkaline. The comparative characteristics of individual productions show that the most polluted wastewater is produced in the process of producing butter (butter plant) and cheese (cheese plant). Wastewater from the raw material receiving department and the processed cheese shop is characterized by lower concentrations of pollutants. The results of the research of the processes of reagent (chemical) cleaning methods are presented, the chemical-technological and colloid-chemical regularities are established, as well as the conditions of the hydrolysis of metal salts FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and FeCl_3 in the wastewater of dairies, which ensure a sufficiently high degree of purification according to ESS (85-87%). The relationship between the cleaning effect, the pH of the environment, the chemical nature, the mechanism of hydrolysis and the concentration of metal salts is shown. It has been established that the most effective method of cleaning wastewater from dairies using a reagent (chemical) method is the addition of FeCl_3 at a concentration of 150-200 mg/dm^3 at a medium pH of 9.5-10. At the same time, the smallest amount of sludge is formed. It is noted that the addition of metal salts also has negative aspects, namely, secondary contamination of wastewater with salt anions – chloride or sulfate ions. It is shown that the use of the method of reagent-electroflotation wastewater treatment of dairies for the removal of ESS and suspended substances provides the necessary degree of purification in the area of the studied technological parameters. It was established that reducing the concentration of ESS to 40 mg/dm^3 (at the maximum permissible concentration for wastewater of dairy plants of 50 mg/dm^3) is possible only with a long duration of electroflotation treatment (20-30 minutes), electric current density (0.05 A/cm^2) and electrical voltage (26 V),

which leads to high electricity consumption. The disadvantage is the formation of a large amount of sludge, which requires special treatment and dewatering, which increases operating costs. It was established that the combination of reagent (chemical) cleaning methods with electroflotation treatment does not allow to obtain purified wastewater with a sufficient degree of purification (according to the ESS, this indicator does not exceed 88%). Therefore, the use of this combination of methods is possible only for wastewater in which the ESS content does not exceed 400 mg/dm^3 . If the content of ESS $> 400 \text{ mg/dm}^3$ in wastewater, this method will not provide the maximum permissible content of ESS in purified water of 50 mg/dm^3 . It has been established that in the case of using steel electrodes, the process of electrocoagulation of wastewater from dairies takes place in unfavorable technological conditions: the dispersed phase adheres tightly to the electrodes, accordingly, the useful area of the electrodes, which is capable of regenerating coagulants – ferrum ions, rapidly decreases. In the case of aluminum electrodes, the treated water and sludge have significantly better characteristics: the sludge is dense, settles quickly and is easily separated from the clarified part of the wastewater. Chemical-technological and colloid-chemical regularities of electrochemical production of aluminum-based coagulants for electrocoagulation treatment of wastewater of milk processing enterprises were studied. It was established that the efficiency of electrochemical formation and the chemical nature of coagulants (metal hydroxides, complex ions) directly depends on the conditions of the process: the pH of the environment and the chemical composition of wastewater, the density of the electric current, the duration of the electrocoagulation process. The influence of the pH of the medium and the duration of the electrocoagulation process was investigated in two cases of technological process implementation: when adding an alkaline additive before and after electrocoagulation purification. In the case of the implementation of the first case, the following conclusions were drawn. During the electrocoagulation of acidic and weakly acidic wastewater ($4 < \text{pH} < 6$) a colloidal solution of sparingly soluble particles of the molecular structure of $\text{Al}(\text{OH})_3$ is mainly formed, which exert a coagulating effect. At the same time, the adsorption mechanism of coagulation and purification of wastewater

is implemented to a greater extent. During electrocoagulation of neutral and weakly alkaline wastewater ($9 > \text{pH} > 6$), charged monomeric and polymer complex aluminum ions act as coagulants. The presence of an electric charge ensures a higher degree of wastewater treatment, since a mixed coagulation mechanism is implemented: along with adsorption, an electrostatic coagulation action is possible. Experimental studies of the effectiveness of the use of alkalis of different chemical nature and aggregate state in the process of electrocoagulation wastewater treatment of dairies were carried out. The comparative characteristics of the use of sodium hydroxide (in the form of an aqueous solution) and calcium oxide (in the form of a powder) are given. It is noted that the use of calcium oxide is more effective. When calcium oxide is added to wastewater after electrocoagulation to $\text{pH} = 9.0-9.5$, it allows to increase the degree of purification by all indicators and reduce the concentration of ESS to almost zero. It was established that the addition of calcium oxide after electrocoagulation is more effective and allows reducing the electric current density from 50 A/m^2 to 30 A/m^2 (by 40%). At the same time, the degree of purification of waste water from ESS remains sufficiently high (98-99%). This provides electricity savings and has a positive effect on the ecological and economic evaluation of the technology. It has been established that the following technological parameters are optimal for electrocoagulation treatment of wastewater from dairies: electric current density $30-50 \text{ A/m}^2$; the duration of electrocoagulation is 5-7 minutes; concentration of alkaline additive CaO 0.5 g/dm^3 ; pH of water after alkalization with calcium oxide is 9.0-9.5. The regularities of the influence of the concentration of added CaO on the pH of wastewater and the volume of the formed sludge after electrocoagulation were established. Mathematical expressions of these dependencies, which have a polynomial character, are determined. It has been proven that the use of powdered calcium oxide in comparison with the use of sodium hydroxide solution allows not only to increase the degree of purification of wastewater, but also to improve the physical and chemical properties of the formed sludge. Studies of the processes of clarification of waste water treated by electrocoagulation in three ways: hydrostatic settling and, additionally, pressure flotation or centrifugation, have been carried out. A study of the kinetics of settlement

of purified wastewater after electrocoagulation was carried out and the regularities of sludge formation and sedimentation were established depending on the concentration of additives that allow to accelerate the compaction process and improve the physicochemical properties of sludge - calcium oxide (CaO) and polyacrylamide (PAA) flocculant. It was established that the use of pressure flotation is ineffective, because the concentration of ESS in clarified water is 6-10 times higher than after hydrostatic settling. In addition, pressure flotation does not allow removing finely dispersed suspension. It is noted that the duration of centrifugation of settled wastewater, during which the sludge is satisfactorily dewatered, is 5 minutes at a separation factor of 1200. Fugate (clarified water) contains 15-20 mg/dm³ of suspended solids and about 20 mg/dm³ of ESS. Using a higher separation factor is not advisable, as it requires high electricity consumption. A mathematical model of sludge deposition was built, which is a system of three nonlinear differential equations with constant coefficients. The application of the method of least squares made it possible to determine the coefficients of the equations based on experimental data. The model describes the kinetics of the sludge deposition process depending on the concentration of added reagents. It is shown that the lines of the sludge volume level as a function of the number of added reagents are straight. This means that the solution to the problem of choosing reagents with the minimum total cost, which ensure that the sludge volume does not exceed a certain level, is the choice of only one reagent. It is shown that at current prices for CaO and PAA, the use of PAA is economically beneficial for lighting.

In the fourth chapter, RECOMMENDATIONS FOR INCREASING THE EFFICIENCY AND ENVIRONMENTAL SAFETY OF THE WASTEWATER TREATMENT TECHNOLOGY OF A DAIRY PROCESSING ENTERPRISE, a technological scheme, technological regime, characteristics of material flows are developed, the ecological and economic efficiency of electrocoagulation purification technology is calculated, and recommendations are provided for the effective implementation of technological solutions in production. A comparative description of the effectiveness of the introduction of chemical (reagent) and electrocoagulation

methods is given. It has been established that the chemical method allows obtaining a cleaning effect of about 85% for most pollutants, but causes secondary pollution due to the addition of coagulants. The introduction of the electrocoagulation method makes it possible to purify water to concentrations of pollutants, the values of which are close to the maximum allowable concentration (MAC). A rational technological mode of electrocoagulation purification has been established, which ensures the maximum effect of purification according to indicators of COC, BOC, ESS, nitrogen compounds, suspended substances: pH = 4.0-6.5; electric current density – 30-50 A/m²; the duration of electro processing is 5-7 minutes. Under this regime, 27-54 g of aluminum and 0.43-1.6 kWh of electricity are consumed per 1 m³ of wastewater. A technological scheme of wastewater treatment has been developed, which includes the removal of coarse mechanical impurities by settling and filtering, electrocoagulation cleaning, settling after adding an alkaline additive and flocculant, dewatering sludge and flotation condensate by centrifugation. The calculated ecological and economic effect of the introduction of wastewater treatment technologies of dairies. It is shown that the ecological and economic effect from the introduction of the chemical method of wastewater treatment is UAH 14,048.10, and from the introduction of the electrocoagulation method – UAH 16,062.75. Recommendations for the design of treatment facilities and the selection of equipment for cleaning the most polluted wastewater of a milk processing enterprise have been developed.

Scientific novelty of the obtained results.

For the first time, the colloidal-chemical regularities of the electrochemical production of aluminum-based coagulants for the electrocoagulation treatment of dairy wastewater were established, namely, that during the electrocoagulation of acidic and weakly acidic wastewater ($4 < \text{pH} < 6$) a colloidal solution of sparingly soluble particles of the molecular structure $\text{Al}(\text{OH})_3$, which exert a coagulating effect and at the same time the adsorption mechanism of coagulation is implemented; during electrocoagulation of neutral and weakly alkaline wastewater ($9 > \text{pH} > 6$), charged monomeric and polymer complex aluminum ions act as coagulants, which provides a

higher degree of purification, since a mixed coagulation mechanism is implemented: along with adsorption, an electrostatic coagulation action is carried out.

For the first time, a mathematical model of sludge deposition was developed, which is a system of three nonlinear differential equations with constant coefficients, which were determined on the basis of experimental data using the method of least squares. The model describes the kinetics of the sludge deposition process depending on the concentration of the added reagents – the alkaline additive of calcium oxide and polyacrylamide flocculant.

The technological scheme for cleaning highly concentrated wastewater of a milk processing enterprise has been improved, which includes the removal of coarse mechanical impurities by settling and filtering, electrocoagulation cleaning, settling after adding an alkaline additive and flocculant, dewatering sludge and flotation condensate by centrifugation. Implementation of the improved scheme ensures a high degree of purification (98-99%) of waste water from fats, proteins and other organic ether-soluble substances, as well as saving electricity.

The practical significance of the results.

The practical significance of the obtained results lies in the development of a rational technological mode of electrocoagulation purification, which ensures the maximum efficiency of purification from pollution according to indicators of COC, BOC, ESS, nitrogen compounds, suspended substances. As a result of the research, the following parameters of the technological regime were established: pH = 4.0-6.5; electric current density - 30-50 A/m²; the duration of electro processing is 5-7 minutes. Under this regime, 27-54 g of aluminum and 0.43-1.6 kWh of electricity are consumed to treat 1 m³ of wastewater.

The characteristics of the material flows of the purification process are provided, the ecological and economic effect of the introduction of wastewater treatment technologies of dairies is calculated. It is shown that the ecological and economic effect of the introduction of the chemical cleaning method is UAH 14,048.10, and the introduction of the electrocoagulation method is UAH 16,062.75.

Recommendations for the design of treatment facilities and the selection of equipment for the treatment of highly concentrated wastewater of a milk processing enterprise have been developed. The results of the research are implemented in the production at LLC «Bogodukhiv Molzavod» of the Kharkiv Region, in the research institution «Ukrainian Research Institute of Environmental Problems», as well as in the educational process of students of higher education, specialty 183 «Environmental Protection Technologies» of the National University of Civil Defence of Ukraine.

Keywords: milk processing enterprise; highly concentrated wastewater; fats; proteins; organic ether-soluble substances; cleaning technology; electrocoagulation; colloidal-chemical regularities; chemical and technological parameters; rational technological regime; ecological-economic effect.

LIST OF PUBLICATIONS OF DEGREE-SEEKER

Scientific papers in which the main scientific results of the dissertation are published:

Articles in scientific professional editions of Ukraine included in the international science-computer bases:

1. Andronov V.A., **Makarov Ye.O.**, Danchenko Yu.M., Obizhenko T.M. Research regularities of molding and chemical storage of waste waters of milk processing enterprise. Scientific and technical journal "TECHNOGENO-ECOLOGICAL SAFETY". Kharkiv, 2020. V. 7(1/2020). pp. 13–21. (Included before international scientometric databases Ulrichsweb (Ulrich's Periodicals Directory), Index Copernicus, Academic Research Index – ResearchBib).

The acquirer is personally responsible to carry out a laboratory chemical analysis of sewage waters, as well as to establish the regularities of forming the wastewater runoff of a dairy processing enterprise.

2. **Makarov Ye.O.** Electroflotation purification of waste waters of dairy plants: chemical and technological aspects. Communal state of the city. Kharkiv, 2021. Issue 1. V.161, pp. 141–147. (Included before international scientometric databases Index Copernicus, Directory of Open Access Journals (DOAJ)).

3. Danchenko Yu.M., **Makarov Ye.O.**, Andronov V.A., Mirus O.L. Increasing the efficiency of electrocoagulation treatment of dairy wastewater by adding alkali. Bulletin of Lviv State University of Life Safety. Lviv, 2022. Issue 25. P. 19–27. (Included in international scientometric databases Ulrichsweb (Ulrich's Periodicals Directory), Index Copernicus, CrossRef, WorldCat, EuroPub, ROAD, CORE, NELITI).

The author is personally responsible for carrying out experimental studies on increasing the efficiency of electrocoagulation treatment of wastewater from dairies by adding alkaline of different chemical nature and aggregate state and establishing the comparative characteristics of the use of alkaline - sodium hydroxide NaOH and calcium oxide CaO.

Publications in the abroad scientific professional editions, included in the international science-computer bases:

4. Andronov V., Danchenko Yu., **Makarov Ye.**, Obizhenko T. Colloid-Chemical Regularities of Reagent Wastewater Treatment of Dairies. Scientific journal "Materials Science Forum" Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2021. Volume 1038. P. 235–241. (Included in international scientometric databases Scopus, Index Copernicus, Open Academic Journals Index, Ulrich's Periodicals Directory, American Chemical Society, Bielefeld Academic Search Engine, CrossRef).

The author is personally responsible for conducting laboratory experimental studies on the chemical treatment of wastewater of a milk processing enterprise and establishing the colloidal-chemical regularities of the process of coagulation of pollutants during the hydrolysis of coagulants of different chemical nature.

5. **Makarov Ye.**, Andronov V., Danchenko Yu. Electrochemical Formation of Aluminum Coagulants for Dairy Wastewater Treatment. Scientific journal "Key Engineering Materials" Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2022. Volume 925. P. 179–186. (Included in international scientometric databases Scopus, Index Copernicus, Open Academic Journals Index, Ulrich's Periodicals Directory, American Chemical Society, Bielefeld Academic Search Engine, CrossRef).

The author is personally responsible for conducting laboratory experimental studies on the electrochemical treatment of wastewater at a milk processing plant and establishing the patterns and mechanism of formation of coagulants based on aluminum hydroxides during the electrochemical dissolution of aluminum electrodes, as well as determining the effectiveness of the coagulation process depending on the pH of the medium.

Scientific works certifying the practical of the dissertation materials:

6. Andronov V.A., Danchenko Yu.M., **Makarov Ye.O.** Justification of the use of electrochemical methods for the preliminary treatment of wastewater of milk processing enterprises. Environmental safety: problems and solutions: a collection of scientific articles of the XV International scientific and practical conference, Kharkiv, September 9-13, 2019, pp. 9–13. (Participation form – intramural).

The author personally owns the literature review and comparative characteristics of various methods of wastewater treatment of dairies, theoretical and economic-technological justification of the effectiveness of using electrochemical methods for the preliminary treatment of highly concentrated wastewater containing organic pollutants.

7. Andronov V.A., **Makarov Ye.O.**, Danchenko Yu.M. Ways to increase environmental safety of electrochemical methods of industrial wastewater treatment. Materials of the VI International Scientific and Practical Conference "Life Safety in Transport and Production – Education, Science, Practice", Kherson, September 11-14, 2019, pp. 254-257. (Participation form – intramural).

The author is personally responsible for the analysis of literary sources on the purification of industrial wastewater by electrochemical methods, the establishment of promising ways of increasing the environmental safety of the use of electrocoagulation, electroflotation and other electrochemical methods in the processes of wastewater treatment.

8. **Makarov Ye.O.**, Andronov V.A. The main areas of environmental safety of electrochemical methods of wastewater treatment. Problems and prospects of providing civil protection: materials of the International Scientific and Practical Conference of Young Scientists, Kharkiv: NUCDU, April 15-16, 2020. P. 264. (Participation form – intramural).

The author personally, on the basis of a literature review, is responsible for determining the main directions of improving the environmental safety of electrochemical methods of cleaning highly concentrated wastewater of dairies, which contain organic pollutants and are complex dispersed systems.

9. Andronov V.A., **Makarov Ye.O.**, Danchenko Yu.M., Obizhenko T.M. Chemical composition and patterns of formation of wastewater from a milk processing enterprise. Materials of the VII International Scientific and Practical Conference "Life Safety in Transport and Production – Education, Science, Practice", Kherson, September 9-12, 2020, pp. 232-236. (Participation form – intramural).

The author is personally responsible for carrying out laboratory studies of the chemical composition of wastewater of a milk processing enterprise and establishing the regularities of the formation of general highly concentrated effluent directed to the enterprise's treatment facilities.

10. **Makarov Ye.O.** Ecological danger of highly concentrated wastewater of milk processing enterprises. Sustainable development - state and prospects: Materials of the II International Scientific Symposium SDEV'2020, Lviv-Slavske, February 12-15, 2020, pp. 235-236. (The form of participation is by correspondence).

11. Andronov V.A., **Makarov Ye.O.**, Danchenko Yu.M., Obizhenko T.M. Colloidal and chemical aspects of reagent treatment of wastewater of dairies. Problems of Emergency Situations: Proceedings of the International Scientific and Practical

Conference, Kharkiv, NUCDU, May 20, 2021, pp. 236-237. (Participation form – intramural).

The author personally conducted laboratory studies, formulated conclusions related to the mechanisms of coagulation of pollutants depending on the chemical nature of the coagulant. Based on the results of the experiment, the effective concentrations of the added coagulants, pH of the medium, which provide the maximum degree of purification and the minimum volume of the formed sludge, were established.

12. **Makarov Ye.O.** Removal of suspended solids from wastewater of milk processing enterprises using a filter-separator. Problems and prospects of providing civil protection: materials of the international scientific and practical conference of young scientists, Kharkiv, NUCDU, April 15-16, 2021. P. 311. (Participation form – intramural).

13. **Makarov Ye.O.** Study of patterns of electrochemical formation of coagulants for wastewater treatment. Prospects for Earth exploration: current state and rational use of resources: materials of the International Scientific Conference, Lublin (Republic of Poland), December 28-29, 2021. P. 42-46. (The form of participation is by correspondence).

14. **Makarov Ye.O., Andronov V.A., Danchenko Yu.M.** Electrochemical formation of aluminum-based coagulants for dairy wastewater treatment. Problems of Emergency Situations: Proceedings of the International Scientific and Practical Conference, Kharkiv, NUCTSU, May 19, 2022, pp. 260-263. (Participation form – intramural).

The author personally conducted a study of the chemical and technological parameters of the electrochemical production of aluminum-based coagulants for the electrocoagulation treatment of wastewater at milk processing enterprises and established that a mixed mechanism of pollutant removal is implemented: along with adsorption, electrostatic is possible, and that the addition of an alkaline additive after electrocoagulation is more effective and will reduce the processing time.

15. Danchenko Yu.M., **Makarov Ye.O.**, Andronov V.A. The effect of calcium oxide on the properties of sludge from electrocoagulation treatment of dairy wastewater. "Overcoming ecological risks and threats to the environment in emergency situations - 2022": Proceedings of the 1st International Scientific and Practical Conference, Poltava - Lviv, May 26-27, 2022, pp. 224-226. (The form of participation is by correspondence).

The author personally carried out experimental research, based on the obtained results, corrected the amount and chemical nature of the added reagents, established effective parameters for conducting electrocoagulation purification, which ensured the formation of sludge with satisfactory chemical and technological properties.

16. **Makarov Ye.O.**, Andronov V.A., Basmanov O.E. Mathematical model of the sludge deposition process in wastewater after electrocoagulation treatment. Problems of Emergency Situations: Proceedings of the International Scientific and Practical Conference, Kharkiv, NUCDU, May 19, 2023, pp. 408-410. (Participation form – intramural).

The author personally carried out mathematical modeling of the dynamics of the sludge deposition process depending on the concentration of the added reagents - calcium oxide CaO and nonionic polyacrylamide flocculant. Thanks to the obtained model, a rational combination of the content of both reagents was obtained, which revealed a synergistic effect and ensured the formation of a minimum amount of sludge with the best chemical and technological parameters.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	34
ВСТУП.....	35
РОЗДІЛ I СУЧАСНІ ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРОБНИХ ПІДПРИЄМСТВ.....	43
1.1 Аналіз сучасного стану молокопереробної промисловості в Україні.....	44
1.2 Хімічний склад, фізико-хімічні та санітарно-гігієнічні властивості стічних вод молокопереробних підприємств.....	47
1.3 Методи очистки та знешкодження стічних вод молокозаводів.....	50
1.3.1 Реагентні, механічні та біологічні методи.....	51
1.3.2 Еколого-економічне обґрунтування використання електрохімічних методів очистки висококонцентрованих стічних вод молокопереробних підприємств.....	54
Висновки до розділу I.....	60
РОЗДІЛ II МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	61
2.1 Характеристика процесу очистки, знешкодження та утилізації стічних вод молокопереробних підприємств.....	62
2.2 Електрохімічні методи очистки стічних вод.....	64
2.2.1 Метод електрофлотації.....	65
2.2.2 Електрокоагуляційний метод.....	65
2.3 Реагентний (хімічний) метод очистки стічних вод.....	66
2.4 Методи дослідження хімічного складу, фізико-хімічних та санітарно-гігієнічних властивостей стічних вод.....	67
2.5 Методи математичної обробки результатів експериментів та математичного моделювання.....	73
2.6 Достовірність результатів дослідження.....	73

Висновки до розділу II.....	75
РОЗДІЛ III ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРОБНОГО ПІДПРИЄМСТВА.....	76
3.1 Встановлення умов формування та хімічного складу стоку стічних вод на молокопереробному підприємстві.....	77
3.2 Дослідження процесів реагентної (хімічної) очистки стічних вод солями металів.....	80
3.3 Дослідження електрофлотаційної очистки стічних вод.....	88
3.4 Дослідження закономірностей електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів.....	93
3.4.1 Хіміко-технологічні та колоїдно-хімічні закономірності електрокоагуляційної очистки стічних вод з алюмінієвими электродами.....	94
3.4.2 Підвищення ефективності електрокоагуляційної очистки стічних вод шляхом додавання луку.....	105
3.5 Створення математичної моделі вибору раціональних параметрів забезпечення ефективного процесу видалення шламу з очищених електрокоагуляцією стічних вод молокозаводів.....	113
3.5.1 Дослідження процесів освітлення очищених стічних вод після електрокоагуляції.....	113
3.5.2 Математичне моделювання осадження шламу в очищених стічних водах.....	117
Висновки до розділу III.....	125
РОЗДІЛ IV РЕКОМЕНДАЦІЇ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ТА ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРОБНОГО ПІДПРИЄМСТВА.....	130
4.1 Технологія електрокоагуляційної очистки стічних вод.....	131
4.1.1 Характеристика матеріальних потоків.....	134
4.1.2 Технологічний режим очистки.....	135

4.2 Ефективність електрокоагуляційної технології очистки.....	136
4.3 Характеристика технологічного обладнання, контроль та автоматизація процесу очищення.....	138
4.4 Порівняльна оцінка еколого-економічного ефекту впровадження різних методів очистки стічних вод.....	142
Висновки до розділу IV.....	145
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	147
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	151
ДОДАТОК А Список публікацій за темою дисертації.....	161
ДОДАТОК Б Акти впровадження результатів досліджень.....	168

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЕРР – етеророзчинні речовини

ХСК – хімічне споживання кисню

БПК – біологічне споживання кисню

ЗР – завислі речовини

СЗ – сухий залишок

ПЗ – прожарений залишок

ПАА – поліакриламід

ВСТУП

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

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

У зв'язку з цим останнім часом приділяється увагу розробці методів попередньої очистки, що дозволяє зменшити концентрацію найбільш небезпечних забруднювачів – жирів, білків, інших органічних речовин, завислих речовин, біогенних елементів у стічних водах до норм, за яких забезпечується ефективна робота біологічних очисних споруд. До таких методів можна віднести електрохімічні методи, які забезпечують високий ступінь видалення забруднень зі стічних вод молокопереробних підприємств.

Найбільш вагомими науковими результатами в даній галузі отримані в роботах вітчизняних та закордонних вчених: Гівлюд А.М., Гіроль А.М., Лісіченко Г.В., Лукашенко С.В., Шевченко А.А., Gerson de Freitas Silva Valente, Chezeau V., Banaissa F., Varank G. тощо.

Електрохімічні установки компактні та прості у використанні. Для підвищення екологічної безпеки електрохімічних методів очищення стічних вод існує декілька напрямків: зниження витрат електричної енергії; зниження витрат металу анодів (для методу електрокоагуляції); зниження витрат хімічних реагентів для додаткової обробки стічних вод; зниження кількості утворених

побічних продуктів: пін, шламів, осадів, газоподібних продуктів; розробка методів знешкодження, утилізації або вторинного використання побічних продуктів; спрощення технологічних схем очищення і зменшення кількості очисних споруд; автоматизація технологічних процесів очищення на кожному етапі та в цілому.

Враховуючи той факт, що всі вищезначені напрямки пов'язані між собою, в спробах удосконалити той чи інший метод, закономірним є отримання синергічних ефектів і, внаслідок різних комбінацій в схемах очистки. В той же час, досягання високого екологічного ефекту в рамках одного напрямку може спричинити погіршення ситуації в іншому. Отже, очевидно, що для досягнення максимального результату в рамках обраного напрямку необхідне всебічне дослідження факторів, які впливатимуть на результат, що може бути пов'язано з великою кількістю теоретичних і експериментальних досліджень. Тому підвищення екологічної безпеки технології очистки стічних вод молокопереробних підприємств є актуальною науково-практичною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі прикладної механіки та технологій захисту навколишнього середовища Національного університету цивільного захисту України (м. Харків) відповідно до Розпорядження КМУ від 21 квітня 2021 року № 443-р «Про схвалення Національного плану дій з охорони навколишнього природного середовища на період до 2025 року» та Указу Президента України №722/2019 від 30 вересня 2019 року «Про Цілі сталого розвитку України на період до 2030 року», у рамках науково-дослідної роботи «Підвищення екологічної безпеки процесу електрокоагуляційної очистки стічних вод молокопереробних підприємств» (№ ДР 0120U000007), в якій здобувач був відповідальним виконавцем.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є підвищення екологічної безпеки технології очистки стічних вод молокопереробних підприємств шляхом встановлення колоїдно-хімічних і хіміко-технологічних закономірностей очищення хімічними та електрохімічними методами.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні науково-технічні задачі:

1. Проаналізувати існуючі методи та принципи очистки стічних вод молокопереробних підприємств.

2. Дослідити хімічний склад, умови утворення та фізико-хімічні властивості стічних вод молокозаводів та проаналізувати існуючі технологічні схеми очистки стічних вод на вітчизняних підприємствах.

3. Встановити колоїдно-хімічні закономірності та хіміко-технологічні параметри електрохімічного одержання коагулянтів на основі алюмінію для електрокоагуляційного очищення стічних вод молокозаводів.

4. Розробити математичну модель процесу осадження шламу в залежності від концентрації доданих реагентів.

5. Визначити раціональні хіміко-технологічні параметри та розробити технологічну схему очистки стічних вод молокопереробного підприємства, які забезпечують максимальний еколого-економічний ефект.

Об'єкт дослідження. Процеси та технології хімічної та електрохімічної очистки стічних вод молокопереробних підприємств.

Предмет дослідження. Колоїдно-хімічні закономірності утворення коагулянтів та хіміко-технологічні параметри процесів коагуляції забруднювачів в стічних водах молокопереробних підприємств.

Методи дослідження. Стандартні та спеціальні фізико-хімічні методи визначення складу стічних вод; лабораторні установки для здійснення і дослідження закономірностей очистки стічних вод хімічними та електрохімічними методами; методи математичного моделювання для встановлення раціональних хіміко-технологічних параметрів процесів очистки, які дозволяють підвищити еколого-економічну характеристику технології.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. *Вперше* встановлені колоїдно-хімічні закономірності електрохімічного одержання коагулянтів на основі алюмінію для електрокоагуляційного очищення стічних вод молокозаводів, а саме, що при

електрокоагуляції кислих та слабо кислих стічних вод ($4 < \text{pH} < 6$) утворюється колоїдний розчин малорозчинних частинок молекулярної будови $\text{Al}(\text{OH})_3$, які здійснюють коагулюючу дію і при цьому реалізується адсорбційний механізм коагуляції; при електрокоагуляції нейтральних та слабо лужних стічних вод ($9 > \text{pH} > 6$) в якості коагулянтів виступають заряджені мономерні та полімерні комплексні іони алюмінію, що забезпечує більш високий ступінь очистки, оскільки при цьому реалізується змішаний механізм коагуляції: поряд з адсорбційною здійснюється електростатична коагулююча дія.

2. *Вперше* розроблено математичну модель осадження шламу, яка є системою із трьох нелінійних диференціальних рівнянь зі сталими коефіцієнтами, які було визначено на основі експериментальних даних з використанням методу найменших квадратів. Модель описує кінетику процесу осадження шламу в залежності від концентрації доданих реагентів – лужної добавки кальцію оксиду (CaO) та флокулянту поліакриламід (ПАА).

3. *Удосконалено* технологічну схему очистки висококонцентрованих стічних вод молокопереробного підприємства, яка включає видалення грубодисперсних механічних домішок відстоюванням і фільтруванням, електрокоагуляційну очистку, відстоювання після додавання лужної добавки та флокулянту, зневоднення шламу і флотоконденсату центрифугуванням. Впровадження удосконаленої схеми забезпечує високий ступінь очистки (98-99%) стічної води від жирів, білків та інших органічних етерозчинних речовин (ЕРР), а також економію електроенергії.

Практичне значення отриманих результатів полягає в розробці раціонального технологічного режиму електрокоагуляційної очистки, який забезпечує максимальну ефективність очищення від забруднень за показниками ХСК, БСК, ЕРР, сполук нітрогену, завислих речовин. В результаті проведених досліджень встановлені наступні параметри технологічного режиму: $\text{pH} = 4,0-6,5$; густина електричного струму – $30-50 \text{ А/м}^2$; тривалість електрообробки – $5-7$ хвилин. За такого режиму для очищення 1 м^3 стічної води витрачається $27-54 \text{ г}$ алюмінію та $0,43-1,6 \text{ кВт}\cdot\text{год}$ електроенергії.

Надана характеристика матеріальних потоків процесу очистки, розраховано еколого-економічний ефект від впровадження технологій очистки стічних вод молокозаводів. Показано, що еколого-економічний ефект від запровадження хімічного методу очистки становить 14 048,10 грн, а від запровадження електрокоагуляційного методу – 16 062,75 грн.

Розроблені рекомендації по проектуванню очисних споруд та вибору обладнання для очистки висококонцентрованих стічних вод молокопереробного підприємства. Результати досліджень впроваджені у виробництво на ТОВ «Богодухівський молзавод» Харківської області, у науково-дослідній установі «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем» (УКРНДІЕП), а також у навчальний процес здобувачів вищої освіти спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища» Національного університету цивільного захисту України.

Особистий внесок здобувача. Основні положення та результати дисертаційного дослідження отримані автором особисто і наведені в роботах [8, 9, 15, 16, 33, 34, 52-61]. В наукових роботах, що опубліковані у співавторстві, особисто здобувачу належать: в роботі [9] – проведення лабораторного хімічного аналізу стічних вод, встановлення закономірностей формування загального стоку стічних вод молокопереробного підприємства; в роботі [15] – літературний огляд, порівняльна характеристика різних методів очистки стічних вод молокозаводів, теоретичне та економіко-технологічне обґрунтування ефективності використання електрохімічних методів для попередньої очистки висококонцентрованих стічних вод, що містять органічні забруднювачі; [16] – аналіз літературних джерел щодо очищення промислових стічних вод електрохімічними методами, встановлення перспективних шляхів підвищення екологічної безпеки використання електрокоагуляції, електрофлотації та інших електрохімічних методів в процесах очистки стічних вод; [33] – визначення основних напрямів підвищення екологічної безпеки електрохімічних методів очистки висококонцентрованих стічних вод молокозаводів, що містять органічні забруднювачі та є складними дисперсними системами; [52] – проведення

експериментальних досліджень щодо підвищення ефективності електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів шляхом додавання лугу різної хімічної природи і агрегатного стану та встановлення порівняльної характеристики застосування лугів – натрію гідроксиду NaOH і кальцію оксиду CaO; [53] – проведення лабораторних експериментальних досліджень процесу хімічної очистки стічних вод молокопереробного підприємства та встановлення колоїдно-хімічних закономірностей процесу коагуляції забруднень під час гідролізу коагулянтів різної хімічної природи; [54] – проведення лабораторних експериментальних досліджень щодо електрохімічної очистки стічних вод молокопереробного підприємства та встановлення закономірностей та механізму утворення коагулянтів на основі гідроксидів алюмінію під час електрохімічного розчинення алюмінієвих електродів, а також визначення ефективності процесу коагуляції в залежності від рН середовища; [55] – проведення лабораторних досліджень хімічного складу стічних вод молокопереробного підприємства та встановлення закономірностей утворення загального висококонцентрованого стоку, що спрямовується на очисні споруди підприємства; [56] – проведення лабораторних досліджень, формулювання висновків, які стосуються механізмів коагуляції забруднювачів в залежності від хімічної природи коагулянту; встановлення ефективних концентрацій доданих коагулянтів, рН середовища, які забезпечують максимальний ступінь очистки та мінімальний об'єм утвореного шламу; [59] – проведення досліджень хіміко-технологічних параметрів електрохімічного одержання коагулянтів на основі алюмінію для електрокоагуляційного очищення стічних вод молокопереробних підприємств та встановлення того, що реалізується змішаний механізм видалення забруднювачів: наряду з адсорбційним можливий електростатичний, а також, що додавання лужної добавки після електрокоагуляції є більш ефективним та дозволить скоротити терміни процесу обробки; [60] – здійснення експериментальних досліджень, на основі отриманих результатів проведення корекції кількості та хімічної природи доданих реагентів, встановлення ефективних параметрів проведення електрокоагуляційної очистки, які

забезпечили утворення шламу з задовільними хіміко-технологічними властивостями; [61] – здійснення математичного моделювання процесу осадження шламу в залежності від концентрації доданих реагентів – кальцію оксиду CaO та флокулянту неіонного поліакриламід (ПАА) та отримання раціональної комбінації вмісту обох реагентів, які виявили синергічний ефект та забезпечили утворення мінімальної кількості шламу з найкращими хіміко-технологічними параметрами.

Апробація результатів дисертаційного дослідження. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на: XV Міжнародній науково-практичній конференції «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення», м. Харків, 09-13 вересня 2019 р. (Форма участі – очна); VI Міжнародній науково-практичній конференції «Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика», м. Херсон, 11-14 вересня 2019 р. (Форма участі – очна); Міжнародній науково-практичній конференції молодих учених «Проблеми та перспективи забезпечення цивільного захисту», м. Харків: НУЦЗУ, 15-16 квітня 2020 р. (Форма участі – очна); VII Міжнародній науково-практичній конференції «Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика», м. Херсон, 09-12 вересня 2020 р. (Форма участі – очна); II Міжнародного наукового симпозіуму SDEV'2020 II Міжнародного наукового симпозіуму SDEV'2020 «Сталий розвиток – стан та перспективи», м. Львів-Славське, 12-15 лютого 2020 р. (Форма участі – заочна); Міжнародній науково-практичній конференції «Problems of Emergency Situations», м. Харків, НУЦЗУ, 20 травня 2021 р. (Форма участі – очна); Міжнародній науково-практичній конференції молодих учених «Проблеми та перспективи забезпечення цивільного захисту», м. Харків, НУЦЗУ, 15-16 квітня, 2021 р. (Форма участі – очна); Міжнародній науковій конференції «Prospects for Earth exploration: current state and rational use of resources», м. Люблін (Республіка Польща), 28-29 грудня 2021р. (Форма участі – заочна); Міжнародній науково-практичній конференції «Problems of Emergency Situations», м. Харків, НУЦЗУ, 19 травня 2022 р. (Форма участі – очна); I Міжнародній науково-практичній

конференції «Подолання екологічних ризиків і загроз для довкілля в умовах надзвичайних ситуацій – 2022», м. Полтава – Львів, НУПП, 26–27 травня 2022 р., (Форма участі – заочна); Міжнародній науково-практичній конференції «Problems of Emergency Situations», м. Харків, НУЦЗУ, 19 травня 2023 р. С. 408-410. (Форма участі – очна).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 16 наукових праць: 3 статті у наукових фахових виданнях України що входять до міжнародних наукометричних баз Index Copernicus, Academic Research Index – ResearchBib, Ulrich’s Periodicals Directory, Root Indexing, Ulrich Web, Cite Facto тощо; 2 публікації – у виданнях інших держав, які входять до міжнародної наукометричної бази Scopus; 11 тез доповідей на конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота загальним об'ємом 172 сторінки складається з анотації, змісту, переліку умовних позначень, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел зі 76 найменувань і 2 додатків, містить 28 рисунків та 18 таблиць.

РОЗДІЛ І

СУЧАСНІ ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРОБНИХ ПІДПРИЄМСТВ

В даному розділі проведено аналіз стану сучасної молокопереробної промисловості України. Визначені проблеми та перспективи розвитку галузі з урахуванням впливу воєнного стану, що був запроваджений після повномасштабного російського вторгнення.

Проведено вивчення хімічного складу, фізико-хімічних та санітарно-гігієнічних властивостей стічних вод молокозаводів, встановлені шляхи потрапляння тих чи інших забруднювачів до стічних вод, визначені найбільш небезпечні компоненти, які, при безвідповідальному скиду вод у водні джерела, можуть призвести до негативних наслідків у навколишньому середовищі.

Проаналізовано літературні джерела щодо методів очищення стічних вод молокопереробних підприємств. Визначені найбільш використовувані комбінації хімічних, механічних, фізико-хімічних, електрохімічних та біологічних методів, які дозволяють знизити концентрацію найбільш небезпечних забруднювачів в цих водах – жирів (етеророзчинних речовин) та білків до нормативних показників.

Особливу увагу приділено електрохімічним методам, використання яких для очистки стічних вод молокозаводів є обґрунтованим та найбільш прийнятним з еколого-економічної точки зору. Надано порівняльну характеристику електрохімічних методів, визначені переваги та недоліки.

Матеріали розділу викладено в роботах автора [8, 9, 15, 16, 33, 34].

1.1 Аналіз сучасного стану молокопереробної промисловості в Україні

Виробництво та переробка молока в Україні є однією з найбільш розвинутих та перспективних галузей харчової промисловості. Станом на кінець 2019 року в Україні налічувалось 192 підприємства, які спеціалізуються на виробництві та переробці молока, а також виробництві харчових продуктів з молочної сировини. У 2020 році виробництво молока складало близько 6,5 млн т., переробка молока – 3,8 млн. т., продукція з незбираного молока (питне молоко, ферментована продукція, свіжий кисломолочний сир) – 1,1 млн. т., вершкове масло – 89, 2 тис. т., сир – 128,6 тис. т., сухе молоко – 34,1 тис. т., згущене молоко – 74,5 тис. т., споживання молока на душу населення – 185 кг на рік. Не дивлячись на деякі проблеми, пов'язані з експортом готової продукції, зменшенням поголів'я у молочному скотарстві, імпортом молочних продуктів закордонного виробництва, нестабільними цінами на продукцію, пандемією коронавірусу COVID-19 тощо [1], молочна галузь України розвивається та має невеликі, але позитивні тенденції.

Запровадження військового стану в Україні, спричинене повномасштабним російським вторгненням, сприяло суттєвому падінню виробництва молока та молочних продуктів на початку 2022 року, але за три квартали, в порівнянні з початком року, продажі сухого знежиреного молока зросли на 65%, масла на 37%, казеїну на 48%, сиру на 39% (рис 1.1).

Зростання об'ємів продажу відбувається завдяки відкриттю ринку Європейського Союзу для України. Об'єми поточних продажів також збільшуються. У вересні 2022 року експорт казеїну став найбільшим за останній період, продовжують збільшуватись продажі твердого сиру. Імпорт знижується та створює нові можливості для вітчизняних виробників. Суттєво знизилось постачання європейських сирів. В категорії напівтвердих сирів Україна вже знову стає нетто-експортером. Закупки свіжих молочних продуктів знижуються, масло Україна не закуповує [2].

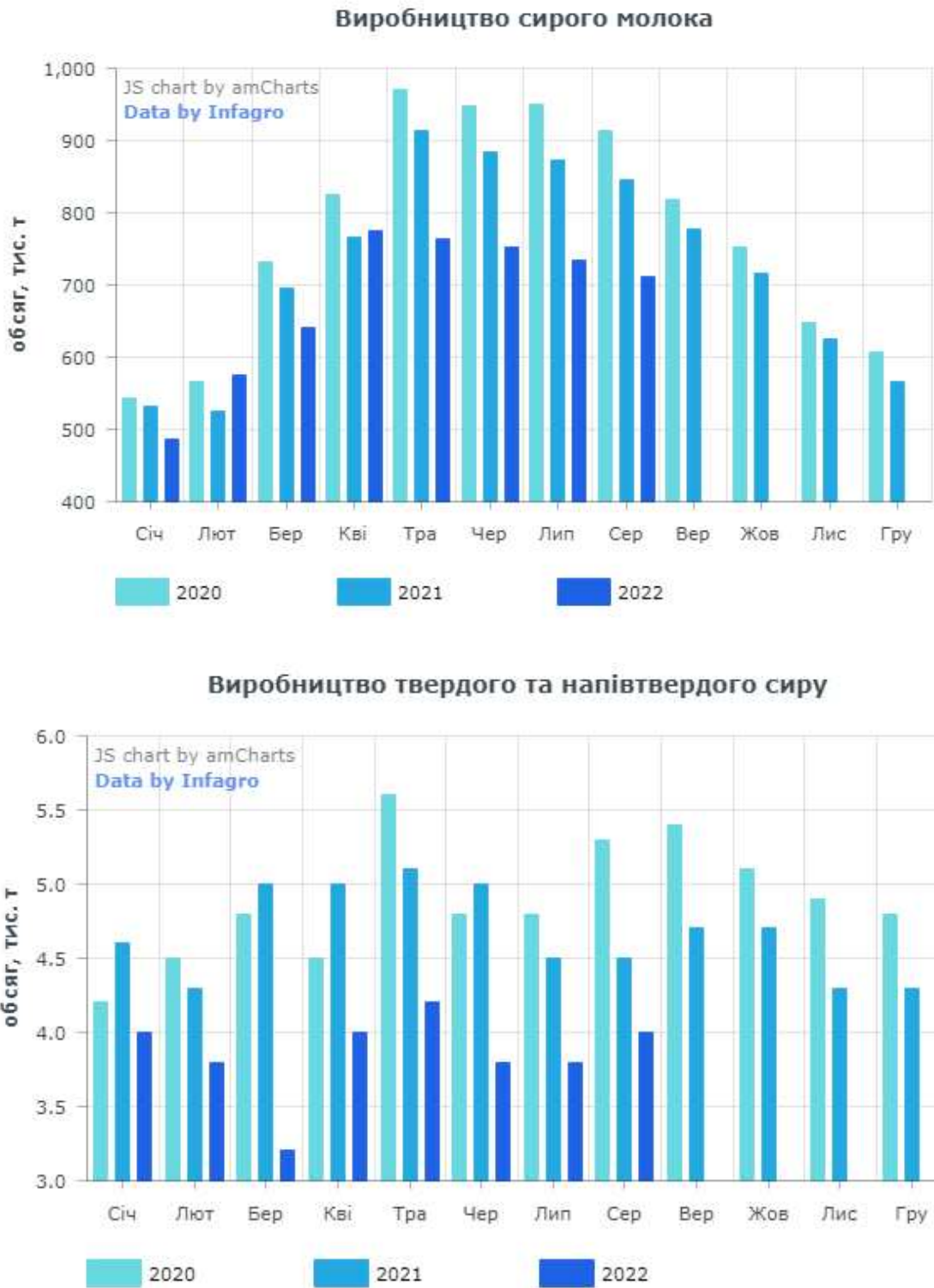


Рис. 1.1. Порівняльна характеристика виробництва молочної продукції в Україні за період січень 2020 р. – серпень 2022 р.

І все ж, як показують статистичні дані на початок 2023 року [3], війна спричинила суттєве зниження поголів'я, відповідно, скоротилося виробництво

сирого молока та молочної продукції (рис. 1.2). Спеціалісти стверджують, що навіть неповні дані вказують на те, що відновлення галузі потребуватиме чималих витрат і часу.



Рис. 1.2. Порівняльна характеристика виробництва молочної продукції в Україні за період січень 2021 р. – січень 2023 р.

Отже, молочна галузь України, не дивлячись на суттєві проблеми та навіть під час широкомасштабної війни, здатна не тільки вижити, а й повільно, але нарощувати об'єми виробництва та продажів. Тому

перспективність молочної галузі України, як на внутрішньому ринку, так і на ринку країн Європейського Союзу є безсумнівною. Очевидно, що при зростанні виробництва і кількості молокопереробних підприємств, збільшенні об'ємів готової продукції, буде збільшуватись і кількість стічних вод, які за складом та властивостями є достатньо небезпечними для навколишнього середовища та потребують заходів для очищення та знешкодження.

1.2 Хімічний склад, фізико-хімічні та санітарно-гігієнічні властивості стічних вод молокопереробних підприємств

Одне з перших місць за об'ємом і концентрацією забруднень стічних вод харчової промисловості займає молочна галузь, яка складається з низки підприємств: молокоприймальні пункти, сепараторні відділення, міські молочні заводи, сироробні і маслоробні заводи [4]. На підприємствах молочної галузі стічні води складають 80-90 % від використовуваної підприємствами води. При середніх питомих витратах води 5 м^3 на тону молока, за добу утворюється близько 500 м^3 стічних вод. Промислові стічні води, які утворюються на підприємствах молочної галузі поділяються на два види: забруднені і малозабруднені. Забруднені стічні води утворюються після мийки обладнання, технологічних трубопроводів, автомобільних цистерн, підлог, панелей виробничих приміщень та ін. Малозабруднені води утворюються внаслідок скиду води з оборотних систем охолодження молока та технологічного обладнання.

Стічні води молокопереробних підприємств відносяться до категорії висококонцентрованих вод, які є складними дисперсними системами (суміш емульсії та суспензії) з нестабільним хімічним складом. Основними нормативними показниками, якими прийнято характеризувати небезпечність цих стічних вод є хімічне споживання кисню (ХСК), біохімічне споживання кисню (БСК), загальний вміст жирів (естеророзчинних речовин), загальний вміст

нітрогену, загальний вміст фосфору показник кислотності рН. Окрім згаданих показників стічні води технологій переробки молока характеризуються підвищеним вмістом завислих речовин, сульфатів-іонів SO_4^{2-} , хлорид-іонів Cl^- , іонів амонію NH_4^+ , фосфат-іонів PO_4^{3-} , іонів кальцію Ca^{2+} . Середній вміст компонентів стічних вод молокозаводів та нормативи показників у відповідності до «Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення» [5] представлені в табл. 1.1.

Таблиця 1.1. – Хімічний склад, фізико-хімічні і санітарно-гігієнічні властивості стічних вод молокозаводів

Показник	Середнє значення показника у загальному стоку підприємства (за літературними даними)	Значення показника в очищених стічних водах для скиду в систему централізованого водовідведення [5]
Показник кислотності рН	3,6-10,4	6,5-9,0
Прозорість за Снелленом	1–2 см	-
Хімічне споживання кисню (ХСК)	1000-5000 мгО/дм ³	500 мгО/дм ³
Біохімічне споживання кисню (БСК)	700-3700 мгО/дм ³	350 мгО/дм ³
Вміст жирів (естеророзчинних речовин) (ЕРР)	200-400 г/дм ³	50 мг/дм ³
Загальний вміст нітрогену	20-170 мг/дм ³	50 мг/дм ³
Загальний вміст фосфору	-	5 мг/дм ³
Сухий залишок	2000–8000 мг/дм ³	-
Прожарений залишок	500–1500 мг/дм ³	-
Вміст завислих речовин	1200-2900 мг/дм ³	-
Вміст сульфат-іонів SO_4^{2-}	140-160 мг/дм ³	400 мг/дм ³
Вміст хлорид-іонів Cl^-	168-400 мг/дм ³	350 мг/дм ³
Вміст іонів амонію NH_4^+	6-12 мг/дм ³	-
Вміст фосфат-іонів PO_4^{3-}	100-145 мг/дм ³	-
Вміст іонів кальцію Ca^{2+}	150-200 мг/дм ³	-

Дисперсна фаза стічних вод представлена нерозчинними у воді жирами та частинками коагульованого білка [6]. Внаслідок високого вмісту білкових

речовин, вуглеводнів і жирів, стічні води швидко загнивають і закисають. При цьому відбувається бродіння молочного цукру, що призводить до осадження казеїну та інших протеїнових речовин. Вищевказані процеси супроводжуються виділенням газів з неприємним запахом.

Величина рН стічних вод у значній мірі визначається технологіями виробництва та асортиментом продукції, що випускається. Для виробництв, які не пов'язані з процесами молочнокислого бродіння (молочноконсервні, маслоробні заводи), рН стічних вод близько до нейтрального (6,8-7,4). Найбільш небезпечними є стічні води, що утворюються під час виробництва казеїну, твердих сирів та молочнокислого сиру. Це пов'язано з тим, що в процесі переробки утворюється побічний продукт – молочна сироватка. Наявність молочної сироватки зумовлює зниження рН стічних вод до 4,5. Коливання значень рН загального стоку часто викликані використанням різноманітних за складом хімічних миючих засобів.

Як було зазначено, стічні води підприємств молокопереробної галузі характеризуються найбільш високими показниками ХСК та БСК. Це пов'язано з високим вмістом органічних забруднень, які легко окислюються хімічними та біологічними окисниками, а саме, жирами (естеророзчинними речовинами) і білками. Жири і білки молока у воді – це емульсія з дрібних кульок жиру, які мають гідратовану білкову оболонку. Стічні води містять жири і білки у тому ж вигляді, що і натуральне молоко, оскільки втрати молока є основним забрудненням для цих стоків.

Завислі речовини представлені частинками твердих продуктів переробки молока (кисломолочного і твердого сиру, молочні плівки, сирне зерно та ін.), а також іншими домішками (грунт, пісок), які потрапляють у воду в процесі мийки технологічного обладнання. Основна частина (до 90%) представлена органічними речовинами, як правило, білкового походження.

У стічних водах молокопереробних підприємств міститься нітроген у складі аміногруп білкових сполук. У невеликих кількостях міститься нітроген з іонів амонію. Загальний вміст нітрогену є сумою з усіх вище перелічених сполук.

Фосфат-іони потрапляють у стічні води з миючими засобами та з натурального молока, яке містить близько 90 мг фосфору у 100 г молока.

Наявність хлорид-іонів у стічних водах зумовлюється використанням у виробництві повареної солі, потраплянням охолоджуючих розсолів, наявністю хлоридів у свіжій воді, натуральному молоці, миючих та дезінфікуючих розчинах.

Структура молокопереробного підприємства і, відповідно, склад стічних вод, залежить від наступних факторів: потужності, технологічних схем переробки; методів виробництва готової продукції тощо. Зазвичай, виробництво конкретного молочного продукту є багатоетапним [7]. Наприклад, виробництво сиру кислотним способом здійснюється за схемою: прийом молока → нормалізація молока до необхідного хімічного складу → очистка і пастеризація молока → охолодження молока до температури сквашування → внесення закваски та сичужного ферменту у молоко → сквашування → розрізання згустку → відділення сироватки → охолодження сиру → фасування, упаковка і зберігання.

Отже, за результатами літературного огляду надана загальна характеристика хімічного складу стічних вод підприємств молокопереробної галузі дозволяє оцінити їх як екологічно небезпечні (завдяки небезпечним компонентам, як жири (етеророзчинні речовини), білки, сполуки азоту і фосфору, завислі речовини), які не можуть скидатись у мережу водовідведення без попередньої очистки та знешкодження [8-13].

1.3 Методи очистки та знешкодження стічних вод молокозаводів

Проблема очищення промислових стічних вод у сучасному світі є актуальною і надважливою у зв'язку з наслідками, які створені за останні роки неефективним використанням водних ресурсів та можуть призвести до катастрофічних подій, пов'язаних з нестачею питної води. В той же час, способи вирішення цієї проблеми у багатьох випадках пов'язані з технологіями, які

можуть виявитись екологічно небезпечними не тільки для водних ресурсів планети, а й для інших компонентів біосфери – повітря, ґрунтів, флори, фауни, і, безумовно, людини. Для зменшення навантаження будь-яких, в тому числі і очисних, технологій на навколишнє середовище починаючи з 90-х років минулого століття у США з'явився новий науковий напрям «зеленої хімії», основними положеннями якого є 12 сформульованих принципів [14]. При створенні нових або удосконаленні існуючих технологій урахування принципів «зеленої хімії» дозволяє зменшити екологічну небезпеку їх функціонування, зменшити енерго-, матеріало- та фінансові витрати, уникнути утворення або зменшити об'єми відходів, знизити токсичність побічних продуктів (осадів, шламів, газоподібних речовин), домогтися ефективного використання природних і енергоресурсів.

Для очистки та знешкодження стічних вод молокопереробних підприємств та комплексів використовується низка механічних, хімічних, фізико-хімічних та біологічних методів. Використовувані методи дозволяють знизити концентрацію небезпечних забруднювачів до нормативно допустимих, що дає можливість скидання очищених стоків у системи водовідведення або навіть у поверхневі водні об'єкти. З цією метою, висока концентрація забруднюючих речовин зумовлює розробку багатоступеневих схем очищення та доочищення стічних вод цього типу. Але існуючі схеми здебільшого є громіздкими (включають велику кількість стадій обробки), енергозатратними та подекуди екологічно небезпечними. Тому проблема підвищення екологічної безпеки окремих методів очистки та комплексних схем очищення в цілому, які включають використання декількох методів, залишається актуальною і вимагає подальшого вивчення.

1.3.1 Реагентні, механічні та біологічні методи

Вилучення найбільш небезпечних забруднювачів, що містяться в стічних водах молокозаводів, а саме, жирів (естеророзчинних речовин), білків, завислих

речовин, фосфат-іонів, в тій чи іншій мірі забезпечується застосуванням реагентними (хімічними), механічними та біологічними методами [15-17].

Одним з простіших методів попередньої очистки стічних вод молокопереробних підприємств є відстоювання. Використання відстоювання у системах споруд механічної очистки дозволяє знизити концентрацію емульсованих жирів та завислих речовин у стічних водах на 40-50%.

Переваги флотаційних методів очистки, в порівнянні з відстоюванням, зумовлені високою швидкістю флотаційних процесів та безперервною аерацією стічних вод у ході процесу. Використання напірної флотації забезпечує ступінь очистки стічних вод від завислих речовин – на 89-96%, жирів – на 90-95%, ХСК – на 27-40%, БСК – на 26-40% та від фосфат-іонів – на 56-63% [4, 18]. Для інтенсифікації процесу флотації авторами винайдена нова конструкція діафрагми, яка дозволила на 10-15% знизити витрати коагулянту алюміній сульфату. При цьому на ступінь очистки це не впливає. Недоліками флотаційних методів є недостатній ступінь очистки, використання хімічних реагентів і коагулянтів, що зумовлює збільшення кількості споруд систем очищення та вторинне забруднення вод сульфат- і хлорид-іонами. Крім того, внаслідок специфічності забруднень – завислих речовин (емульсовані краплі жиру, сирне зерно тощо) відбувається злипання і забруднення клапанів насосів, арматури, що порушує роботу обладнання та вимагає періодичних зупинок, витрат часу та ресурсів на відновлення працездатності устаткування. Використання рециркуляції виключає ці недоліки, але потребує збільшення продуктивності флотаційної установки, збільшує вартість її експлуатації та в цілому вартість процесу очищення.

Найбільш розповсюдженими є методи хімічної очистки коагулянтами – солями сульфатами, оксохлоридами алюмінію або феруму, хлоридом кальцію та ін. [19, 20], які забезпечують не тільки ефективно видалення жирів, а й сполук біогенних елементів – нітрогену і фосфору, що має велике значення для подальшого біологічного очищення. У ряді випадків ці методи недостатньо ефективні та, окрім того, потребують зневоднення великого об'єму шламу, який

утворюється при реагентній обробці та подальшому відстоюванні. Тому найчастіше поєднують хімічну обробку з подальшою, наприклад, напорною флотацією [21, 22] або з іншими фізико-хімічними методами. У деяких роботах після хімічної обробки для вилучення органічних забруднювачів рекомендується використання сорбентів на основі мінеральних матеріалів – бентонітів, каолінів, цеолітів тощо. [12, 23, 24] або фільтрів та мембран з синтетичних полімерних матеріалів [25, 26]. Основними недоліками, що утруднює застосування реагентних та реагентно-сорбційних методів, є громіздкі реагентні ємності та утворення великої кількості шламу, який потребує подальшої переробки. Крім того, при використанні сорбентів, фільтрів чи мембран, виникає необхідність регенерації або, при неможливості відновлення працездатності, утилізації використаних матеріалів разом із забруднювачами. Необхідно також відмітити, що у зв'язку з жорсткішими вимогами до якості очищених вод, фактором, що лімітує використання реагентних методів очистки, є обмеження вмісту хлорид і сульфат-іонів, які зазвичай вносяться при додаванні поширених хімічних реагентів: солей хлоридів і сульфатів феруму, оксихлоридів алюмінію і феруму, хлориду кальцію тощо.

До традиційних методів очистки стічних вод підприємств молочної промисловості відносяться найбільш широко відомі у вітчизняній та закордонній літературі методи біологічної очистки [27-31]. Проте, внаслідок високої концентрації забруднень у стічних водах, які потрапляють до біологічних очисних споруд, у більшості випадків не забезпечується необхідний ступінь очистки та, внаслідок цього, порушується робота споруд біологічної очистки навіть до повної їх паралізації. Отже, частіше біологічні методи використовуються здебільшого після застосування хімічних, фізико-хімічних, механічних методів для завершення процесу очищення (доочистки) [32].

У зв'язку з цим останнім часом приділяється велика увага розробці методів попередньої очистки, що дозволяє знизити концентрацію жирів, зважених речовин, біогенних елементів у стічних водах до санітарних норм, за яких забезпечується ефективна робота очисних споруд біологічної очистки.

1.3.2 Еколого-економічне обґрунтування використання електрохімічних методів очистки висококонцентрованих стічних вод молокопереробних підприємств

Приблизно з 70-х років минулого століття і дотепер для попереднього очищення сильно забруднених і висококонцентрованих промислових стічних вод успішно використовуються фізико-хімічні, а саме, електрохімічні методи. Аналіз наукової і патентної літератури за останні роки свідчить про достатньо інтенсивний розвиток наступних електрохімічних методів, які застосовуються для очистки та знешкодження стічних вод молокозаводів: електрофлотація, електрокоагуляція, деструктивне електрохімічне окиснення, а також їх сумісне використання та комбінація з іншими хімічними, механічними, біологічними та фізико-хімічними методами [15, 16, 33, 34]. Електрохімічні методи в певній мірі замінили хімічні реагентні методи, що дозволило уникнути вторинного забруднення стічних вод. Кожний з використовуваних електрохімічних методів з точки зору екологічної безпеки має свої недоліки, переваги та область застосування.

Електрофлотаційний метод дозволяє вилучати з стічних вод нерозчинні нафтопродукти, мастила, важкорозчинні сполуки важких та кольорових металів, тобто речовини, які знаходяться у дисперсному стані. Метод практично неефективний по відношенню до розчинних у воді сполук, що є суттєвим недоліком з точки зору подальшого біологічного очищення стічних вод. В процесі очищення під дією електролізних газів (H_2 та O_2) дисперсна фаза (завислі речовини) спливає на поверхню у вигляді піни, яка видаляється, а в дисперсійному середовищі залишаються водорозчинні забруднювачі. Тому окремо електрофлотаційний метод на практиці практично не застосовується, і в технологічну схему очищення додаються у більшості випадків хімічна обробка коагулянтами та іншими реагентами, що дозволяє вилучити водорозчинні сполуки. З іншого боку, додавання реагентної обробки сприяє вторинному забрудненню стічної води сульфат-, хлорид-, карбонат-іонами та ін. У якості

побічного продукту електрофлотації утворюється шлам, який необхідно відстоювати, зневоднювати, знешкоджувати, знезаражувати та утилізувати або якимось чином використовувати.

Дослідження [35] показали недостатню ефективність електрофлотаційного видалення суспендованих білків з водних розчинів. Показано, що величина рН розчинів суттєво впливає на стан білкової молекули, що в свою чергу зумовлює ефективність електрофлотаційного видалення. Визначено, що при рН=4,5 та густині току 100А/м^2 ступінь вилучення досягає 63% для розчинів з концентрацією білку 50мг/дм^3 та 53% у випадку концентрації 1000мг/м^3 .

Багатьма дослідженнями показано, що використання різних методів флотації при локальній очистці стічних вод молочних заводів, дозволяє отримати практично однакові ефекти очистки, які для виробничих умов ступінь очистки не перевищує 50-60% за завислими речовинам і жирам та 20-30% за ХСК. Однак, в деяких роботах зарубіжних авторів зазначається, що регулювання рН, температури, густини току та тривалості електрофлотаційної обробки дозволяє підвищити ступінь очистки стічних вод від жирних кислот до 70-80%. Найбільша ефективність вилучення жирних кислот досягається при $\text{рН} \leq 3$, температурі $10\text{-}25^\circ\text{C}$, тривалості обробки 10-20 хвилин та густині току $330\text{-}380\text{ А/м}^2$ при $0,33\text{-}0,44\text{ кВт ч/м}^3$.

У процесі пінно-електролітичної сепарації, який дозволяє вилучати жири та білки з концентрованих стічних вод, використовуються послідовно методи пневматичної флотації та електрофлотації. Ступінь очистки стічних вод від жирів при такому методі складає 65-70%, ХСК знижується на 25-30%. Для підвищення ступеня очистки рекомендується додавання близько 110 мг/л лігносульфонової кислоти. При цьому ефективність видалення жирів підвищується до 90%. Інші органічні сполуки практично не видаляються, оскільки ХСК знижується несуттєво (до 35%).

Для здійснення ефективного процесу електрофлотації важливим є вибір матеріалу електродів, головним чином, анодів. Відомо, що промислові окисно-рутенієві електроди використовуються для очистки стічних вод з високим

вмістом хлорид-іонів. При інших умовах ці електроди швидко руйнуються. Окисно-свинцеві електроди з покриттям на основі титану коштовні і дефіцитні. Поширені в електрофлотаційних процесах графітові аноди схильні до інтенсивного зношення в області високої густини току, що характерно для електрофлотації [36].

Вищевказане свідчить, що використання методу електрофлотації як у якості самостійного методу, так і в якості допоміжного при комбінованих способах очищення, малоефективне. У випадку реагентно – електрофлотаційних схем очищення використання електрофлотації ускладнюється пасивацією електродів, наприклад, при застосуванні солей кальцію. Тому вважається, що електрофлотацію доцільно використовувати у якості окремого екологічно безпечного методу для доочистки слабо забруднених стічних вод.

Експериментально встановлена ефективність послідовного використання методів електрокоагуляції та електрофлотації. При густині току в камері електрокоагуляції 20-30 А/м² і в камері електрофлотації – 140 А/м² та тривалості обробки 9 хвилин ефект очистки стічних вод від жирів становив 93-96%, від завислих речовин – 85-90%. Значення ХСК знизилось на 62-65%. Осад, що утворюється в процесі очищення, рекомендується зневоднювати та використовувати на корм худобі або у якості добрив.

Метод електроокиснення забруднюючих органічних речовин протікає неселективно та призводить до утворення простіших речовин – продуктів окиснення. У випадку неорганічних забруднювачів у процесі очищення утворюються сполуки з більш високим ступенем окиснення. Основними перевагами цього методу є можливість вилучення важко окиснених токсичних речовин, які не руйнуються звичайними хімічними, електрохімічними та біологічними методами. Позитивним також є те, що з'являється можливість очищення та знезараження специфічних високотоксичних стічних вод, які заборонені для біологічної очистки. Недоліками є велика витрата електроенергії, необхідність достатньої електропровідності стічних вод, які, відповідно, повинні містити розчинні електроліти, а також, неможливість глибокої очистки, тому що

у випадку невеликих концентрацій забруднюючих речовин знижується вихід по току і зростання витрат електроенергії [16].

Перевагою методу електрокоагуляції є можливість досягання високого ступеня очистки без додавання хімічних реагентів (коагулянтів солей алюмінію, феруму тощо) [37-42]. При електрокоагуляції відбувається електролітичне розчинення анодів з металів з переходом у розчин іонів металів, які згодом утворюють коагулянти – нерозчинні гідроксиди металів. Новоутворені коагулянти мають підвищену адсорбційну активність до колоїдних і завислих частинок і використовуються у процесах електрокоагуляційної очистки стічних вод. При електрокоагуляції стічних вод можуть протікати інші електрохімічні, фізико-хімічні та хімічні процеси, які відбуваються у наступній послідовності: електрофоретичне концентрування (спрямований рух дисперсій як вільно заряджених частинок і концентрування їх біля поверхні електродів); електролітичне розчинення анодів та утворення гідроксидів металів; поляризаційна коагуляція дисперсних частинок; упаковка первинних агрегатів і флокуляційна коагуляція; флотація утворених агрегатів бульбашками електролітичних газів. Всі ці процеси в комплексі забезпечують високий ступінь очистки забруднених стічних вод, які знаходяться у різних фазово-дисперсних станах.

Наприклад, електрокоагуляційна обробка стічних вод з використанням алюмінієвого аноду при густині току 30 A/m^2 протягом 5-7 хвилин дозволяє знизити вміст жирів на 97%, зважених речовин – на 92%, ХСК – на 73%. Застосування залізних електродів електрокоагуляційна вимагає використанню більшої густини току (40 A/m^2), що призводить до зростання енерговитрат для досягнення необхідного ступеня очистки. Ступінь очистки стічних вод від жирів складає 96%, від зважених речовин – 98%. Залишковий вміст жирів у очищеній воді – не більше 20 мг/л, зважених речовин – не більше 60 мг/л, ХСК – близько 850 мг O_2 /л.

Розроблений спосіб очистки стічних вод, який містить електрокоагуляцію та двохстадійне механічне перемішування. Спосіб дозволяє в 1,7 разів скоротити

витрати електроенергії та матеріалу електродів з одночасним підвищенням ефекту очистки на 3-8% при електрокоагуляції на алюмінієвих електродах і на 9-29% збільшити ефекти очистки жирів і зважених речовин при використанні сталевих електродів.

В результаті досліджень [43] для локальної очистки стічних вод розроблений метод електрокоагуляції у комбінації з реагентною обробкою, що надає можливість знизити вміст жиру у стічних водах з 213-285 мг/л до 7-10 мг/л. При цьому ХСК зменшується на 54-98%, БСК на 79-99%, вміст жирів – на 86-98% в залежності від ступеня забрудненості стічних вод. Осад, що утворюється в процесі очищення, рекомендується зневоднювати та використовувати на корм худобі або у якості добрив. Результатом досліджень [44, 45] є електрокоагулятор нової конструкції, що відрізняється від відомих шаховим розташуванням електродів у електродному блоці, які утворюють правильну трикутну призму. Електродний блок розташований у нижній частині корпусу електрокоагулятора, який має також форму призми. Така конструкція забезпечує високу ефективність очистки стічних вод від жирів (97,7%) і завислих речовин (96,6%).

Позитивним можна вважати те, що при електрокоагуляції може одночасно здійснюватись два процеси – коагуляція забруднювачів гідроксидами алюмінію або феруму, які утворюються внаслідок розчинення анодів, та флоатація скоагульованих забруднювачів, яка здійснюється завдяки утворенню газів на катодах, тобто, фактично реалізується комбінація двох електрохімічних процесів – електрофлоатокоагуляція. Суттєвими недоліками методу є швидка пасивація анодів, утворення високотоксичного шламу, витрати електроенергії та металу розчинних анодів. В якості побічних продуктів електрокоагуляції утворюються шлами і осади, які потребують відстоювання, зневоднення, знезараження, знешкодження, утилізації або вторинного використання.

Отже, в ході дослідження було встановлено, що електрохімічні методи, які сьогодні успішно використовуються для попередньої очистки висококонцентрованих промислових стічних вод, в тому числі стічних вод

молокопереробних підприємств, з точки зору екологічної безпеки мають суттєві недоліки і потребують глибокого удосконалення.

Встановлено, що спираючись на 12 принципів «зеленої хімії» і на принципи сталого розвитку, для підвищення екологічної безпеки електрохімічних методів очищення стічних вод та при урахуванні необхідності досягання максимального ступеня очистки від забруднюючих речовин, можна сформулювати декілька напрямів:

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

Враховуючи той факт, що всі вищезначені напрями пов'язані між собою, в спробах удосконалити той чи інший метод, закономірним є отримання синергічних ефектів і, внаслідок цього, суттєве підвищення екологічної безпеки їх використання. В той же час, досягання високого екологічного ефекту в рамках одного напрямку може спричинити погіршення ситуації в іншому. Тому, очевидно, для досягнення максимального результату в рамках обраного напрямку необхідне всебічне дослідження факторів, які впливатимуть на результат, що може бути пов'язано з великою кількістю теоретичних і експериментальних досліджень [16].

Висновки до розділу I

1. В результаті аналізу літературних джерел надано характеристику сучасного стану молокопереробної галузі України. Встановлено, що вітчизняне виробництво молока та виробів з нього, не дивлячись на суттєві проблеми та навіть під час широкомасштабної війни, здатне не тільки вижити, а й повільно, але нарощувати об'єми виробництва та продажів. Тому перспективність молочної галузі України, як на внутрішньому ринку, так і на ринку країн Європейського Союзу є безсумнівною. Показано, що при зростанні кількості і потужностей молокопереробних підприємств, збільшенні об'ємів готової продукції, буде збільшуватись і кількість стічних вод, які за складом та властивостями є небезпечними для навколишнього середовища та потребують заходів для очищення та знешкодження.

2. Встановлено, що за хімічним складом, фізико-хімічними та санітарно-гігієнічними властивостями стічні води підприємств молокопереробної галузі є екологічно небезпечними (завдяки перевищеному вмісту таких компонентів, як жири (етеророзчинні речовини), білки, сполуки азоту і фосфору, завислі речовини), які не можуть скидатись у мережу водовідведення без попередньої очистки та знешкодження. Показано, що хімічний склад та властивості стічних вод залежать від багатьох факторів: потужності підприємства, технологічних схем виробництва; асортименту продукції, логістичних особливостей тощо.

3. На основі літерного огляду надана порівняльна характеристика існуючих хімічних, механічних, біологічних та фізико-хімічних (електрохімічних) методів очистки стічних вод молокозаводів. Встановлено, що найбільш перспективними, які дозволяють підвищити екологічну безпеку технологій очистки, є електрохімічні методи, а саме, електрокоагуляція. Спираючись на 12 принципів «зеленої хімії» та на принципи сталого розвитку, сформульовано основні напрями для підвищення екологічної безпеки електрохімічних методів очистки.

РОЗДІЛ II

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В даному розділі наведені матеріали та методи дослідження, які використовувались для досягнення мети та основних завдань дисертаційної роботи.

Надана хіміко-технологічна характеристика процесів утворення загального стоку, а також схем очистки стічних вод, яка складена на основі вивчення існуючих схем та споруд на молокопереробних підприємствах Сумської та Харківської областей.

Наведений опис лабораторних методів дослідження процесів хімічної та електрохімічної очистки стічних вод молокозаводів, а також лабораторні методики визначення хімічного складу, фізико-хімічних та санітарно-гігієнічних властивостей стічних вод.

В розділі також наведені методи математичної обробки результатів експериментальних досліджень та основні прийоми, які використовувались для отримання максимально достовірних результатів.

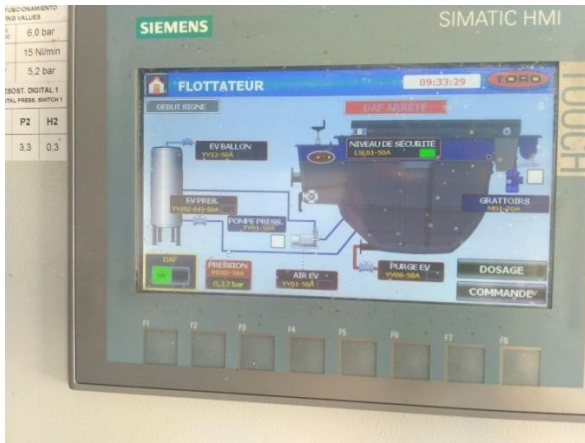
Матеріали розділу викладено в роботах автора [8, 9, 15, 16, 33, 34, 52-61].

2.1 Характеристика процесу очистки, знешкодження та утилізації стічних вод молокопереробних підприємств

Для досліджень були обрані стічні води молокопереробних підприємств Харківської та Сумської областей. Кількість стічних вод коливається в широких межах і в літній період року (з травня по серпень) під час максимальної потужності складає 200-450 м³/добу. Режим роботи підприємств – двозмінний. Стічні води не консервувались та підлягали дослідженню протягом 24 годин. Хімічний склад та властивості загального стоку стічних вод усіх досліджуваних підприємств не виходить за рамки загальновідомих (табл. 1.1).

Стічні води на підприємствах утворюються здебільшого після миття технологічного обладнання, трубопроводів, автоцистерн, тари, підлоги та панелей виробничих приміщень. Ці води разом з іншими стоками (з охолоджувальних систем, котельні, побутовими водами тощо) формують загальний стік, який одразу утилізується або, за наявності, потрапляє на заводські очисні споруди. Оскільки споруди для попередньої очистки стічних вод на молокозаводах повинні бути обов'язково [46], то у більшості випадків на підприємствах наявні устаткування для механічної, а в кращому випадку, ще й хімічної або біологічної очистки.

Очисні споруди ТОВ «Богодухівський молзавод» Харківської області, включають очистку механічним та хімічним (реагентним) методами. Підприємство має побудовані споруди для запровадження стадії біологічної очистки (аеротенки), які на теперішній час з фінансових труднощів не працюють. На рис. 2.1 представлені фото діючих очисних споруд ТОВ «Богодухівський молзавод». Після циклу обробки на очисних спорудах очищені води відділяються від шламу та накопичуються у підземних ємностях. За умов максимального заповнення ємностей води вивозяться автоцистернами на спеціально відведені земельні ділянки, оскільки очищені води не відповідають нормам для скиду в системи централізованого водовідведення.



а



б



в



г



д



е

Рис. 2.1 Очисні споруди молокопереробного підприємства ТОВ «Богодучівський молзавод», які включають механічну та хімічну (реагентну) стадії очистки (а-д) та споруди для біологічної очистки (е)

Шлам збирається в мішки і також вивозиться разом з очищеною водою. На рис. 2.2 представлені фото ємності, в якій зберігається очищені води та процес збирання шламу після очистки.



а



б

Рис. 2.2 Підземний накопичувач очищеної стічної води (а) та процес збору шламу після циклу очистки (б)

Оскільки існуюча схема на підприємстві не забезпечує ступінь очистки стічних вод, який дозволяв би скидання очищеної води в систему централізованого водовідведення, однією з задач в роботі було запропонувати технологічну схему з використанням методу електрохімічної очистки, як альтернативної або додаткової стадії існуючої схеми для доочистки.

2.2 Електрохімічні методи очистки стічних вод

Для дослідження в роботі обрані два види електрохімічних методів: метод електрофлотації в комплексі з попередньою хімічною обробкою коагулянтами та метод електрокоагуляції. Вибір методів пов'язаний з тим, що дані методи дозволяють забезпечити максимальний ступінь очистки, не вимагають великих

економічних і фінансових витрат, але потребують встановлення раціональних хіміко-технологічних параметрів процесу очистки з метою підвищення екологічної безпеки процесу в цілому.

2.2.1 Метод електрофлотації

Для проведення процесу електрофлотації спочатку стічні води оброблялись хімічними реагентами – коагулянтами. Для цього був обраний ферум хлорид FeCl_3 у вигляді 5% водного розчину. Для прискорення гідролізу коагулянту в якості лужної добавки використовувався кальцій оксид (вапно) CaO в сухому вигляді та натрій гідроксид NaOH у вигляді 5% водного розчину. Для прискорення утворення осаду (шламу) використовувався флокулянт неіонний поліакриламід (ПАА) у вигляді 0,05% водного розчину. Після перемішування стічної води з реагентами, додавався флокулянт ПАА та проводилась обробка в горизонтальному електрофлотаторі, схема якого представлена на рис. 2.3.

2.2.2 Електрокоагуляційний метод

Електрокоагуляційна обробка стічних вод проводилась на лабораторній установці, яка включає електролізер з органічного скла розмірами $18 \text{ см} \times 15 \text{ см} \times 4 \text{ см}$. Об'єм стічної води, що оброблявся, становив близько 1 дм^3 . Площа алюмінієвих електродів становила близько 250 см^2 . Для порівняльної оцінки електрокоагуляційна обробка стічних вод проводилась з використанням алюмінієвих та залізних електродів. Схема електрокоагуляційної установки представлена на рис. 2.4.

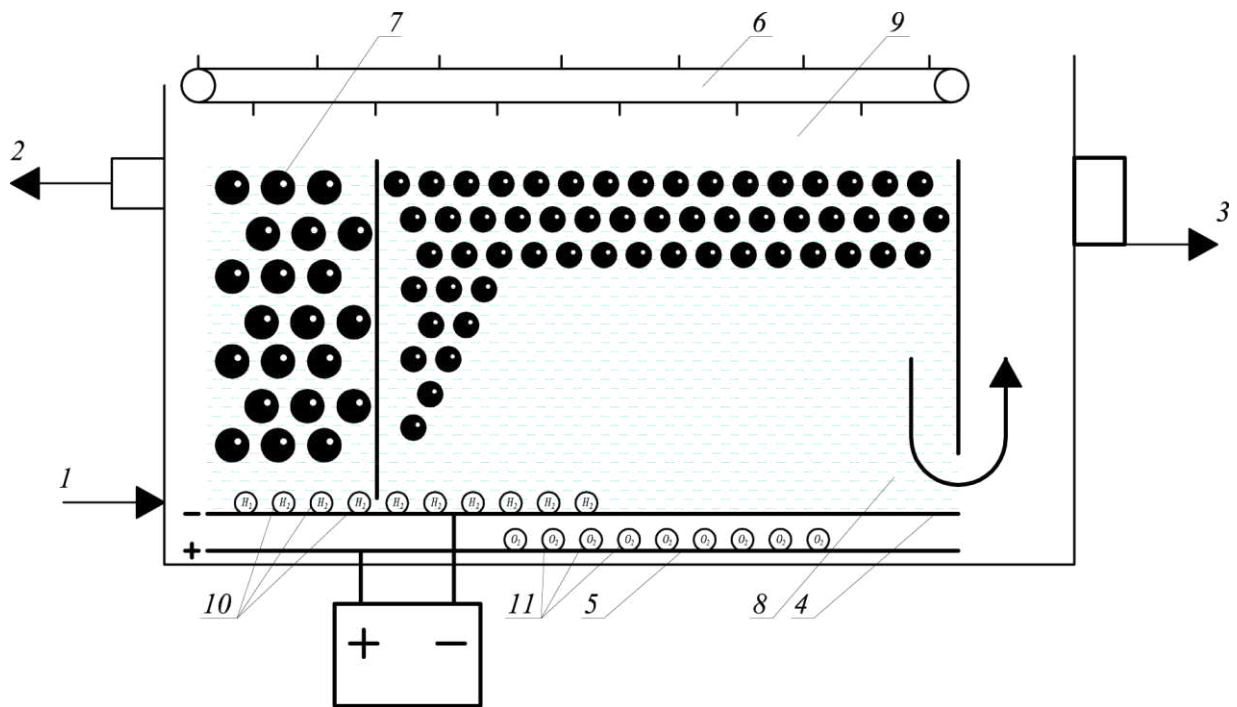


Рис. 2.3. Схема горизонтального електрофлотатора: 1 – подача стічної води; 2 – збір та випуск шламу; 3 – збір та випуск очищеної води; 4 – перфорований катод з нержавіючої сталі; 5 – графітовий анод; 6 – механізм для збирання шламу; 7 – шлам; 8 – очищена вода; 9 – флотокамера; 10 – бульбашки газу (водню); 11 – бульбашки газу (кисню).

2.3 Реагентний (хімічний) метод очистки стічних вод

Метод хімічної очистки коагулянтами в роботі досліджувався як найбільш популярний та використовуваний на молокопереробних підприємствах, а також, для порівняння його ефективності з електрохімічними методами.

Для реагентної (хімічної) очистки стічних вод обрані найбільш поширені на практиці коагулянти – солі алюміній сульфат $Al_2(SO_4)_3$, ферум сульфат $FeSO_4$, ферум хлорид $FeCl_3$ у вигляді 5% водних розчинів. Для регулювання процесами гідролізу та значення рН досліджуваних водних систем, в якості лужної добавки використовувався натрій гідроксид $NaOH$ у вигляді 5% водного розчину та кальцій оксид CaO (вапно) у вигляді сухої речовини. Для

прискорення утворення осаду (шламу) використовувався флокулянт неіонний поліакриламід (ПАА) у вигляді 0,05% водного розчину.

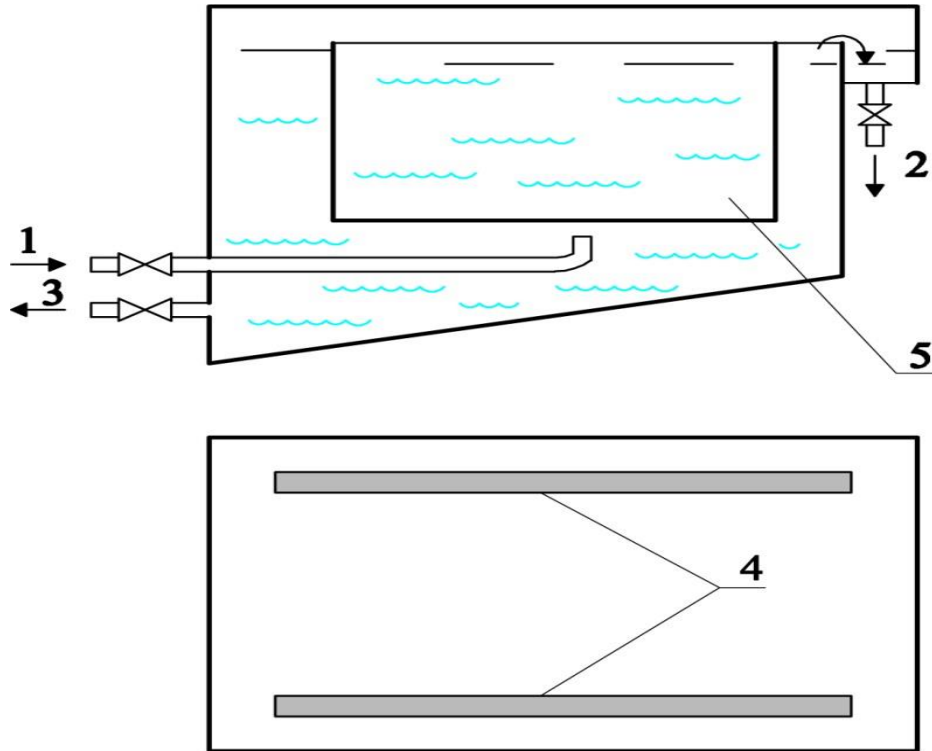


Рис. 2.4 Схема електрокоагулятора вертикального типу: 1 – підведення стічної води; 2 – відведення освітленої води; 3 – відведення шламу; 4 – електроди; 5 – камера електрокоагуляції.

2.4 Методи дослідження хімічного складу, фізико-хімічних та санітарно-гігієнічних властивостей стічних вод

Хімічний склад, фізико-хімічні параметри та санітарно-гігієнічні властивості стічних вод досліджувались за визнаними та стандартизованими методиками [47, 48].

Стічні води молокозаводів характеризувались наступними показниками: водневий показник рН, прозорість, сухий залишок, прожарений залишок, кількість завислих речовин, хімічне споживання кисню (ХСК), біохімічне

споживання кисню (БПК), кількість етерозчинних речовин (ЕРР) (жирів та мінеральних олій), кількість деяких іонів – кальцію, амонію, хлоридів, сульфатів, фосфатів.

Водневий показник рН вимірювався при температурі (20-25⁰С) за допомогою портативного рН-метра марки SX711 (Китай) з точністю вимірювання ±0,001рН.

Прозорість води визначалась з використанням приладу Снеллена (скляний циліндр з плоским дном). Знизу циліндр градуйований у сантиметрах (см). Висота градуйованої частини становить 30 см. У нижній частині циліндра є відвідний кінець для зливання води з гумовою трубкою. Досліджувана вода ретельно перемішувалась і наливалась доверху в циліндр, під дно якого поміщалась паперова стрічка з шрифтом №1. Відстань від дна до шрифту становила 4 см. Вода з циліндра поступово виливалась доти, доки букви шрифту не будуть добре видимі. Висота стовпа води, виражена в сантиметрах, вказувала на ступінь прозорості води. Визначення проводилось у добре освітленому приміщенні на відстані не більше 1м від вікна або джерела світла.

Кількість сухого залишку зумовлена розчиненими неорганічними та органічними речовинами, що не розкладаються при температурі 105⁰С. Попередньо відфільтрована вода випаровувалась на водяній бані у фарфоровій чашці діаметром 7-8 см, зваженій з точністю до 0,001г. Чашка із сухим залишком висувувалась у сушильній шафі при температурі 103-105⁰С, після чого знову зважувалась. Ця операція повторювалась доти, доки буде досягнене постійне значення маси. Кінцевий результат розраховувався як середнє значення з усіх паралельних визначень. Сухий залишок (СЗ) розраховувався за формулою:

$$СЗ, \text{ мг/дм}^3 = (m - m_1) \cdot 1000 / V, \quad (2.1)$$

де m – маса чашки з сухим залишком, мг; m_1 – маса порожньої чашки, мг; V – об'єм води, взятий для випаровування, дм³; 1000 – коефіцієнт для перерахунку на 1дм³ води.

Кількість прожареного залишку зумовлена розчиненими неорганічними речовинами, що не розкладаються при температурі до 600°C. Попередньо відфільтрована вода випаровувалась на водяній бані у фарфоровій чашці діаметром 7-8 см, зваженій з точністю до 0,001г. Чашка із залишком прожарювалась у муфельній печі при температурі 600°C протягом 15-20 хвилин, після чого поміщалась у ексікатор для охолодження і знову зважувалась. Ця операція повторювалась до досягнення постійного значення маси. Кінцевий результат розраховувався як середнє значення з усіх паралельних визначень. Прожарений залишок (ПЗ) розраховувався за формулою:

$$\text{ПЗ, мг/дм}^3 = (m - m_1) \cdot 1000 / V, \quad (2.2)$$

де m – маса чашки з прожареним залишком, мг; m_1 – маса порожньої чашки, мг; V – об'єм води, взятий для випаровування, дм³; 1000 – коефіцієнт для перерахунку на 1дм³ води.

Кількість завислих речовин у воді визначалась наступним чином. Відміряний об'єм усередненої, добре перемішаної нефільтрованої проби стічної води фільтрувався через паперовий фільтр «синя стрічка», який був попередньо зважений з точністю до 0,001г. Фільтр з осадом висушувався у сушильній шафі при температурі 103-105°C, після чого охолоджувався в ексікаторі і знову зважувалась. Операція повторювалась до досягнення постійного значення маси. Кінцевий результат розраховувався як середнє значення з усіх паралельних визначень. Кількість завислих речовин (ЗР) розраховувалась за тією ж формулою:

$$\text{ЗР, мг/дм}^3 = (m - m_1) \cdot 1000 / V, \quad (2.3)$$

де m – маса фільтра з завислими речовинами, мг; m_1 – маса порожнього фільтра, мг; V – об'єм води, взятий для фільтрування, дм³; 1000 – коефіцієнт для перерахунку на 1дм³ води.

Хімічне споживання кисню (ХСК) визначалось з допомогою біхроматного арбітражного методу. Стічна вода фільтрувалась через фільтр «біла стрічка». Перша порція фільтрату відкидалась, а фільтр попередньо промивався гарячою водою. Хлориди, які заважали аналізу маскувались додаванням HgSO_4 . Органічні речовини окислювались надлишком калій біхромату $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у 18н розчині (розведення 1:1) сульфатної кислоти. Після окислення залишок калій біхромату відтитровувався розчином солі Мора з індикатором Ферроїном (розчин N-фенілатронілової кислоти). Паралельно проводився холостий дослід. Хімічне споживання кисню (ХСК) розраховувалось за формулою:

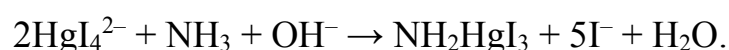
$$\text{ХСК, мг O}_2/\text{дм}^3 = (a - b) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000 / V, \quad (2.4)$$

де a – об'єм розчину солі Мора, який витрачено на титрування в холостому досліді, см^3 ; b – об'єм розчину солі Мора, який витрачено на титрування проби, см^3 ; N – нормальна концентрація титрованого розчину солі Мора; V – об'єм води, взятий для досліду, дм^3 ; 1000 – коефіцієнт для перерахунку на 1 дм^3 води; 8 – еквівалент кисню.

Біологічне споживання кисню (БСК_5 , $\text{мг O}/\text{дм}^3$) визначалось як кількість кисню, яка необхідна для окислення органічних речовин в аеробних умовах в результаті біохімічних процесів протягом 5 діб.

Вміст іонів кальцію (Ca^{2+} , $\text{мг}/\text{дм}^3$) досліджувався титриметричним методом. Титрування здійснювалось розчином етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТО) з індикатором Мурексидом. Для виключення органічних речовин, які заважають визначенню, проводилась попередня обробка стічної води з використанням методу сухого випалення.

Вміст іонів амонію (NH_4^+) досліджувався фотометричним методом з використанням лабораторного фотометра марки КФК-2. В основі аналізу лежить реакція взаємодії іонів амонію з реактивом Неслера в лужному середовищі:



В результаті реакції утворюються жовто-коричневі сполуки, які випадають в осад, а при малих концентраціях утворюють колоїдні розчини. Попередньо здійснювалась побудова калібрувального графіку залежності оптичної густини від концентрації NH_4^+ у воді з використанням стандартного розчину іонів амонію. Вимірювання оптичної густини розчинів здійснювалось з використанням кювет 5 см при $\lambda = 425$ нм. Концентрація іонів амонію визначалась за калібрувальним графіком.

Вміст сульфат-іонів (SO_4^{2-}) досліджувався гравіметричним методом. В основі аналізу лежить хімічна реакція з барій хлоридом BaCl_2 , в результаті якої утворюється білий осад барій сульфату BaSO_4 . Кількість сульфатів розраховувалась за формулою:

$$\text{SO}_4^{2-}, \text{ мг/дм}^3 = a \cdot 0,4116 \cdot 1000 / V, \quad (2.5)$$

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

Вміст розчинених у воді ортофосфат-іонів (PO_4^{3-}) досліджувався фотометричним методом. В основі аналізу лежить хімічна реакція між ортофосфат-іонів з молібдатом амонію у кислому середовищі з утворенням гетерополікислоти жовтого кольору. Під дією відновників гетерополікислота перетворюється на сполуку з інтенсивним синім забарвленням. Вимірювання оптичної густини здійснюють при $\lambda = 880$ нм. Концентрація фосфатів визначалась за калібрувальним графіком.

Вміст хлорид-іонів (Cl^-) визначався аргентометричним методом (Фольгарда). Після випарювання проби залишок прожарювався, розчинявся у гарячій воді і до розчину додавався надлишок розчин аргентум нітрату AgNO_3 . Осад аргентум хлориду AgCl відфільтровувався і залишок AgNO_3 титрувався розчином калій роданіду KSCN в присутності залізоамонійних галунів в якості

індикатора. Концентрація хлоридів у досліджуваній воді визначалась за формулою:

$$Cl^-, \text{ мг/дм}^3 = (a \cdot K_1 - b \cdot K_2) \cdot 3,546 \cdot 1000 / V, \quad (2.6)$$

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

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

$$ЕРР = (m_1 - m_2) \cdot V_2 \cdot 1000 / V_1 \cdot V, \quad (2.7)$$

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

Ефективність досліджуваних методів очистки оцінювалась значеннями ефекту очистки за відносною зміною концентрації забруднювачів під час процесу очистки, який розраховувався за формулою:

$$EO_{\text{забр}} = \frac{C_{\text{вих}} - C_{\text{кін}}}{C_{\text{вих}}} \cdot 100\%. \quad (2.8)$$

2.5 Методи математичної обробки результатів експериментів та математичного моделювання

Статистична обробка експериментальних даних, отриманих під час лабораторних досліджень, проводилась за методом найменших квадратів. Також були використані методи кореляційного аналізу та розрахунків довірчих інтервалів. Для проведення математичних обчислень та для унаочнення графіків функцій та даних за допомогою дво- і тривимірних графіків обрано математичний апарат MathCAD, який працює у середовищі системи Windows. MathCAD допомагає формулювати ідеї, аналізувати дані, будувати моделі, обирати найкращі розв'язки, оформляти результати тощо [49].

Математичне моделювання процесу осадження шламу здійснювалось за допомогою системи нелінійних диференціальних рівнянь, до яких коефіцієнти визначались методом найменших квадратів та спираючись на експериментальні дані.

2.6 Достовірність результатів дослідження

Достовірність результатів наукових досліджень зумовлена властивістю отриманих результатів об'єктивно відображати реальну поведінку об'єкта досліджень. Для підтвердження достовірності результатів дослідження в роботі використані три групи методів: аналітичні, експериментальні та методи математичного моделювання [50, 51].

Достовірність наукових результатів наукових досліджень забезпечується: врахуванням обґрунтованої кількості чинників, які впливають на результат дослідження; використанням достовірних та верифікованих вихідних даних; обґрунтованим вибором можливих допущень і обмежень; використанням сучасного математичного апарату обробки даних; обґрунтованим вибором показників, критеріїв та математичних моделей.

Достовірність наукових результатів роботи підтверджується: збігом результатів теоретичних і експериментальних досліджень; результатами

математичного моделювання, даними експериментальних випробувань; схожістю результатів моделювання з отриманими експериментальними даними.

В цілому достовірність наукових результатів дисертаційної роботи складається з проміжних результатів на кожному етапі досліджень, що побудовані в логічній послідовності: при обґрунтуванні актуальності теми, постановці мети і завдань дослідження, визначенні об'єкта і предмета дослідження; виборі методів проведення досліджень; формуванні результатів та їх обговоренні; формулюванні висновків та оцінці отриманих результатів.

У дисертації використовуються теоретичні та експериментальні методи дослідження. В якості теоретичних застосовувались аналіз, абстрагування, моделювання, системний підхід, методи аналітичних досліджень (програмування, аналіз вхідних і вихідних сигналів, статистика). Також використовувались методи емпіричного дослідження – спостереження, порівняння, вимірювання, експеримент.

Для забезпечення максимальної достовірності експериментальних досліджень враховувались наступні фактори:

- ✓ встановлення кількості об'єктів та методів дослідження;
- ✓ встановлення тривалості проведення експерименту;
- ✓ встановлення умов проведення експерименту;
- ✓ визначення параметрів оцінки результатів експерименту;
- ✓ визначення параметрів сумісності даних теоретичних досліджень і результатів експерименту.

Для перевірки достовірності наукових результатів дослідження у роботі здійснювалось:

- ✓ оцінка точності застосованого наукового методу;
- ✓ оцінка припущень та обмежень при розробці математичних моделей;
- ✓ оцінка похибок обчислень при реалізації розроблених алгоритмів;
- ✓ порівняння отриманих результатів з відомими даними та результатами, отриманими за іншими методиками і алгоритмами.

Висновки до розділу II

1. Для досягнення мети та основних завдань дисертаційної роботи визначені матеріали та методи дослідження.

2. Надана хіміко-технологічна характеристика процесів утворення загального стоку, а також схем очистки стічних вод, що складена на основі вивчення існуючих схем та очисних споруд на молокопереробних підприємствах Сумської та Харківської областей. Описана технологічна схема очистки стічних вод на ТОВ «Богодухівський молзавод» Харківської області, яка включає очистку механічним та хімічним (реагентним) методами. Встановлено, що існуюча схема не дозволяє отримати воду з показниками, які б давали можливість скиду в системи централізованого водовідведення, є недосконалою та екологічно небезпечною.

3. Наведений опис лабораторних методів дослідження процесів хімічної та електрохімічної очистки стічних вод молокозаводів, а також лабораторні методики визначення хімічного складу, фізико-хімічних та санітарно-гігієнічних властивостей стічних вод, які характеризують небезпечність для навколишнього середовища.

4. Визначені методи математичної обробки результатів експериментальних досліджень та основні прийоми, які використовувались для отримання результатів з максимальною достовірністю.

РОЗДІЛ III

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРОБНОГО ПІДПРИЄМСТВА

В розділі наведені теоретичні та експериментальні дослідження закономірностей утворення загального стоку на молокопереробному підприємстві. Проведено аналіз хімічного складу та фізико-хімічних властивостей та надана еколого-токсикологічна характеристика стічних вод.

В лабораторних умовах проведені експериментальні дослідження процесів очистки висококонцентрованих стічних вод усередненого складу різними методами: методом реагентної (хімічної) обробки солями, методом електрофлотації та методом електрокоагуляції. Надана порівняльна характеристика ефективності (за ступенем очистки) кожного з методів за наступними показниками: концентрація ЕРР, ХСК, концентрація іонів біогенних елементів. Встановлені закономірності протікання процесів очистки та хіміко-технологічні параметри, які дозволяють отримати максимальний ступінь очистки (ступінь видалення забруднювачів).

Найбільшу увагу приділено закономірностям процесу очистки методом електрокоагуляції. Встановлені найбільш раціональні хіміко-технологічні та колоїдно-хімічні параметри процесу, такі як, рН середовища, матеріал електродів, густина електричного струму, природа та концентрація хімічних добавок, які дозволяють отримати найбільш ефективно очищення стічних вод та найкращі характеристики утвореного в процесі очистки шламу. Створена математична модель, яка дозволяє моделювати властивості шламу в залежності від доданих хімічних реагентів та встановлювати раціональні концентрації цих реагентів для швидкого осідання шламу з найкращими з технологічної точки зору характеристиками.

Матеріали розділу викладено в роботах автора [9, 34, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61].

3.1 Встановлення умов формування стоку та хімічного складу стічних вод на молокопереробному підприємстві

В результаті ознайомлення з молокопереробним підприємством Харківської області необхідно відмітити наступні факти.

Стічні води, які утворюються на підприємстві можна розділити на дві групи. Обидві групи формують загальний стік, який потрапляє на споруди біологічної очистки підприємства. Перша група – мало забруднені води – утворюються після очищення технологічного обладнання, трубопроводів, автоцистерн, тари, підлог і панелей виробничих приміщень. Також до цієї групи слід віднести стічні води з охолоджуючих систем, опалювальної, господарчі та інші, що не відносяться до технологічних процесів переробки сировини. Друга група – висококонцентрованих води – формуються безпосередньо в результаті переробки сировини у готову продукцію у відділі приймання сировини (молока) та лабораторії, цеху сиру, цеху масла, цеху плавлених сирів. Загальний сток висококонцентрованих вод формується зі стічних вод, які поступають з усіх видів виробництва. Так, наприклад, у літній період у загальний сток потрапляє води:

- з цеху сиру близько 15–20 м³/добу;
- з цеху масла – 9–10 м³/добу;
- з цеху плавлених сирів – 7–16 м³/добу;
- з відділу приймання сировини – 2–4 м³/добу.

В окремі дні витрати стічних вод, що утворилися в цеху сиру та цеху плавлених сирів, складала 40 та 31 м³/добу. Отже, максимальні витрати загального потоку висококонцентрованих стічних вод складають близько 85 м³/добу.

Експериментально досліджено хімічний висококонцентрованих стічних вод та загального стоку, який представлений у табл. 3.1.

Таблиця 3.1. – Хімічний склад висококонцентрованих стічних вод від цехів та загального стоку

Показник	Відділ приймання сировини	Цех сиру	Цех масла	Цех плавлених сирів	Загальний сток
pH	7,2	5,7	5,2	6,3	4,0–5,0
Прозорість, см	1,1	1,1	0,9	2,0	1,1–1,5
ХСК, мгО/дм ³	4800	9500	8740	1600	2275–3230
БСК ₅ , мгО/дм ³	2650	4785	4035	910	1182–2232
ЕРР, мг/дм ³	1010	400	900	310	134–172
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	135	120	130	128	120–148
Сl ⁻ , мг/дм ³	168	370	236	101	337–472
Ca ²⁺ , мг/дм ³	200	400	240	360	240–320
PO ₄ ³⁻ , мг/дм ³	95	160	130	16	87–100
NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	6	35	44	16	9–19
ЗР, мг/дм ³	2190	1700	14600	540	600–1080
СЗ, мг/дм ³	2600	8050	6470	1156	2800–3680
ПЗ, мг/дм ³	1200	1350	1070	600	1080–1540

Режим роботи підприємства – двозмінний. Режим водовідведення протягом зміни характеризується нерівномірністю, що зумовлено раптовими викидами промивних вод. При двозмінній роботі підприємства у першу зміну основна кількість стічних вод, що утворюються у цеху сиру, цеху масла та у відділі приймання сировини скидається протягом 4-х годин (з 10⁰⁰ до 14⁰⁰), а у другу зміну – протягом 5-ти годин (з 16⁰⁰ до 21⁰⁰). З цеху плавлених сирів стічні води поступають лише у першу зміну (з 9⁰⁰ до 17⁰⁰). Загальна кількість стічних вод коливається в широких межах і у літній період часу складає 200–460 м³/добу.

В результаті виробничої діяльності перша група стічних вод змішується з другою і весь потік потрапляє на споруди біологічної очистки. Проведені

дослідження дозволили встановити хімічний склад загального стоку підприємства, який представлений у табл. 3.2. Для порівняння у таблиці наведені максимально допустимі значення показників хімічного складу стічних вод, що надходять на споруди біологічної очистки [5].

Таблиця 3.2 – Хімічний склад загального стоку та максимально допустимі значення показників стічних вод, що надходять на споруди біологічної очистки

Показник	Загальний сток стічних вод підприємства	Максимально допустиме значення показника
pH	4,0–6,5	6,5–9,0
Прозорість, см	0,6–1,5	Не нормується
ХСК, мгО/дм ³	2060–12000	500
БСК ₅ , мгО/дм ³	1032–6000	–
Співвідношення ХСК:БСК ₅	2,0	< 2,5
ЕРР, мг/дм ³	390–1280	50
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	147–160	400
Cl ⁻ , мг/дм ³	168–400	350
Ca ²⁺ , мг/дм ³	150–200	Не нормується
PO ₄ ³⁻ , мг/дм ³	100–145	10
NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	6–12	30
ЗР, мг/дм ³	1200–2900	300
СЗ, мг/дм ³	1800–4200	Не нормується
ПЗ, мг/дм ³	840–1180	Не нормується

Дослідження умов утворення стічних вод молокопереробного підприємства свідчить про те, що цей процес відбувається у складних виробничих умовах, що включають раптові викиди сильно забруднених стоків з високою концентрацією основних забруднювачів, нестабільний об'єм вод, які утворюються в різних технологічних процесах, залежність об'єму і складу вод від сезону, виробничої зміни, часу доби роботи тощо. Отже, процеси моделювання і прогнозування формування загального стоку підприємства є ускладненими і повинні враховувати багато факторів.

Порівняльна характеристика окремих виробництв молокопереробного підприємства (табл. 3.1) свідчить про те, що найбільш забруднені стічні води

утворюються в процесі виробництва масла (цех масла) і сиру (цех сиру). Ці води характеризуються низьким рН, високими значеннями ХСК, ЕРР, хлоридів, фосфатів, ЗР, СЗ та ПЗ. Меншими концентраціями вище перелічених забруднювачів характеризуються стічні води з відділення приймання сировини та цеху плавлених сирів.

Як видно з отриманих даних (табл. 3.2), хімічний склад загального стоку молокопереробного підприємства не відповідає вимогам, що пред'являються до стоків, які потрапляють на очисні споруди біологічної очистки. Норми суттєво перевищені по наступним показникам: ХСК – у 4–24 рази; ЕРР – у 8–26 разів; фосфатів – у 10–15 разів; ЗР – у 4–10 разів. Характер реакції середовища рН стічних вод є кислим, в той час по нормам має бути нейтральним або слабо лужним. Тому для попередження загибелі активного мулу у спорудах біологічної очистки необхідна попередня обробка та очистка стічних вод для приведення вищевказаних показників до необхідних норм.

Спираючись на отримані результати, в подальшому для експериментальних досліджень обирались стічні води з усередненим хімічним складом загального стоку (висококонцентровані), що дозволило судити про ефективність того чи іншого методу очистки по відношенню до найбільш забруднених стічних вод.

3.2 Дослідження процесів реагентної (хімічної) очистки стічних вод солями металів

З аналізу літературних джерел випливає, що методи реагентної (хімічної) очистки стічних вод молокозаводів недостатньо ефективні та потребують зневоднення великого об'єму осадів (шламів), які утворюються при подальшому відстоюванні. Тому для досягання максимального ефекту очистки стічних вод молокозаводів найчастіше поєднують реагентну (хімічну) обробку з подальшою, наприклад, напорною флотацією [21, 22] або електрокоагуляцією [37-41] та іншими фізико-хімічними методами. Основними недоліками, що утруднює

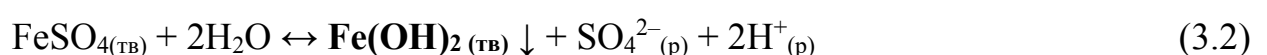
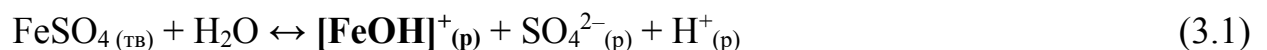
застосування реагентних методів, є громіздкі реагентні ємності, які ускладнюють загальну технологічну схему очисних споруд та утворення великої кількості осадів, які потребують подальшої переробки.

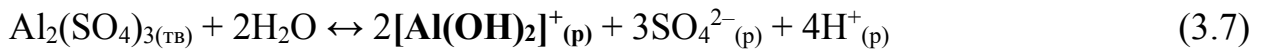
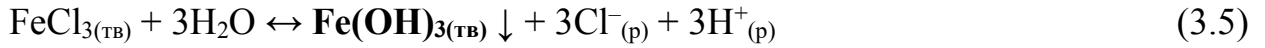
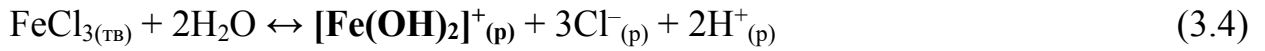
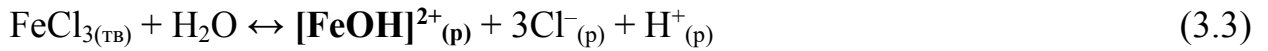
Необхідно також відмітити, що при додаванні хімічних реагентів та утворенні коагулянтів внаслідок гідролізу в стічну воду потрапляє велика кількість аніонів – хлоридів, сульфатів, нітратів тощо, зумовлюючи вторинне забруднення вод. Це призводить не тільки до вторинного забруднення вод, але й може ускладнювати подальше очищення. І все ж таки, реагентні (хімічні) методи очистки є найбільш популярними на молокопереробних підприємствах України. Це пов'язано по-перше, з дешевизною такого методу очистки (в порівнянні з іншими), а по-друге, з достатньо ефективним видаленням основних забруднювачів (завислих речовин, ЕРР).

З літературних джерел випливає, що ефективність реагентної (хімічної) очистки стічних вод молокозаводів визначається наступними факторами: кислотністю середовища, природою та концентрацією хімічних реагентів (солей металів), технологією і послідовністю додавання реагентів тощо.

Стічні води з усередненим складом після додавання реагентів солей металів і лужної добавки перемішувались протягом 5-10 хвилин. Після цього в стічну воду додавали ПАА і після перемішування здійснювалось відстоювання протягом 1 години. При цьому фіксувались швидкість осадження та об'єм утвореного осаду (шламу), у фільтраті визначались рН, прозорість та концентрація ЕРР.

Як відомо, після додавання солей металів алюміній сульфату $Al_2(SO_4)_3$, ферум сульфату $FeSO_4$ та ферум хлориду $FeCl_3$ у стічну воду відбувається процес гідролізу катіонів металів з утворенням малорозчинних гідроксидів, комплексних лужних іонів та вивільненням протонів H^+ [62]:





Внаслідок гідролізу утворюються малорозчинні гідроксиди металів (в реакціях 3.2; 3.5 та 3.8), а також складні комплексні іони металів (в реакціях 3.1; 3.3; 3.4; 3.6; 3.7) , які здатні коагулювати різні забруднювачі – завислі нерозчинені речовини, органічні та неорганічні розчинені речовини. Частинки коагулянтів разом з забруднювачами з часом укрупнюються та під дією сили тяжіння осідають у вигляді осаду (шламу). При цьому водневий показник рН стічних вод знижується внаслідок утворення великої кількості іонів H^+ (реакції 3.1-3.8). Механізм коагуляції може мати як хімічну природу (тобто коагулянти з забруднювачами утворюють складні хімічні сполуки), так і фізичну або фізико-хімічну природу (між частинками або іонами коагулянтів та частинками (молекулами, іонами) забруднювачів виникають слабкі фізичні або фізико-хімічні зв'язки). Вочевидь, реакція рН середовища буде мати велике значення для здійснення цього механізму. Тому було проведено дослідження зміни рН середовища в залежності від природи та концентрації доданої солі металу. На рис. 3.1 представлено зниження рН стічних вод після додавання хімічних реагентів (солей металів).

Представлені на рис. 3.1 результати свідчать про те, що гідроліз солей феруму відбувається за іншим механізмом, ніж гідроліз солі алюмінію. Процес гідролізу солей феруму протікає нерівномірно і його характер не залежить від заряду катіону (форма кривих 1 та 2 повторюють одна одну). При концентрації обох солей феруму в діапазоні до 150 мг/дм³ зниження рН середовища є майже прямопропорційним по відношенню до концентрації солі, в діапазоні 150-200 мг/дм³ кислотність середовища практично не залежить від концентрації солі, тобто вивільнення протонів у розчин не відбувається. Уповільнення процесу гідролізу солей феруму за концентрацій 150-200 мг/дм³ пов'язано з тим, що накопичені протони зміщують рівновагу в реакціях 3.1-3.5 праворуч в сторону утворення твердих солей. Тому, для зміщення рівноваги ліворуч в бік утворення коагулянтів необхідно додавати лужні добавки.

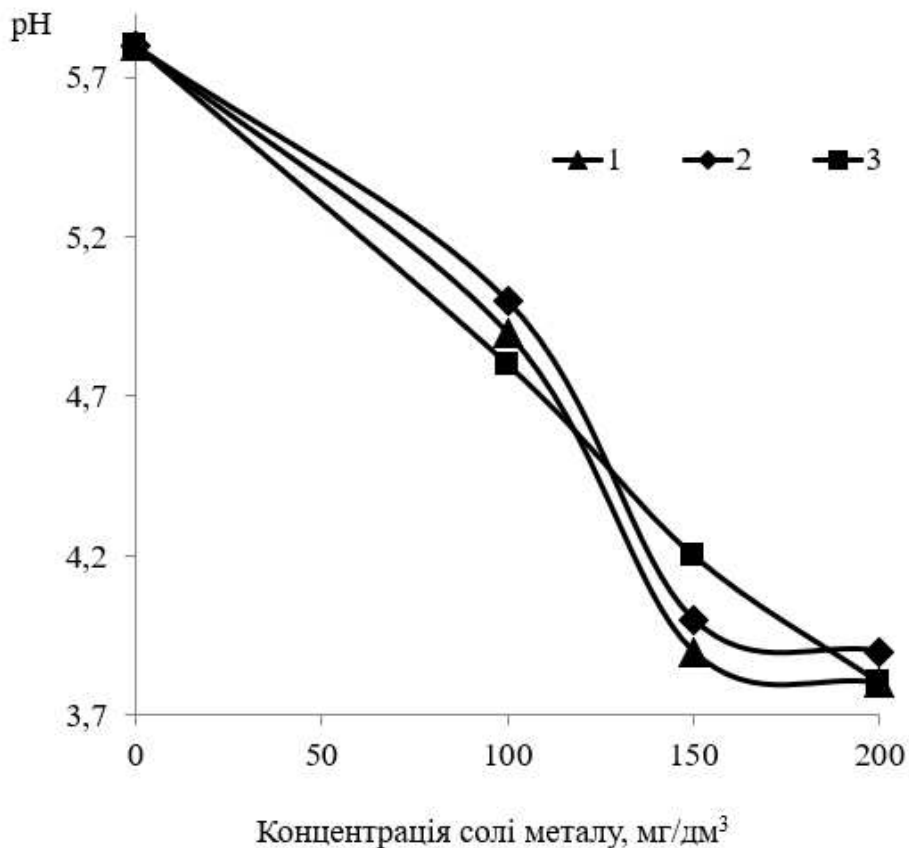


Рис. 3.1 Зниження рН стічних вод після додавання хімічних реагентів солей металів: 1 – феруму (III) хлориду FeCl_3 ; 2 – феруму (II) сульфату FeSO_4 ; 3 – алюмінію сульфату $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Навпаки, гідроліз солі алюмінію має рівномірний характер (крива 3) і в усьому діапазоні концентрацій до 200 мг/дм^3 залежність рН має прямопропорційний характер, тобто, швидкість гідролізу не залежить від концентрації протонів у розчині. Очевидно, ефект уповільнення гідролізу солі алюмінію відбувається за більш високих концентрацій.

Необхідність додавання лужних добавок зумовлене не тільки необхідністю зміщення хімічної рівноваги в реакціях гідролізу в бік утворення коагулянтів, а й іншими причинами. Підкислення стічних вод після додавання солей та коагуляції забруднювачів є небажаним явищем. Адже після видалення шламу фільтрат з низьким рН не повинен потрапляти у системи водовідведення або на подальшу очистку біологічним методом [5].

З метою підвищення рН стічних вод після додавання солей, у стічну воду додавалась лужна добавка – розчин луку натрій гідроксиду. Значення рН, як було встановлено, впливає на механізм утворення коагулянтів, тобто, відповідно, на ефективність очистки стічних вод. На рис. 3.2-3.4 представлені графіки залежності ефекту очистки (за концентрацією ЕРР) стічних вод від природи і концентрації доданої солі металу та рН середовища після додавання лужної добавки. Ефект очистки розраховувався за формулою 2.8.

Як видно з представлених залежностей, рН середовища суттєво впливає на утворення коагулянтів та значення ЕО у випадку використання солі на основі двовалентного феруму сульфату FeSO_4 (крива 2 на рис. 3.2-3.4) в усьому досліджуваному діапазоні концентрацій FeSO_4 $100\text{-}200 \text{ мг/дм}^3$. При цьому ефект очистки (ЕО) при підвищенні рН зростає на 2-10%.

У випадку використання солей тривалентного феруму хлориду FeCl_3 та тривалентного алюмінію сульфату $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ значення рН практично не впливає на величину ефекту очистки (ЕО), який зростає на 0,5-2%.

З отриманих результатів також випливає, що найбільший вплив рН середовища спостерігається при концентрації солей $100\text{-}150 \text{ мг/дм}^3$. При додаванні солей в кількості 200 мг/дм^3 ефект очистки несуттєво залежить від рН середовища (за виключенням FeSO_4). Але саме ця концентрація забезпечує

максимальний ефект очистки в усіх випадках. Найбільший ефект очистки від ЕРР складає 87-88%, який забезпечується додаванням феруму хлориду FeCl_3 з концентрацією 150-200 мг/дм^3 при рН середовища 9,5-10.

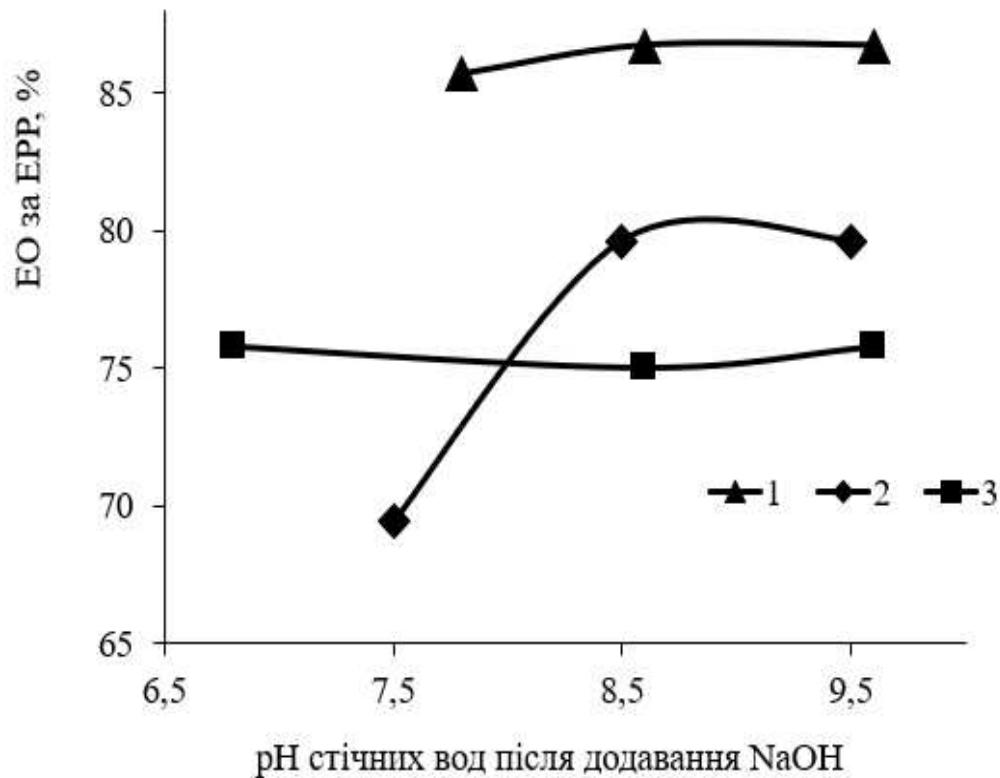


Рис. 3.2 Залежність ефекту очистки (ЕО) за ЕРР від рН стічних вод та природи доданої солі з концентрацією 100 мг/дм^3 : 1 – феруму (III) хлориду FeCl_3 ; 2 – феруму (II) сульфату FeSO_4 ; 3 – алюмінію сульфату $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Отримані результати дозволили передбачити, що рН середовища, природа та концентрація доданої солі буде впливати і на інші показники процесу очистки, а саме, прозорість очищеної води та об'єм утвореного осаду (шламу). Отже, були проведені дослідження впливу рН стічної води, хімічної природи та концентрації солей металів на прозорість очищеної води та кількість утвореного після очистки шламу. У таблиці 3.3 наведені результати впливу природи і концентрації солі металу на прозорість стічних вод та об'єм утвореного осаду (шламу) після відстоювання.

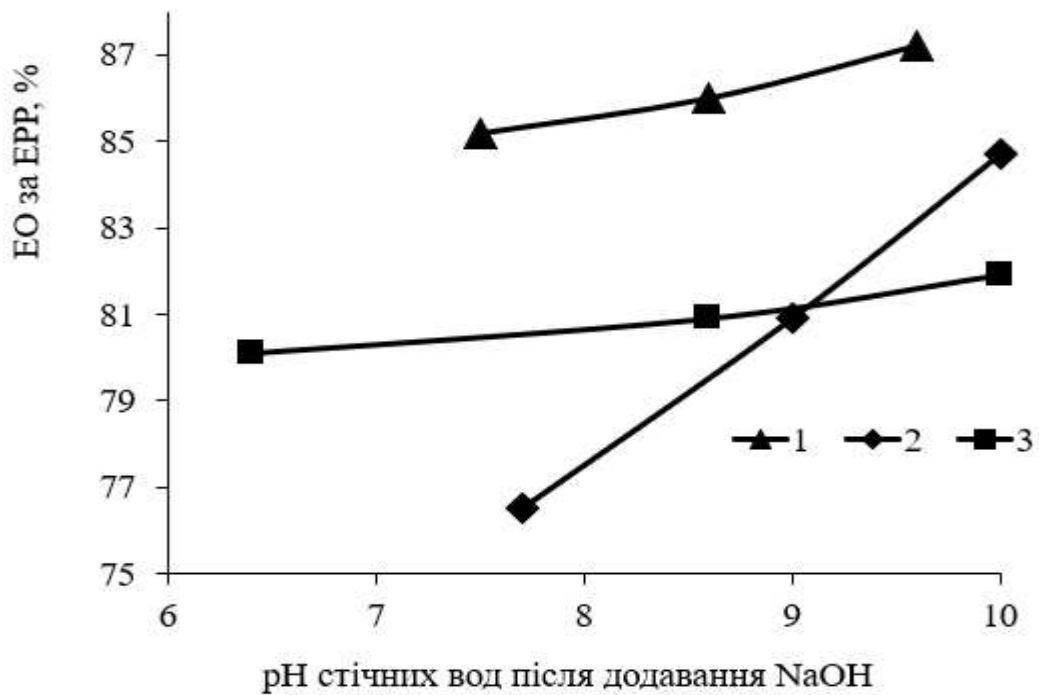


Рис. 3.3 Залежність ефекту очистки (ЕО) за ЕРР від рН стічних вод та природи доданої солі з концентрацією 150 мг/дм³: 1 – феруму (III) хлориду FeCl₃; 2 – феруму (II) сульфату FeSO₄; 3 – алюмінію сульфату Al₂(SO₄)₃

Таблиця 3.3 – Вплив рН середовища, природи і концентрації солі металу на прозорість стічних вод та об'єм шламу після відстоювання

Концентрація реагенту, мг/ дм ³	рН стічної води	Прозорість, см	Об'єм осаду (шламу), %
Стічна вода	5,8	1,6	-
FeCl ₃			
100	9,6	8,3	14
150	9,6	11,0	17
200	9,6	14,0	18
FeSO ₄			
100	9,5	6,0	18
150	10,0	9,0	25
200	9,6	11,0	30
Al ₂ (SO ₄) ₃			
100	9,6	7,3	18
150	10,0	8,5	22
200	9,8	8,0	24

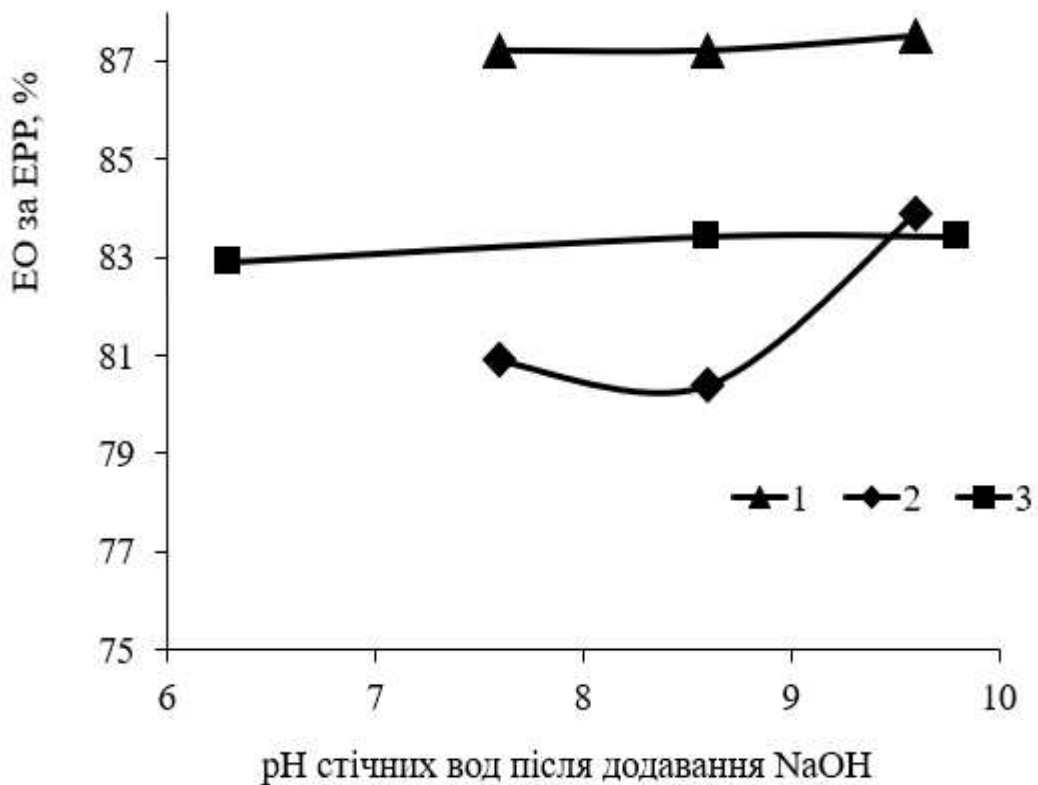


Рис. 3.4 Залежність ефекту очистки (EO) за EPP від рН стічних вод та природи доданої солі з концентрацією 200 мг/дм³: 1 – феруму (III) хлориду FeCl₃; 2 – феруму (II) сульфату FeSO₄; 3 – алюмінію сульфату Al₂(SO₄)₃

Як видно з представлених результатів, додавання феруму хлориду забезпечує утворення найменшої кількості шламу (близько 18%), а також найбільшу прозорість очищеної стічної води (11-14 см). Найбільший ефект очистки при додаванні феруму хлориду можна пояснити наступними причинами. Очевидно, на відміну від FeSO₄ та Al₂(SO₄)₃ при гідролізі FeCl₃ утворюється колоїдна дисперсна система з частинками дисперсної фази з великою питомою поверхнею. Це забезпечує їх найбільшу коагулюючу здатність і, відповідно, найвищий ступінь очистки стічних вод.

Отже, в результаті проведених досліджень були встановлені хіміко-технологічні та колоїдно-хімічні закономірності, а також умови гідролізу солей металів FeSO₄, Al₂(SO₄)₃ і FeCl₃ у стічних водах молокозаводів за яких

забезпечується достатньо високий ступінь очистки за ЕРР (85-87%). Встановлені відмінності процесів, що відбуваються у стічних водах під час гідролізу солей металів та утворення коагулянтів. Показаний взаємозв'язок між ефектом очистки, рН середовища, хімічною природою, механізмом гідролізу і концентрацією солей металів.

В результаті проведених досліджень встановлено, що при очистці стічних вод молокозаводів від ЕРР реагентним (хімічним) методом найбільш ефективним є додавання FeCl_3 в концентрації 150-200 мг/дм³ при рН середовища 9,5-10. При цьому утворюється найменша кількість шламу. Проте, необхідно зазначити, що додавання солей металів має і негативні аспекти. При додаванні хлоридів або сульфатів металів у стічні води потрапляє велика кількість відповідно хлорид- або сульфат-іонів. Зважаючи на те, що вихідні стічні води молокозаводів зазвичай містять 170-400 мг/дм³ хлорид-іонів та 150-160 мг/дм³ сульфат-іонів, використання солей металів не завжди є виправданим і бажаним. В такому випадку необхідний пошук та застосування безреагентних фізико-хімічних методів очистки.

3.3 Дослідження електрофлотаційної очистки стічних вод

Серед електрохімічних методів, які в теперішній час використовуються для очищення стічних вод молокозаводів, найбільш ефективними є електрофлотація, електрокоагуляція та різноманітні схеми, в яких ці методи поєднуються. Але і ці методи характеризуються недосконалістю та мають певні недоліки.

На основі аналізу літературних джерел можна стверджувати, що технологічна та економічна ефективність електрохімічних методів, а, саме, електрофлотаційної очистки, в значній мірі залежить від хімічного складу, температури і кислотності стічної води, наявності попередньої реагентної (хімічної) очистки та хіміко-технологічних параметрів електрофлотаційної обробки. Тому встановлення хіміко-технологічних особливостей процесу

електрофлотаційної очистки стічних вод молокозаводів є важливою науково-практичною задачею.

Для дослідження обрано стічні води молокопереробного підприємства Сумської області з усередненим складом.

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

Ефективність електрофлотаційної обробки досліджувалась за наступними показниками стічної води: водневий показник рН, прозорість та концентрація ЕРР.

Стічні води після додавання реагентів (феруму хлориду та лужної добавки) перемішувались протягом 5-10 хвилин, потім додавався флокулянт ПАА в кількості 5 мг/дм³. Кількість доданого феруму хлориду становила 100-200 мг/дм³. Результати реагентної обробки стічної води представлені у таблицях 3.4 та 3.5. Після перемішування стічні води відстоювались протягом 1 години. При цьому фіксувались швидкість осадження та об'єм утвореного шламу. У фільтраті визначались прозорість та концентрація ЕРР.

Як було показано раніше (розділ 3.2), після додавання феруму хлориду FeCl_3 у стічну воду відбувається процес гідролізу за схемами реакцій 3.3-3.5.

Таблиця 3.4 – Характеристика стічних вод після реагентної обробки з використанням вапна CaO

Концентрація, мг/дм ³		рН стічних вод після додавання CaO	Концентрація ЕРР, мг/дм ³	Прозорість, см	Об'єм шламу, %
FeCl_3	CaO				
100	500	7,2	47	10,2	10
100	1000	10,5	33	16,0	30

Таблиця 3.5 – Характеристика стічних вод після реагентної обробки з використанням натрій гідроксиду

Концентрація ферум хлориду FeCl_3 , мг/дм ³	рН стічних вод		Концентрація ЕРР, мг/дм ³	Прозорість, см	Об'єм осаду (шламу), %
	Після додавання FeCl_3	Після додавання NaOH			
-	-	-	392	1,6	-
100	4,9	7,8	56	6,6	15
100	4,9	8,6	52	7,0	15
100	4,9	9,6	52	8,3	14
150	3,9	7,5	58	7,0	15
150	3,9	8,6	55	9,0	15
150	3,9	9,6	50	11,0	17
200	3,8	7,6	50	9,0	17
200	3,8	8,6	50	10,0	17
200	3,8	9,6	49	14,0	18

Аналіз даних таблиці 3.5 свідчить, що використання в якості лужної добавки натрію гідроксиду дозволяє підвищити ефект очистки стічних вод від ЕРР несуттєво на 1-2 %. При цьому підвищується прозорість очищеної води та практично не змінюється кількість утвореного шламу (15-17%).

При аналізі даних, представлених у табл. 3.4, встановлено, що при використанні вапна для збільшення рН стічної води в концентрації 500 мг/дм³ спостерігається більш ефективно видалення ЕРР і завислих речовин (збільшується прозорість) та утворюється менша кількість утвореного шламу (10%). Також встановлено, що для досягнення максимального ефекту очистки, додавання вапна дозволяє знизити концентрацію феруму хлориду до 100мг/дм³. Об'єм утвореного осаду (шламу) також знижується.

Найбільш ефективним є додавання ферум хлориду, а потім вапна. Очевидно, спочатку, при додаванні FeCl_3 відбувається коагуляція нерозчинених білків та часткова деемульгування жирової емульсії. Після додавання в воду вапна відбувається гідроліз і утворення частинок феруму гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та його комплексних іонів, завдяки яким відбувається коагуляція забруднень. Отже, за результатами, отриманими в ході досліджень, для здійснення процесу

електрофлотації були обрані оптимальні концентрації реагентів – FeCl_3 – 100мг/дм^3 та CaO – 500мг/дм^3 та рН стічної води – 7,2. Після перемішування стічної води з реагентами, додавався флокулянт ПАА та проводилась обробка в горизонтальному електрофлотаторі, схема якого представлена на рис. 2.3.

В процесі електрофлотаційної очистки підготовленої води варіювались густина електричного струму від 10 до 50 А/м^2 , висота стовпа стічної води над катодом від 100 до 300 мм та тривалість обробки – 5, 10, 20, 30 хвилин. Отримані в результаті проведеного експерименту дані впливу технологічних параметрів електрофлотації на процес очистки стічних вод молокозаводів представлені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6 – Вплив технологічних параметрів електрофлотаційної обробки на процес очистки

Висота стовпа стічної води, мм	Технологічні параметри обробки			Концентрація ЕРР, мг/дм^3	Об'єм флотошламу, %
	Густина електричного струму, А/м^2	Електрична напруга, В	Тривалість, хвилин		
-	-	-	-	392	-
300	10	9,7	10	47	15
300	10	9,7	20	46	15
300	10	9,7	30	46	15
300	30	15,5	10	46	20
300	30	15,5	20	42	20
300	30	15,5	30	42	20
200	10	10	10	46	15
200	10	10	20	44	15
200	10	10	30	44	15
200	30	16	20	44	22
200	30	16	30	44	22
200	50	26	20	43	22
200	50	26	30	43	22
100	50	26	10	42	21
100	50	26	20	41	21
100	50	26	30	40	21

При аналізі даних табл. 3.6 встановлено, що використання методу реагентно-електрофлотаційної очистки стічних вод молокозаводів для видалення етеророзчинних та завислих речовин забезпечує необхідний ступінь очистки в області вивчених технологічних параметрів. Необхідно зазначити, що зниження вмісту етеророзчинних речовин до 40 мг/дм^3 (при гранично допустимій концентрації для стічних вод молокозаводів 50 мг/дм^3) можливо тільки при високій тривалості електрофлотаційної обробки (20-30 хвилин), густини електричного струму (50 А/м^2) і електричної напруги (26 В), що призводить до високих витрат електроенергії. Ще одним недоліком є утворення великої кількості флотошламу, який потребує спеціальної обробки та зневоднення, що збільшує експлуатаційні витрати.

Отже, аналізуючи отримані результати досліджень можна зробити наступні висновки. Проведені експериментальні дослідження та встановлені основні хіміко-технологічні закономірності реагентно-електрофлотаційної очистки стічних вод молокозаводів. Встановлено, що процес вилучення ЕРР в значній мірі залежить від рН середовища і зростає при підвищенні лужності стічної води. Встановлено, що при використанні вапна для збільшення рН стічної води при концентрації 500 мг/дм^3 спостерігається більш ефективно видалення ЕРР та завислих речовин (збільшується прозорість), а також утворюється менша кількість осаду. При цьому для досягнення найбільшого ефекту очистки необхідна менша концентрація солі металу (100 мг/дм^3).

Однак, треба констатувати, що комбінація реагентних (хімічних) методів очистки з електрофлотаційною обробкою не дозволяє отримати стічну воду з достатнім ступенем очистки (за ЕРР цей показник не перевищує 88%). Тому застосування цієї комбінації методів можливо тільки для стічних вод, в яких вміст ЕРР не перевищує 400 мг/дм^3 . При вмісті $\text{ЕРР} > 400 \text{ мг/дм}^3$ у стічних водах такий метод не забезпечуватиме максимально допустимого вмісту ЕРР в очищеній воді 50 мг/дм^3 .

3.4 Дослідження закономірностей електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів

Для порівняльної оцінки електрокоагуляційна очистка стічних вод проводилась з алюмінієвими та сталевими електродами в електрокоагуляторі вертикального типу (рис. 2.4).

Були проведені попередні дослідження, в результаті яких з'ясовано наступне. У випадку використання сталевих електродів процес електрокоагуляції протікає в несприятливих технологічних умовах: дисперсна фаза щільно налипає на електроди, відповідно, швидко зменшується корисна площа електродів, яка здатна регенерувати коагулянти – іони феруму тощо. Внаслідок цього з'являється необхідність очищення електродів кожного разу після проведення процесу електрокоагуляції. Шлам, що утворюється, має незадовільні технологічні і фізико-хімічні характеристики та структуру: погано ущільнюється, дуже обводнений, пухкий, тяжко зневоднюється і відділяється від освітленої частини стічних вод. Освітлена вода досить каламутна, не прозора, погано фільтрується через паперовий фільтр. На рис. 3.5 представлені фото оброблених стічних вод методом електрокоагуляції з використанням сталевих електродів.



Рис. 3.5 Стічні води оброблені методом електрокоагуляції з використанням сталевих електродів

Зважаючи на отримані результати є недоцільними подальші дослідження щодо ефективності очистки електрокоагуляцією з використанням сталевих електродів. Тому в подальшому дослідження проводились щодо ефективності електрокоагуляційної обробки стічних вод з використанням алюмінієвих електродів. У випадку алюмінієвих електродів оброблена вода та шлам мають суттєво кращі характеристики: шлам щільний, швидко осаджується та достатньо легко відділяється від освітленої частини стічних вод. Стічна вода достатньо прозора, добре фільтрується через паперовий фільтр «синя стрічка». Дисперсна фаза налипає на електроди та стінки електролізера, але це стає критичним, тобто з'являється необхідність регенерації, тільки після 10-15 циклів електрокоагуляції.

3.4.1 Хіміко-технологічні та колоїдно-хімічні закономірності електрокоагуляційної очистки стічних вод з алюмінієвими електродами

На процес електрохімічного утворення коагулянтів, а відтак, і на ефективність електрокоагуляційної очистки стічних вод впливає низка хіміко-технологічних і колоїдно-хімічних факторів: матеріал розчинних анодів, кількість анодів в електрокоагуляторі, рН середовища, густина електричного струму, наявність і кількість у стічних водах електролітів, електрична напруга, тривалість процесу електрокоагуляції тощо [37, 38, 40, 41, 63-65]. Ефективність електрокоагуляції зазвичай оцінюється за ступенем очистки стічних вод від конкретного виду забруднень, які характеризуються певним показником. Наприклад, для стічних вод молокопереробних підприємств цими показниками мають бути хімічне споживання кисню (ХСК), кількість етеророзчинних речовин (ЕРР), кількість завислих речовин тощо.

В роботі [37] електрокоагуляція стічних вод молокозаводів проводилась з використанням алюмінієвих електродів та ефективність процесу оцінювалась за величиною ХСК та кількістю завислих речовин. Встановлено, що при початковому $\text{pH} \approx 5$ стічної води, при густині електричного струму $61,6 \text{ А/м}^2$,

який було застосовано протягом 21 хвилини, ХСК знизилось на 57 %, а загальна кількість завислих речовин знизилась на 97 %. При цьому, рН обробленої (очищеної) стічної води підвищився до 10.

В роботі [63] вивчалась електрокоагуляцію стічних вод виробництва пальмової олії. Дані води містять багато жирів та органічних речовин, тобто, за складом схожі на стічні води молокозаводів. Встановлено, що оптимальна кількість алюмінієвих електродів для максимального очищення стічних вод дорівнює 4, оптимальна напруга дорівнює 15 В. При цьому кількість доданого електроліту NaCl для найбільшої ефективності процесу очищення дорівнює 1,67 г/дм³.

В роботі [64] автори досліджували електрокоагуляційну очистку стічних вод підприємства по переробці паперу. Такі води містять багато завислих та органічних речовин. Ефективність процесу очистки визначалась за наступними показниками стічної води: хімічне споживання кисню (ХСК), кількість завислих речовин, кількість аміаку та кольоровість. Для підвищення ефективності видалення забруднювачів, в електрокоагуляторі використовувалась комбінація з чотирьох вертикально розташованих електродів, в якій два сталеві електроди розташовувались між двома алюмінієвими електродами. Визначено вплив тривалості процесу електрокоагуляції, електричної напруги та початкового рН стічної води на ефективність очистки стічних вод від вищезазначених забруднювачів. Встановлено, що оптимальними параметрами електрокоагуляції є величина електричної напруги 10 В, початковий показник рН стічної води 7, тривалість процесу – 60 хвилин. За цих умов ефективність видалення ХСК, завислих речовин, кольоровості та аміаку складає 79,5 %, 83,4 %, 98,5 % та 85,3 % відповідно.

Авторами [65] були проведені експериментальні дослідження з електрокоагуляційної очистки стічних вод виробництва оцтової кислоти. Облаштування лабораторної установки складалось з трьох вертикально розташованих алюмінієвих та трьох сталевих електродів, з яких три були катодом і три – анодом. Досліджувалась порівняльна характеристика двох

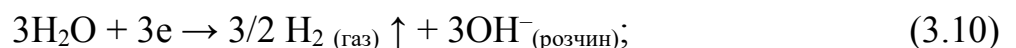
випадків: алюмінієві електроди – аноди та сталеві електроди – аноди. Катодами, відповідно були сталеві або алюмінієві електроди. За технологією в стічні води додавались додаткові хімічні реагенти – натрій сульфат для підвищення електропровідності, а також високомолекулярні полімерні речовини органічної і неорганічної природи для покращення процесу коагуляції. Було вивчено вплив густини електричного струму, величини рН та природи добавки на ефективність процесу електрокоагуляції стічних вод. Встановлено, що в разі застосування алюмінієвих анодів, густини струму 20 A/m^2 та вихідного $\text{pH} \sim 4$, було досягнуто 90,91% видалення ХСК. При цьому на обробку було витрачено $42,42 \text{ кВт} \cdot \text{год}/\text{м}^3$ електричної енергії. Встановлено, що у випадку використання сталевих анодів, густини струму $22,5 \text{ A/m}^2$, вихідного $\text{pH} \sim 9$, без будь-яких хімічних добавок видалення ХСК досягає 93,58%. На обробку було витрачено $47,06 \text{ кВт} \cdot \text{год}/\text{м}^3$ електричної енергії.

В багатьох наукових працях вивчались закономірності процесів утворення коагулянтів в процесі електрокоагуляції [62, 65-69]. Основні хімічні реакції утворення алюміній гідроксиду та комплексних лужних іонів, що відбуваються в процесі електрокоагуляції стічних вод наступні (в разі алюмінієвих анодів):

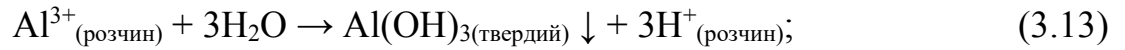
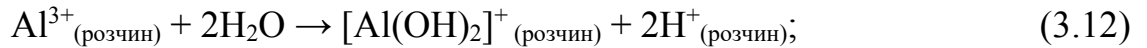
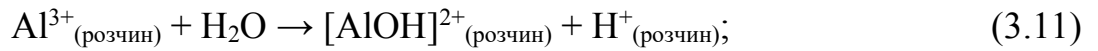
- на алюмінієвих анодах процеси окислення та розчинення алюмінію:



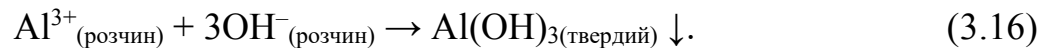
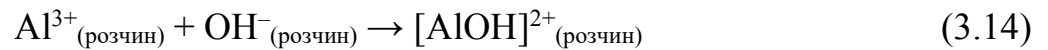
- на катодах процес відновлення води з утворенням газоподібного водню та вивільнення гідроксо-іонів OH^- :



- в розчині процес утворення коагулянтів в кислому та нейтральному середовищі з утворенням колоїдного розчину твердого $\text{Al}(\text{OH})_3$ (схема 3.13), розчинених комплексних іонів (схеми 3.11 і 3.12) та вивільненням іонів гідрогену H^+ :



- в розчині процеси утворення коагулянтів в лужному середовищі з утворенням колоїдного розчину твердого $\text{Al}(\text{OH})_3$ (схема 3.16) та розчинених комплексних іонів (схеми 3.14 і 3.15):



Як стверджується в роботах [38, 63, 66-68], в лужному середовищі можуть утворюватись мономерні $[\text{AlOH}]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^{+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$ та полімерні $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_5]^{+}$, $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$ комплексні іони, які здатні підвищувати ефективність електрокоагуляції завдяки тому, що мають як позитивні, так і негативні заряди. Однак, експериментальні дані [65, 69] показують, що підвищення вихідного значення рН стічних вод може, навпаки, зменшити ефективність електрокоагуляції. При цьому, як стверджують автори [65], при $\text{pH} > 7$ на алюмінієвому аноді утворюється щільний гелевий шар, який уповільнює процеси окиснення анодів і, відповідно, утворення коагулянту.

Отже, стає очевидним, що хімічна природа та концентрація коагулянтів (гідроксидів металів, комплексних іонів), а значить, ефективність електрокоагуляційної очистки стічних вод безпосередньо залежить від умов проведення процесу. Насамперед, від показника рН вихідних стічних вод, наявності різних забруднювачів, тобто хімічного складу стічних вод, густини

електричного струму, що подається на електроди, а також тривалості проведення процесу електрокоагуляції.

Як з'ясувалось, механізм утворення коагулянтів в середовищах з різним показником рН, є не до кінця вивченим, особливо, електрохімічного утворення коагулянтів на основі алюмінію. Тому дослідження хіміко-технологічних та колоїдно-хімічних параметрів електрохімічного одержання коагулянтів на основі алюмінію для електрокоагуляційного очищення стічних вод молокопереробних підприємств є важливою науково-практичною задачею.

Для дослідження впливу показника рН на закономірності утворення коагулянтів та ефективність електрокоагуляційної очистки обрано стічну воду молокопереробного підприємства Харківської області з усередненим складом. Електрокоагуляція проводилась протягом 10 хвилин при густині електричного струму 50 А/м². Отримані результати представлені в табл. 3.7.

Таблиця 3.7 – Вплив показника рН на закономірності утворення коагулянтів та ефективність очистки стічних вод

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

Як видно з представлених результатів, після електрокоагуляції стічної води без додавання лужної добавки ступінь очистки за ХСК та ЕРР дорівнює 90 та 98,3 % відповідно. Додавання перед обробкою лужної добавки до рН вихідної води 4,9-5,8 не впливає на ступінь очистки за ХСК і в незначній мірі збільшує (приблизно на 1 %) ступінь очистки за ЕРР. При цьому рН води після

електрокоагуляції зростає. Отже, можна стверджувати, що при проведенні електрокоагуляції в кислому та слабо кислому ($\text{pH} \approx 4,0-5,8$) середовищі у воді відбуваються електрохімічні процеси (3.9-3.13). При цьому переважає процес окислення води на катоді (3.10) з утворенням OH -іонів, що призводить до незначного зростання pH середовища наприкінці електрокоагуляції. Очевидно, що в таких умовах утворення мономерних комплексних іонів практично не відбувається, що неодмінно призвело б до зменшення pH . Тому можна зробити висновок, що при електрокоагуляції кислих та слабо кислих стічних вод ($4 < \text{pH} < 6$) головним чином утворюються колоїдні розчини частинок молекулярної будови $\text{Al}(\text{OH})_3$, які здійснюють основну коагулюючу дію та забезпечують певний ступінь очистки. При цьому, очевидно, більшою мірою реалізується адсорбційний механізм видалення забруднювачів – органічних речовин, жирів, білків, завислих речовин тощо.

Перед обробкою до стічної води додавалась лужна добавка, у вигляді розчину NaOH . Це дозволило варіювати показник pH від 4,0 до 8,7. Якщо перед електрокоагуляцією додавати лужну добавку до утворення нейтрального та слабо лужного середовища, то після обробки спостерігається наступне. Ступінь очистки стічних вод незначно підвищується, як за ХСК (на 1%), так і за ЕРР (на 1,6 %). При цьому показник pH води після обробки залишається нейтральним і не залежить від кількості доданої лужної добавки. Очевидно, що це пов'язано з додатковим підкисленням розчину внаслідок гідролізу мономерних $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ та полімерних $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_5]^+$, $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$ комплексних іонів, які можуть утворитись тільки за умов великого надлишку OH -іонів. При проведенні електрокоагуляції в нейтральному та слабо лужному середовищі у воді відбуваються електрохімічні процеси (3.9, 3.10, 3.14-3.16). Вочевидь, процес утворення коагулянту у вигляді $\text{Al}(\text{OH})_3$ (3.16) практично не відбувається. Отже, при електрокоагуляції нейтральних та слабо лужних стічних вод ($9 > \text{pH} > 6$) в якості коагулянтів виступають мономерні та полімерні комплексні іони, які є зарядженими частинками. Це і забезпечує більш високий ступінь очистки стічних вод, адже реалізується електростатична взаємодія

коагулянтів та забруднювачів. Отже, очевидно, при електрокоагуляційній очистці стічних вод молокопереробних підприємств в лужному середовищі реалізується змішаний механізм коагуляції забруднювачів: наряду з адсорбційною можлива також електростатична коагулююча дія.

Отримані результати експериментальних досліджень дозволили припустити, що додавання лужної добавки може бути більш ефективним, якщо луг додавати в стічну воду після процесу електрокоагуляції. Для перевірки цієї гіпотези були проведені дослідження з різною тривалістю проведення процесу електрокоагуляції – 3, 5, 7 та 10 хвилин. Додавання лужної добавки до рН = 7,5 та рН = 9,0 стічної води здійснювалось після процесу електрокоагуляції. Очищена вода з доданою лужною добавкою ретельно перемішувалась та у фільтраті визначались прозорість, ХСК, ЕРР, концентрація ортофосфат-іонів та іонів амонію. Отримані результати представлені на рис. 3.6-3.10 і в табл. 3.8.

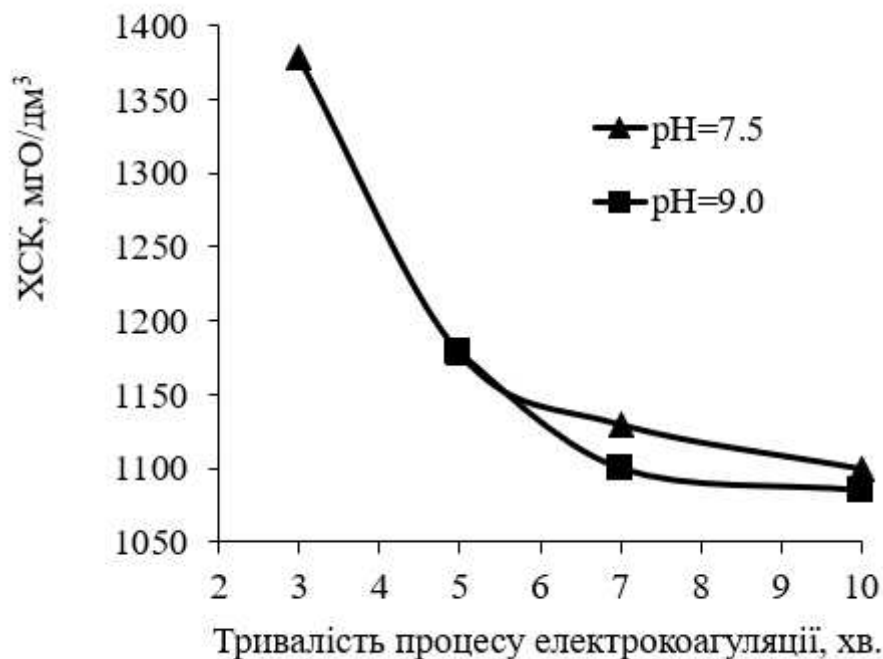


Рис. 3.6 Графік залежності ХСК очищеної стічної води від рН середовища та тривалості процесу електрокоагуляції

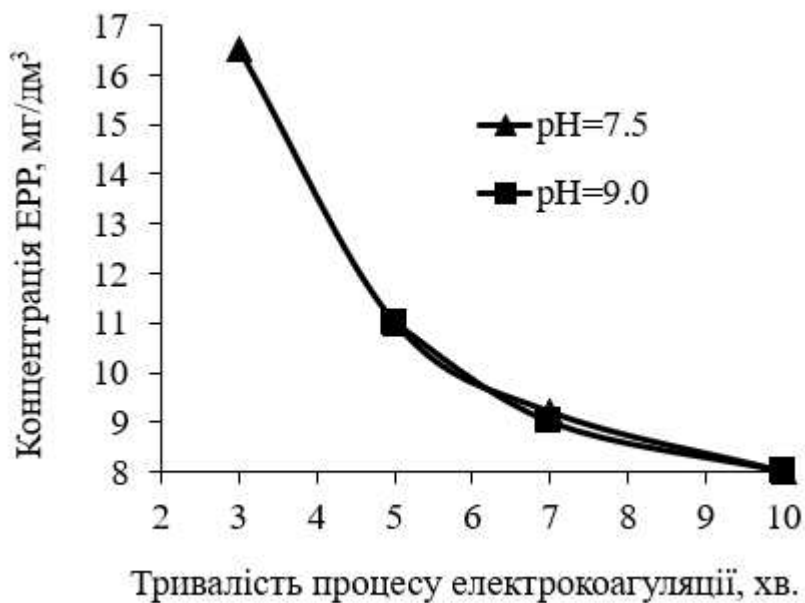


Рис. 3.7 Графік залежності концентрації ЕРР в очищеній стічній воді від рН середовища та тривалості процесу електрокоагуляції

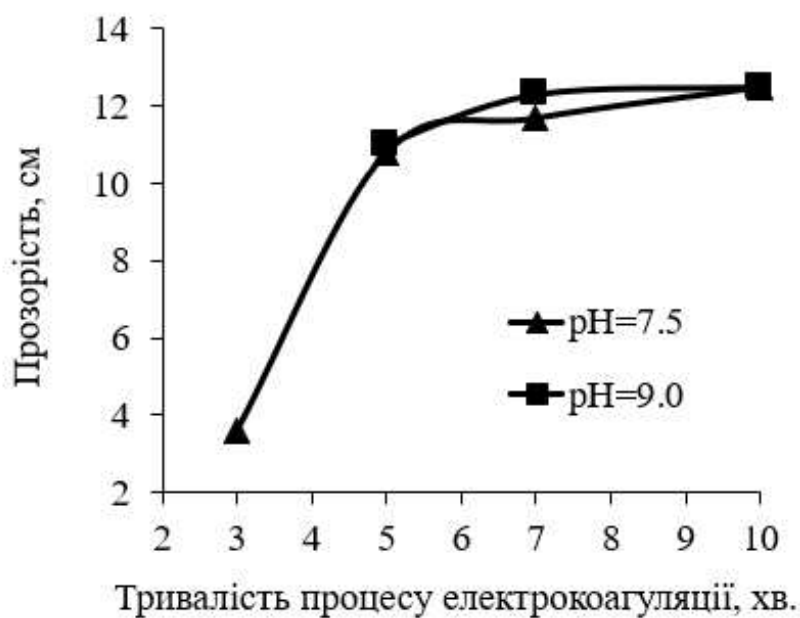


Рис. 3.8 Графік залежності прозорості очищеної стічної води від рН середовища та тривалості процесу електрокоагуляції

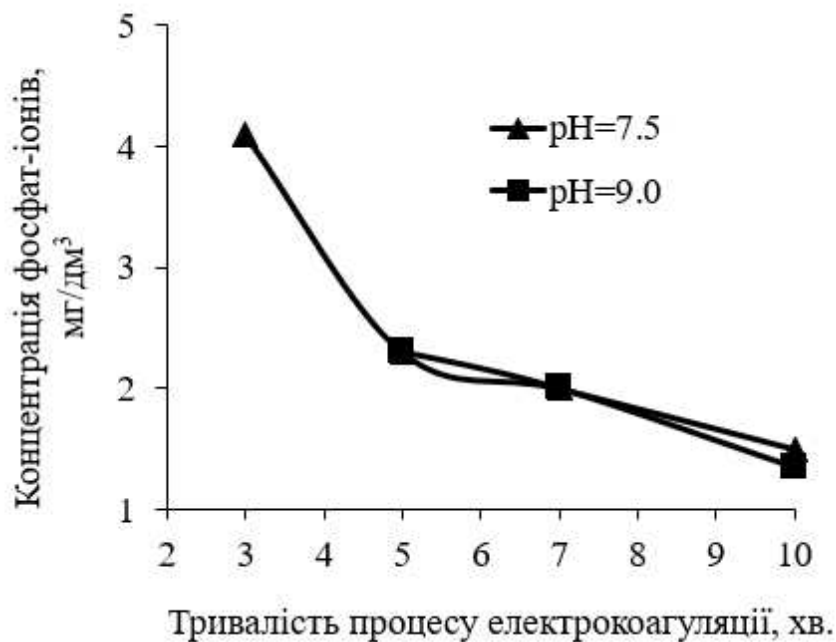


Рис. 3.9 Графік залежності концентрації ортофосфат-іонів в очищеній стічній воді від рН середовища та тривалості процесу електрокоагуляції



Рис. 3.10 Графік залежності концентрації іонів амонію в очищеній стічній воді від рН середовища та тривалості процесу електрокоагуляції

Таблиця 3.8 – Вплив рН середовища та тривалості процесу електрокоагуляції на ступінь очистки стічної води

Тривалість процесу електрокоагуляції	рН	Ступінь очистки, %				
		За прозорістю	За ХСК	За концентрацією ЕРР	За концентрацією ортофосфат-іонів	За концентрацією іонів амонію
3	7,5	83,2	73,1	97,5	97,2	14,3
5	7,5	94,4	77,1	98,3	98,4	17,5
7	7,5	94,9	78,0	98,6	98,6	37,7
10	7,5	95,2	78,6	98,8	99,0	35,0
5	9,0	94,5	77,1	98,3	98,4	17,5
7	9,0	95,1	78,6	98,6	98,6	39,0
10	9,0	95,2	78,8	98,8	99,1	39,0

Виходячи з результатів експериментальних досліджень можна зробити наступні висновки. Закономірності впливу рН середовища та тривалості проведення електрокоагуляції на хімічний склад стічної води можна розділити на два періоди.

Перший період обмежений періодом тривалості процесу електрокоагуляції від 3 до 5 хвилин. Під час цього періоду ступінь очистки стічної води від усіх досліджених показників не залежить від рН.

Другий період обмежується періодом тривалості електрокоагуляції від 5 до 10 хвилин. В цей період значення рН впливає на ступінь очистки, а саме, з підвищенням рН зростає ступінь очистки стічної води від ЕРР, ортофосфат-іонів, іонів амонію, зменшується ХСК та підвищується прозорість очищеної стічної води.

Отже, як видно з представлених даних, додавання лужної добавки після проведення електрокоагуляції є більш ефективним та дозволить скоротити тривалість процесу обробки. При цьому ступінь очистки стічної води від ЕРР залишається достатньо високим (98-99%). Використання цього технологічного прийому забезпечить певну економію електроенергії та позитивно вплине на еколого-економічну оцінку технології в цілому.

Отже, були проведені дослідження хіміко-технологічних та колоїдно-хімічних закономірностей електрохімічного одержання коагулянтів на основі алюмінію для електрокоагуляційного очищення стічних вод молокопереробних підприємств. Встановлено, що ефективність електрохімічного утворення та хімічна природа коагулянтів (гідроксидів металів, комплексних іонів) для електрокоагуляційного очищення стічних вод безпосередньо залежить від умов проведення процесу: рН середовища і хімічного складу стічних вод, густини електричного струму, тривалості проведення процесу електрокоагуляції.

Вплив рН середовища та тривалості процесу електрокоагуляції досліджено у двох випадках реалізації технологічного процесу: при додаванні лужної добавки до і після проведення електрокоагуляційної очистки. У випадку реалізації першого випадку можна зробити наступні висновки. При електрокоагуляції кислих та слабо кислих стічних вод ($4 < \text{pH} < 6$), тобто вод без лужної добавки, головним чином утворюється колоїдний розчин малорозчинних частинок молекулярної будови $\text{Al}(\text{OH})_3$, які здійснюють основну коагулюючу дію. При цьому більшою мірою реалізується адсорбційний механізм коагуляції та очистки стічної води. При електрокоагуляції нейтральних та слабо лужних стічних вод ($9 > \text{pH} > 6$) в якості коагулянтів виступають заряджені мономерні та полімерні комплексні іони алюмінію. Наявність електричного заряду забезпечує більш високий ступінь очистки стічних вод, оскільки при цьому реалізується змішаний механізм коагуляції: поряд з адсорбційною можлива електростатична коагулююча дія.

Також встановлено, що додавання лужної добавки після процесу електрокоагуляції є більш ефективним та дозволить скоротити тривалість процесу обробки, оскільки при цьому ступінь очистки стічної води від ЕРР залишається достатньо високим 98-99%. Це забезпечить економію електроенергії та позитивно вплине на еколого-економічну оцінку технології в цілому.

Оскільки лужна добавка, як було встановлено, яку необхідно додавати до очищеної води надає можливість підвищити ефективність очистки стічних вод

молокозаводів та знизити енерговитрати, необхідно провести дослідження щодо впливу природи лугу на ці параметри процесу електрокоагуляції.

3.4.2 Підвищення ефективності електрокоагуляційної очистки стічних вод шляхом додавання лугу

Загалом для підвищення ефективності процесу електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів використовуються декілька хіміко-технологічних прийомів: регулювання регламенту роботи електрокоагулятора, регулювання рН середовища стічних вод, регулювання процесу утворення та видалення шламу з очищеної води. Регулювання рН середовища стічних вод та процесу формування шламу здебільшого здійснюється методом додавання хімічних реагентів. Ефективність цього процесу залежить від природи і концентрації хімічного реагенту.

В дослідженні [37] електрокоагуляція стічних вод молокозаводів проводилась з використанням алюмінієвих електродів. Ефективність процесу оцінювалась за величиною ХСК та кількістю завислих речовин. Авторами запропоновані математичні моделі, які описують ефективність очистки стічних вод молокозаводів в залежності від густини електричного струму, відстані між електродами, тривалості проведення електрокоагуляції та початкового значення рН стічної води. Встановлено, що при початковому значенні рН = 5 стічної води, при густині електричного струму $61,6 \text{ A/m}^2$ значення ХСК знизилось на 57%, а загальна кількість завислих речовин знизилась на 97%. При цьому, рН обробленої (очищеної) стічної води підвищився до 10.

В роботі [64] регулювання рН стічних вод здійснювалось додаванням розчинів H_2SO_4 та NaOH . Результати показали, що при рН = 5-10 ефективність видалення забруднень була оптимальною. Вважається, що це пов'язано з оптимальними умовами утворення колоїдного розчину коагулянту $\text{Al}(\text{OH})_3$, які мають найбільшу адсорбуючу та коагулюючу дію. Колоїдно-дисперсні частинки $\text{Al}(\text{OH})_3$ мають велику питому поверхню, що спричиняє швидку адсорбцію

розчинних органічних сполук та утворення колоїдних частинок [70, 71]. Авторами був обраний в якості оптимального значення $\text{pH} = 7$. При значенні pH більше 10 ефективність видалення забруднювачів знижувалась, оскільки при високому pH головним чином утворюються іони $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, які, очевидно, не мають високої адсорбуючої та коагулюючої дії [72].

В роботі [65] були представлені результати лабораторних досліджень впливу початкового значення pH стічних вод на процес електрокоагуляційної очистки з алюмінієвими та сталевими електродами. Регулювання pH здійснювалось додаванням водних розчинів H_2SO_4 та NaOH . Для експериментів були обрані різні початкові значення $\text{pH} = 4$, $\text{pH} = 7$ та $\text{pH} = 9$ стічних вод. Встановлено, що ефективність видалення ХСК зі стічних вод з алюмінієвими електродами з початковим значенням $\text{pH} = 4,7$ та $\text{pH} = 9$ відповідно дорівнює 80,9%, 65,4% та 40,5%. Вважається, що зниження ефективності очистки в нейтральному та лужному середовищі пов'язано з утворенням на алюмінієвих електродах гелевого шару, який перешкоджає гідролізу іонів алюмінію та утворенню коагулянту. Тому у випадку використання алюмінієвих електродів авторами вважається ефективним $\text{pH} = 4$. При використанні сталевих електродів коагулянт є $\text{Fe}(\text{OH})_3$, що утворюється внаслідок реакції між іонами Fe^{3+} та OH^- , які з'являються на аноді та катоді під час роботи електрокоагулятора. В результаті експериментів встановлено, що ефективність видалення ХСК дорівнює 71,3 %, 78,01 % та 93,6 % відповідно для початкових значень $\text{pH} = 4$, $\text{pH} = 7$ і $\text{pH} = 9$ стічної води. Тому використання сталевих електродів дозволяє забезпечити кращі показники видалення ХСК при більш високих значеннях pH . Цей результат корелюється з іншими дослідженнями і пояснює той факт, що більшість нерозчинних комплексів заліза (коагулянти) утворюються при більш високих значеннях pH [73]. Також було встановлено, що ефективність споживання енергії змінюється в залежності від початкового значення pH . Початкові значення pH , які забезпечують кращу ефективність видалення ХСК, також забезпечують кращі (нижчі) рівні енергоспоживання. Наприклад, якщо використовувались алюмінієві електроди, кислотне значення pH було

більш ефективним для видалення ХСК та при цьому спостерігалось найнижче споживання енергії, яке дорівнювало 55,7 кВт·год/м³. В лужному середовищі при початковому значенні рН = 9, за якого спостерігався нижчий ступінь очистки, споживання електроенергії становило близько 63,5 кВт·год/м³. У випадку використання сталевих електродів при початковому значенні рН = 9 забезпечувалось краще видалення ХСК з найменшим споживанням енергії, яке становило 47,1 кВт·год/м³. В кислому середовищі рівень споживання енергії становив 77,5 кВт·год/м³.

Отже, як було встановлено, що хімічна природа утворених коагулянтів (гідроксидів металів, комплексних іонів) та ефективність електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів безпосередньо залежить від умов проведення процесу і, насамперед, від початкового показника рН стічних вод. Не до кінця з'ясовано які добавки, що регулюють рН, є найбільш ефективними і як природа таких добавок впливатиме на ступінь очистки та закономірності утворення шламу. Тому дослідження впливу рН та природи добавок, що дозволяють регулювати рН стічних вод, на процеси електрокоагуляційного очищення стічних вод молокопереробних підприємств є важливою та актуальною науково-практичною задачею.

Тому досліджувалась порівняльна характеристика застосування лугів – натрію гідроксиду NaOH (у вигляді 5% водного розчину) та кальцію оксиду CaO (у вигляді порошку), а також визнались оптимальні технологічні параметри для очистки стічних вод молокозаводів методом електрокоагуляції з використанням алюмінієвих електродів. Для інтенсифікації процесів утворення шламу використовувався флокулянт неіонний поліакриламід (ПАА) у вигляді 0,05% водного розчину.

Луги NaOH або CaO додавались до стічної води після електрокоагуляції, що дозволило варіювати показник рН від 7,0 до 9,5. Кількість CaO у стічній воді становила 1 г/дм³. Концентрація ПАА, що додавався до стічної води після електрокоагуляції, становила 5 мг/дм³. Термін відстоювання обробленої води становив 1 годину. Отримані результати представлені в табл. 3.9-3.11.

Таблиця 3.9 – Вплив рН на ступінь очистки стічних вод при використанні NaOH (початковий рН = 4,4; густина електричного струму 50 А/м²)

Тривалість електрокоагуляції, хв.	рН після додавання NaOH	Прозорість, см	ХСК, мгО/дм ³ / Ступінь очистки, %	Концентрація у стічній воді, мг/дм ³ / Ступінь очистки, %		
				ЕРР	Ортофосфат-іони	Іони амонію
-	-	0,6	5130	660	145	10
3	7,5	3,6	1387/73,0	16,5/97,5	4,1/97,2	8,6/14,0
5	7,5	10,8	1178/77,0	11,0/98,3	2,3/98,4	8,3/17,0
5	9,0	11,0	1178/77,0	11,0/98,3	2,3/98,4	8,3/17,0
7	7,5	11,7	1130/78,0	9,2/98,6	2,0/98,6	6,3/37,0
7	9,0	12,3	1100/78,6	9,0/98,6	2,0/98,6	6,1/39,0
10	7,5	12,5	1100/78,6	8,0/98,8	1,5/99,0	6,5/35,0
10	9,0	12,5	1085/78,8	8,0/98,8	1,4/99,0	6,1/39,0

Таблиця 3.10 – Вплив рН на ступінь очистки стічних вод при використанні СаО (початковий рН = 4,0; густина електричного струму 30 А/м²)

Тривалість електрокоагуляції, хв.	рН після додавання СаО	ХСК, мгО/дм ³ / Ступінь очистки, %	Концентрація у стічній воді, мг/дм ³ / Ступінь очистки, %		
			ЕРР	Ортофосфат-іони	Іони амонію
-	-	5600	391	125	20
5	9,0	1200/78,6	11,0/97,2	3,1/97,5	14,2/29,0
7	9,0	1110/80,2	5,0/98,7	2,2/98,2	11,7/41,5
10	9,0	1070/81,0	Відсутні	1,8/98,6	11,0/45,0

В результаті проведених досліджень встановлено, що додавання лугу після електрокоагуляції прискорює процес осадження завислих речовин. Прозорість очищеної води підвищується при збільшенні тривалості електрокоагуляції. Це свідчить про більш ефективне протікання процесів утворення коагулянтів, сорбції забруднюючих речовин та підвищену здатність утвореного шламу до коагуляції і седиментації. Одночасно зі зменшенням концентрації ЕРР відбувається практично повне видалення ортофосфат-іонів та зниження

концентрації іонів амонію, що позитивно позначиться на процесах біологічного очищення стічних вод на спорудах біологічної очистки.

Таблиця 3.11 – Вплив рН на ступінь очистки стічних вод при використанні СаО (початковий рН = 4,0; густина електричного струму 50 А/м²)

Час електрокоагуляції, хвилин	рН після додавання СаО	ХСК, мгО/дм ³ / Ступінь очистки, %	Концентрація у стічній воді, мг/дм ³ / Ступінь очистки, %		
			ЕРР	Ортофосфат-іони	Іони амонію
-	-	5600	391	125	20
5	9,0	1100/80,2	Відсутні	3,0/97,6	10,8/46,0
7	9,2	1110/80,2	Відсутні	2,2/98,2	11,0/45,0
10	9,5	1060/81,1	Відсутні	1,5/98,8	9,5/52,5

Представлені результати досліджень також свідчать про той факт, що використання кальцію оксиду є більш ефективним. При додаванні СаО у стічну воду після електрокоагуляції до рН = 9,0-9,5 підвищується ступінь очистки за всіма показниками, а концентрація ЕРР наближається до нуля (табл. 3.10 і 3.11). При чому цей результат досягається при тривалості обробки 10 хвилин та зниженні густини електричного струму з 50 А/м² до 30 А/м² (табл. 3.10). При густині струму 50 А/м² максимальний ефект очистки досягається вже через 5 хвилин проведення процесу електрокоагуляції. Отже, використання СаО дозволяє не тільки збільшити ступінь очистки стічної води за показниками ХСК, концентрації ЕРР, ортофосфат-іонів та іонів амонію, але й підвищити економічний ефект електрокоагуляційної обробки за рахунок зменшення витраченої електрики.

Отже, з отриманих даних (табл. 3.10 і 3.11) випливає, що оптимальними технологічними параметрами електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводі є: густина електричного струму 30-50 А/м²; час обробки 5-7 хвилин; рН води після підлужування кальцій оксидом 9,0-9,5.

Щоб мати можливість рекомендувати отримані технологічні параметри для використання у схемах електрокоагуляційної очистки стічних вод

молокозаводів виникла необхідність визначення ефективності визначених параметрів для очистки вод з підвищеною концентрацією ЕРР (1000-1500 мг/дм³). Отримані результати представлені в табл. 3.12.

Таблиця 3.12 – Вплив рН на ступінь очистки стічних вод при використанні СаО (початковий рН = 4,0; густина електричного струму 50 А/м²)

Тривалість електрокоагуляції, хв.	Концентрація лужної добавки СаО, г/дм ³	рН після електрокоагуляції	рН після додавання СаО	ХСК, мгО/дм ³ / Ступінь очистки, %	Концентрація у стічній воді, мг/дм ³ / Ступінь очистки, %		
					ЕРР	Завислі речовини	Іони амонію
-	-	5,6	-	2058	1278	2643	6
5	0,5	6,2	9,5	800/61,1	11,0/99,1	30/98,9	4,0/33,3
7	0,5			800/61,1	6,0/99,5		3,7/38,3
10	0,5			760/63,1	4,0/99,7		3,9/35,0
5	1,0	6,2	10,6	800/61,1	Відсутні	30/98,9	3,9/35,0
7	1,0			760/63,1			3,8/36,7
10	1,0			740/64,0			3,7/38,3

Отримані результати дозволяють стверджувати, що для електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів можна рекомендувати наступні оптимальні технологічні параметри: густина електричного струму 30-50 А/м²; тривалість електрокоагуляції 5-7 хвилин; концентрація лужної добавки СаО 0,5 г/дм³.

За результатами експериментальних досліджень, встановлено, що природа луку суттєво впливає на рН стічної води і закономірності утворення коагулянту, що пов'язано з ефективністю процесу електрокоагуляційної очистки. Також, очевидно, що колоїдно-хімічні характеристики утвореного коагулянту зумовлюють ефективність коагулюючої дії та властивості шламу. Окрім природи лужної добавки велику роль відіграватиме концентрація луку, що також пов'язано з рН стічної води та кількістю утвореного шламу. Тому було проведено дослідження впливу концентрації СаО на рН стічної води та об'єм

утвореного шламу після електрокоагуляції. Отримані результати представлені на рис. 3.11.

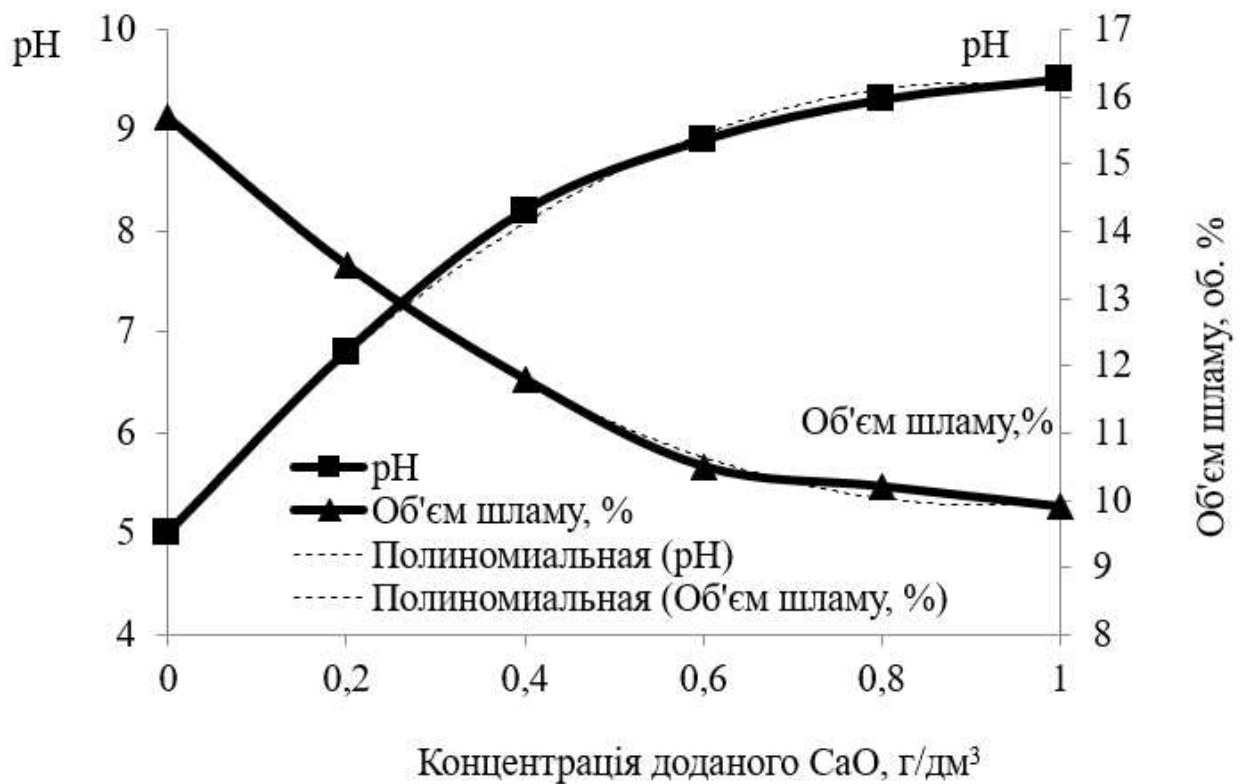


Рис. 3.11 Вплив концентрації доданої лужної добавки CaO на pH стічної води та об'єм шламу, що утворився після 1 години відстоювання

Як видно з представлених результатів, зі збільшенням концентрації кальцію оксиду зменшується об'єм утвореного в результаті електрокоагуляції шламу. Отже, використання порошкоподібного кальцію оксиду в порівнянні з розчином натрію гідроксиду дозволяє не тільки підвищити ступінь очистки стічної води, а й покращити фізико-хімічні властивості утвореного шламу. Це, очевидно, пов'язано не тільки з природою лугу, а й з агрегатним станом добавки, тобто з тим, що тверді кристалічні частинки кальцій оксиду, адсорбуючись на аморфних частинках коагулянту, зумовлюють підвищену здатність шламу до седиментації та ущільнення.

Апроксимація отриманих результатів експериментів (рис. 3.11) дозволила встановити математичні закономірності зміни pH та об'єму шламу ($V_{\text{шламу}}$) в

залежності від концентрації доданого кальцію оксиду (x). Ці закономірності мають поліноміальний характер:

$$pH = -5,4 \cdot x^2 + 9,7 \cdot x + 5; \quad (3.17)$$

$$V_{\text{шламу}} = 6,7 \cdot x^2 - 12,5 \cdot x + 15,7. \quad (3.18)$$

Величина достовірності апроксимації дорівнює $R^2_1 = 0,9976$ та $R^2_2 = 0,998$ відповідно до рівнянь (3.17) і (3.18).

Отже, проведені експериментальні дослідження ефективності використання лугів різної хімічної природи та агрегатного стану в процесі електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів. Наведена порівняльна характеристика застосування натрію гідроксиду (у вигляді водного розчину) та кальцію оксиду (у вигляді порошку).

Представлені результати показують, що використання кальцію оксиду є більш ефективним. При додаванні у стічну воду кальцію оксиду після електрокоагуляції до $pH = 9,0-9,5$ дозволяє підвищити ступінь очистки за всіма показниками та зменшити концентрацію ЕРР майже до нуля. Встановлено, що додавання кальцію оксиду після проведення електрокоагуляції є більш ефективним та дозволить зменшити густину електричного струму з 50 А/м^2 до 30 А/м^2 (на 40%). При цьому ступінь очистки стічної води від ЕРР залишається достатньо високим (98-99%). Це забезпечує економію електроенергії та позитивно вплине на еколого-економічну оцінку технології.

Встановлено, що для електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів оптимальними є наступні технологічні параметри: густина електричного струму $30-50 \text{ А/м}^2$; тривалість електрокоагуляції 5-7 хвилин; концентрація лужної добавки CaO $0,5 \text{ г/дм}^3$; pH води після підлужування кальцій оксидом $9,0-9,5$.

Встановлені закономірності впливу концентрації доданого CaO на pH стічної води та об'єм утвореного шламу після електрокоагуляції. Визначені

математичні вирази цих залежностей, які мають поліноміальний характер. Доведено, що використання порошкоподібного кальцію оксиду в порівнянні із застосуванням розчину натрію гідроксиду дозволяє не тільки підвищити ступінь очистки стічної води, а й покращити фізико-хімічні властивості утвореного шламу. Це пов'язано не тільки з природою лужної добавки, а й з тим, що тверді кристалічні частинки кальцій оксиду, адсорбуючись на аморфних частинках коагулянту, зумовлюють підвищену здатність шламу до седиментації та ущільнення.

3.5 Створення математичної моделі вибору раціональних параметрів забезпечення ефективного процесу видалення шламу

Однією з важливих і невід'ємних ланок будь якої схеми очистки є освітлення, тобто, процес видалення шламу, що утворився внаслідок коагуляції забруднювачів. Для освітлення очищених стічних вод, як правило, застосовується три способи: гідростатичне відстоювання, напірна флоатація та центрифугування.

3.5.1 Дослідження процесів освітлення очищених стічних вод після електрокоагуляції

Найбільш простим і доступним способом відділення очищеної води і завислих речовин (шламу) є процес гідростатичного відстоювання. Попередні дослідження свідчать, що шлам, який утворюється внаслідок електрокоагуляції стічних вод молокозаводів осідає доволі ефективно. Але швидкість цього процесу, фізико-хімічні та технологічні властивості утвореного шламу суттєво залежать від багатьох факторів. Тому було проведено дослідження кінетики відстоювання очищених стічних вод після електрокоагуляції та на основі отриманих результатів здійснено математичне моделювання процесу осадження

шламу, що дозволило визначити раціональні параметри, за яких реалізується найбільш ефективно видалення шламу з очищеної води.

При вивченні кінетики відстоювання стічних вод після електрокоагуляції було встановлено, що хоча основна маса шламу осідає протягом 30-40 хвилин, тривалість відстоювання для осідання дрібнодисперсної фази повинна бути не менше 2 годин. Тому для прискорення процесу утворення пластівців та більш повного і швидкого видалення дрібнодисперсної фази в очищені стічні води додавали флокулянт поліакриламід (ПАА) з концентраціями 3, 5 та 10 мг/дм³. Отримані результати представлені на рис. 3.12.

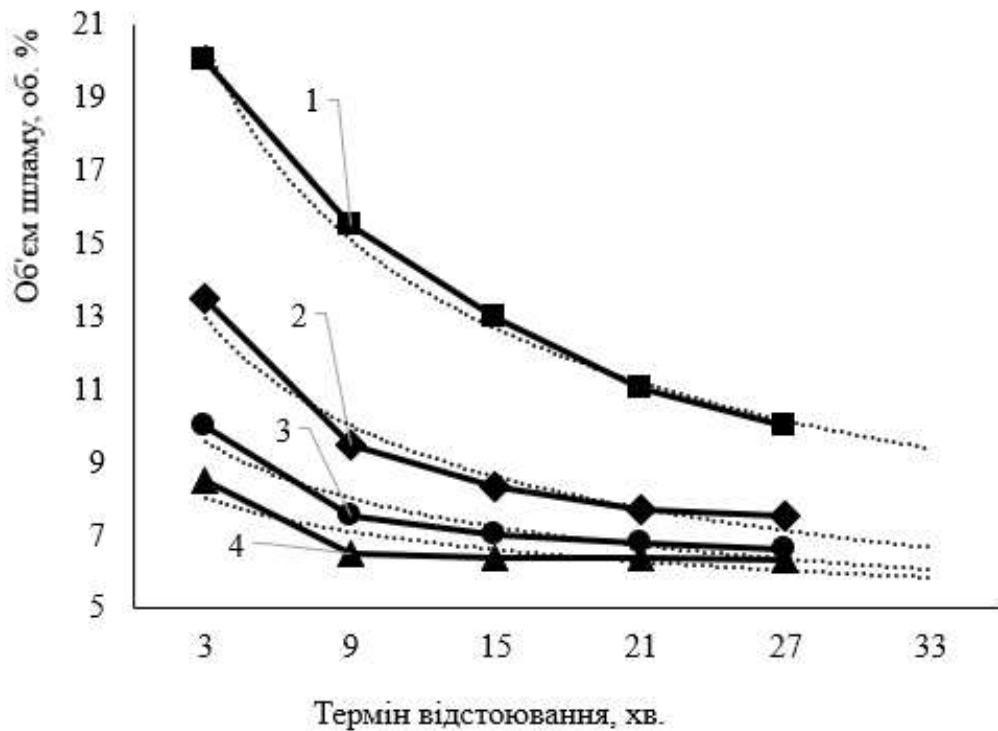


Рис. 3.12 Кінетика відстоювання стічних вод (1 – без додавання ПАА; 2 – 3 мг/дм³; 3 – 5 мг/дм³; 4 – 10 мг/дм³), очищених електрокоагуляцією з наступними параметрами: густина електричного струму 50 А/м², тривалість електрокоагуляції – 5 хвилин, концентрація СаО – 0,5 г/дм³

Як видно з даних на рис. 3.12, при додаванні ПАА тривалість відстоювання зменшилась до 9-12 хвилин. Концентрація завислих речовин у відстояній воді протягом 30 хвилин не перевищувало 30 мг/дм³.

Також було встановлено, що збільшення тривалості електрокоагуляції до 7 хвилин не впливає на кінетику відстоювання та об'єм утвореного шламу. При збільшенні тривалості електрокоагуляції до 10 хвилин, об'єм шламу збільшується приблизно на 1 %.

Встановлена математична залежність тривалості відстоювання шламу від концентрації ПАА, яка має ступеневий характер і представлена на рис. 3.13. Спираючись на отримані результати можна стверджувати, що раціональна концентрація доданого флокулянту ПАА становить близько 5 мг/дм³.

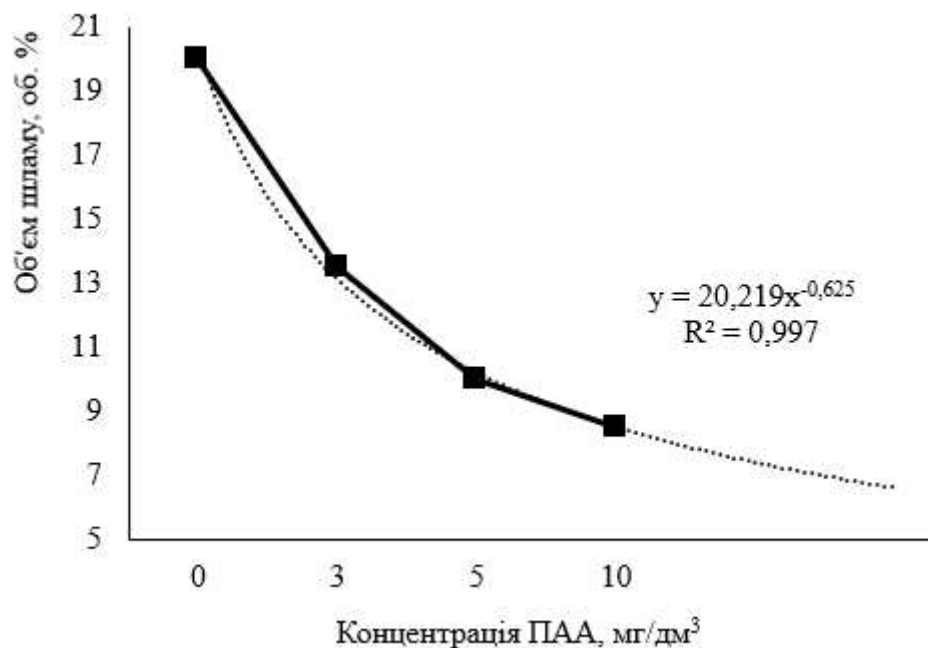


Рис. 3.13 Залежність тривалості відстоювання від концентрації ПАА

Далі були проведені дослідження впливу концентрації СаО та тривалості електрокоагуляції на кінетику відстоювання та об'єм утвореного шламу. Результати представлені на рис. 3.14. Результати на рис. 3.14 свідчать, що збільшення концентрації лугу СаО з 5 мг/дм³ до 1 г/дм³ змінюється характер кінетики відстоювання очищених стічних вод та збільшується об'єм утвореного шламу до 10 %. При цьому тривалість процесу електрокоагуляції не впливає на об'єм утвореного шламу.

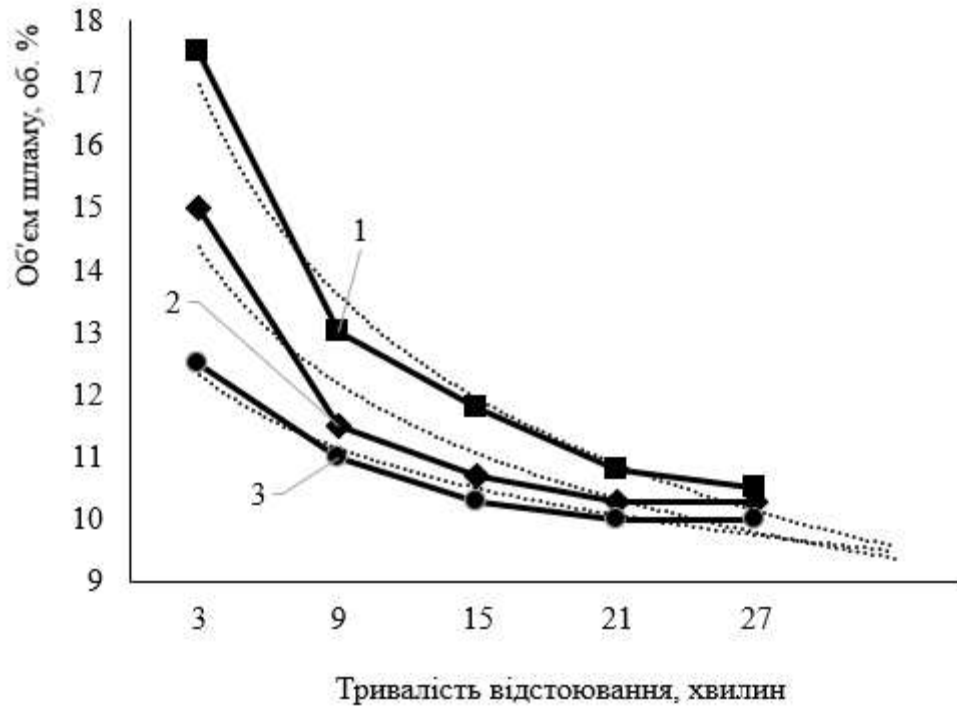


Рис. 3.14 Кінетика відстоювання стічних вод, очищених електрокоагуляцією з наступними параметрами: густина електричного струму 50 A/m^2 , тривалість електрокоагуляції (1 – 5 хвилин; 2 – 7 хвилин; 3 – 10 хвилин), концентрація $\text{CaO} - 0,5 \text{ г/дм}^3$, концентрація ПАА – 5 мг/дм^3

Встановлено, що використання напірної флотації є неефективним, адже, після електрофлотації очищеної води концентрація ЕРР в освітленій воді є більшою в 6-10 разів, ніж після гідростатичного відстоювання. Крім того, електрофлотація не дозволяє видаляти дрібнодисперсну завесь.

Оскільки шлам, який осідає при гідростатичному відстоюванні є достатньо гідрофільним та нещільним, додатково можна використати після відстоювання процес центрифугування. Результати експериментального дослідження свідчать, що тривалість центрифугування відстояної стічної води, за якої задовільно зневоднюється шлам, складає 5 хвилин при факторі розділення 1200. Фугат (освітлена вода) містить $15\text{-}20 \text{ мг/дм}^3$ завислих речовин та близько 20 мг/дм^3 ЕРР. Використання більш високого фактору розділення не доцільно, оскільки потребує високих витрат електрики.

3.5.2 Математичне моделювання осадження шламу в очищених стічних водах

Враховуючи, що швидкість взаємодії хімічних речовин пропорційна концентрації речовин, що реагують, модель осадження матиме вигляд:

$$\frac{dy}{dt} = -(c_1x_1 + c_2x_2 + c_3)y; \quad (3.19)$$

$$\frac{dx_1}{dt} = -a_1x_1y; \quad (3.20)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = -a_2x_2y, \quad (3.21)$$

де y – об'єм шламу; x_1 – концентрація ПАА; x_2 – концентрація СаО; c_1 – коефіцієнт інтенсивності осадження шламу при додаванні ПАА; c_2 – коефіцієнт інтенсивності осадження шламу при додаванні СаО; c_3 – коефіцієнт осадження шламу при відсутності ПАА та СаО; a_1 – коефіцієнт інтенсивності використання ПАА в ході реакції осадження; a_2 – коефіцієнт інтенсивності використання СаО.

Рівняння (3.19) описує зменшення об'єму шламу; рівняння (3.20) – зменшення концентрації ПАА внаслідок осадження шламу; рівняння (3.21) – зменшення концентрації СаО внаслідок осадження шламу.

Для визначення невідомих коефіцієнтів c_1 , c_2 , c_3 , a_1 , a_2 необхідно скористатись результатами експериментальних досліджень.

Спочатку розглянуто осадження шламу без додавання ПАА і СаО. В цьому випадку система рівнянь (3.19)-(3.21) набуде вигляду:

$$\frac{dy}{dt} = -c_3y. \quad (3.22)$$

Розв'язуючи (3.22), було отримано:

$$y(t) = y_0 \exp(-c_3 t), \quad (3.23)$$

де y_0 – об'єм шламу в початковий момент часу. Значення коефіцієнта c_3 визначався за допомогою метода найменших квадратів:

$$\sum_{i=1}^n (y(t_i) - y_i)^2 \xrightarrow{c_3} \min, \quad (3.24)$$

де $y(t_i)$ – об'єм шламу, розрахований в момент часу t_i за формулою (3.23); y_i – експериментально отримані значення об'єму шламу. Після проведення розрахунків, було отримано:

$$c_3 = 0,033. \quad (3.25)$$

Далі було розглянуто осадження шламу за умов наявності лише ПАА. В цьому випадку система рівнянь (3.19)-(3.21) набуде вигляду:

$$\frac{dy}{dt} = -(c_1 x_1 + c_3) y; \quad (3.26)$$

$$\frac{dx_1}{dt} = -a_1 x_1 y, \quad (3.27)$$

де значення коефіцієнта c_3 визначається (3.25). Необхідно відзначити, що внаслідок нелінійного характеру система диференціальних рівнянь (3.26)-(3.27) не може бути розв'язана аналітично. Для чисельного розв'язання використовувалась явну схему Ейлера з початковою умовою:

$$y(0) = y_0, \quad x_1(0) = x_{1,0}. \quad (3.28)$$

Невідомі коефіцієнти c_1 , a_1 визначались методом найменших квадратів:

$$\sum_{i=1}^n (y(t_i) - y_i)^2 \xrightarrow{c_1, a_1} \min, \quad (3.29)$$

де $y(t_i)$ – об'єм шламу, розрахований в момент часу t_i шляхом чисельного розв'язання системи рівнянь (3.26)-(3.27); y_i – експериментально отримані значення. Розв'язуючи (3.29), було отримано:

$$c_1 = 0,166; a_1 = 0,112. \quad (3.30)$$

Далі було розглянуто осадження шламу лише за наявності СаО. Система рівнянь (3.19)-(3.21) перетворюється на систему:

$$\frac{dy}{dt} = -(c_2 x_2 + c_3) y; \quad (3.31)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = -a_2 x_2 y, \quad (3.32)$$

Невідомі коефіцієнти c_2 , a_2 визначались методом найменших квадратів:

$$\sum_{i=1}^n (y(t_i) - y_i)^2 \xrightarrow{c_2, a_2} \min, \quad (3.33)$$

де $y(t_i)$ – об'єм шламу, розрахований в момент часу t_i шляхом чисельного розв'язання системи рівнянь (3.31)-(3.32); y_i – експериментально отримані значення. Розв'язуючи (3.33), було отримано:

$$c_2 = 2,23; a_2 = 0,2. \quad (3.34)$$

Отже, процес осадження шламу описується системою нелінійних диференціальних рівнянь (3.19)-(3.21), коефіцієнти яких наведено в табл. 3.13.

Таблиця 1 – Коефіцієнти моделі осадження шламу

Коефіцієнт	Значення	Одиниця вимірювання
c_1	0,166	мг/(дм ³ ·хв)
c_2	2,23	г/(дм ³ ·хв)
c_3	0,033	1/хв.
a_1	0,112	мг/(дм ³ ·хв)
a_2	0,2	г/(дм ³ ·хв)

В якості прикладу на рис. 3.15 наведено залежність об'єму шламу у воді через 10 хв. відстоювання в залежності від концентрацій ПАА і СаО.

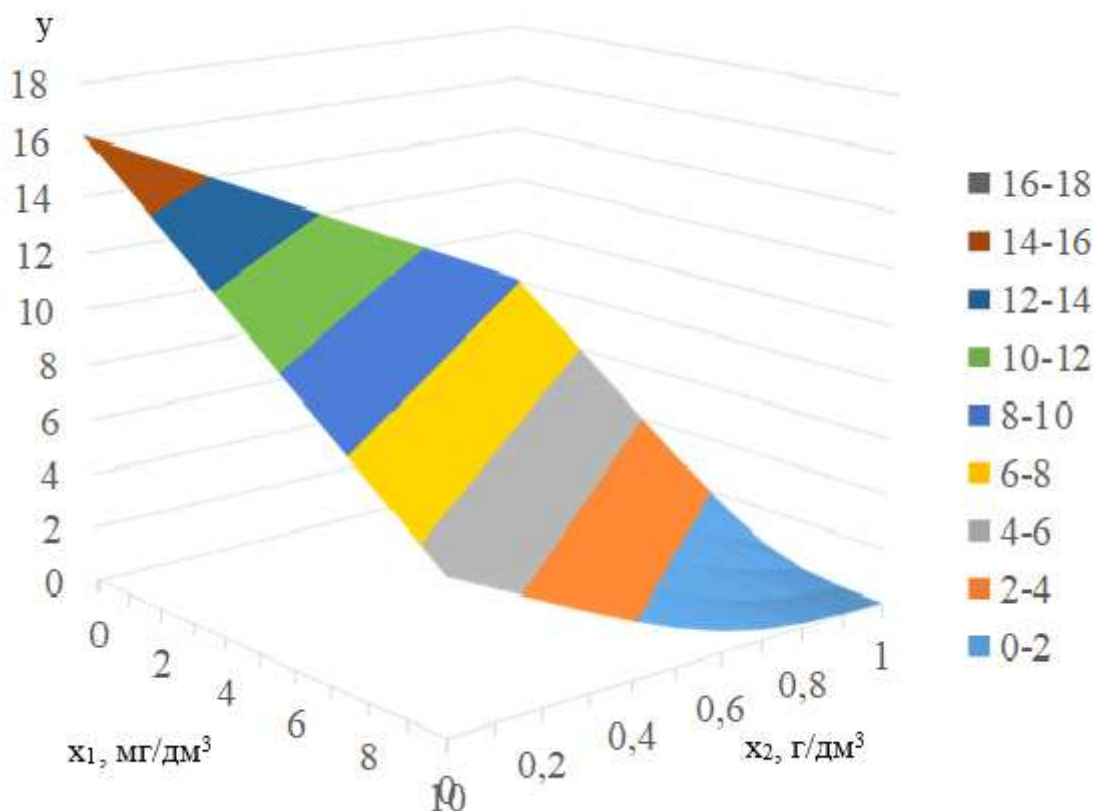


Рис. 3.15. Залежність об'єму шламу через 10 хвилин відстоювання від концентрацій ПАА і СаО

На рис. 3.16 показано лінії рівня для залежності $y(x_1, x_2)$ – вздовж кожної такої лінії об'єм шламу є сталою величиною.

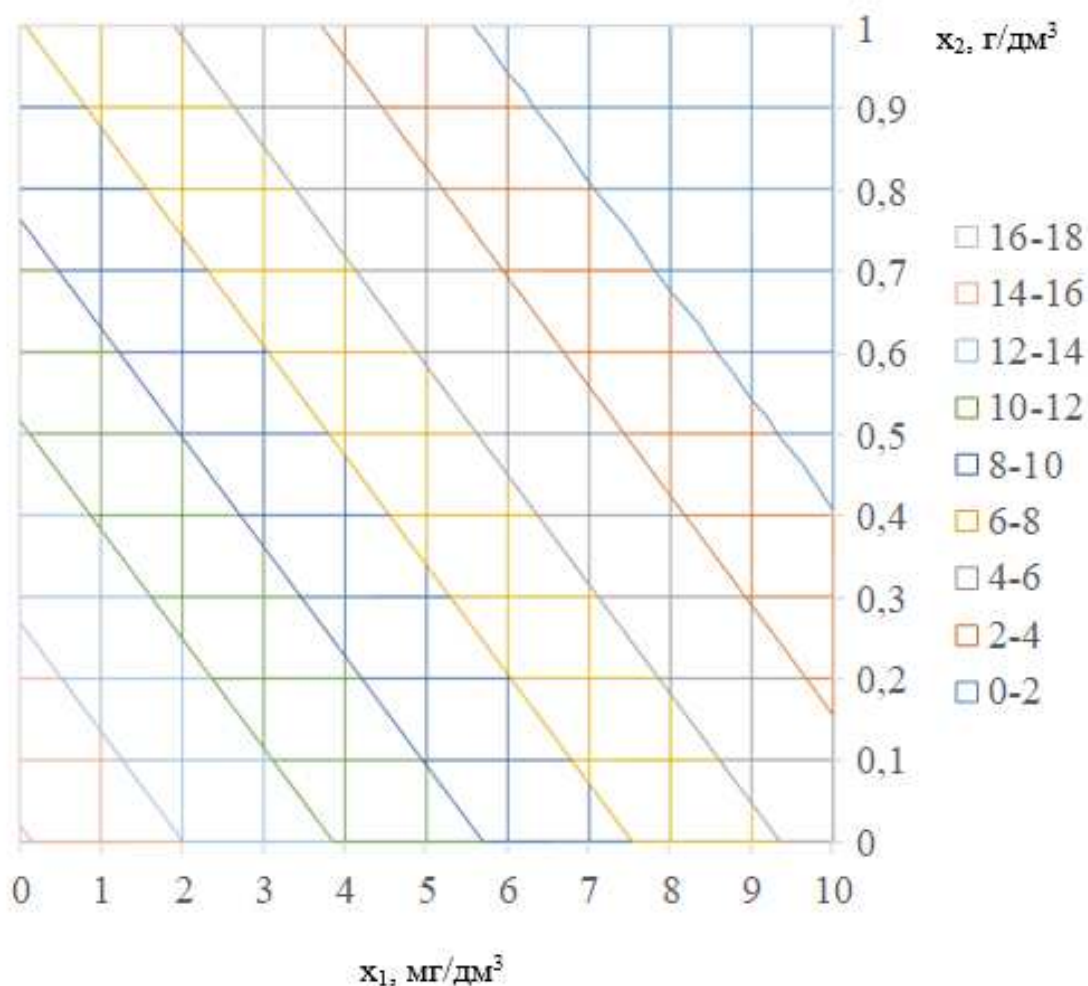


Рис. 3.16. Лінії рівня залежності об'єму шламу через 10 хвилин відстоювання від концентрацій ПАА і CaO

На рис. 3.17 і 3.18 наведено залежність об'єму шламу у воді від концентрацій ПАА і CaO через 20 хвилин відстоювання, а на рис. 3.19 і 3.20 – через 30 хвилин відстоювання.

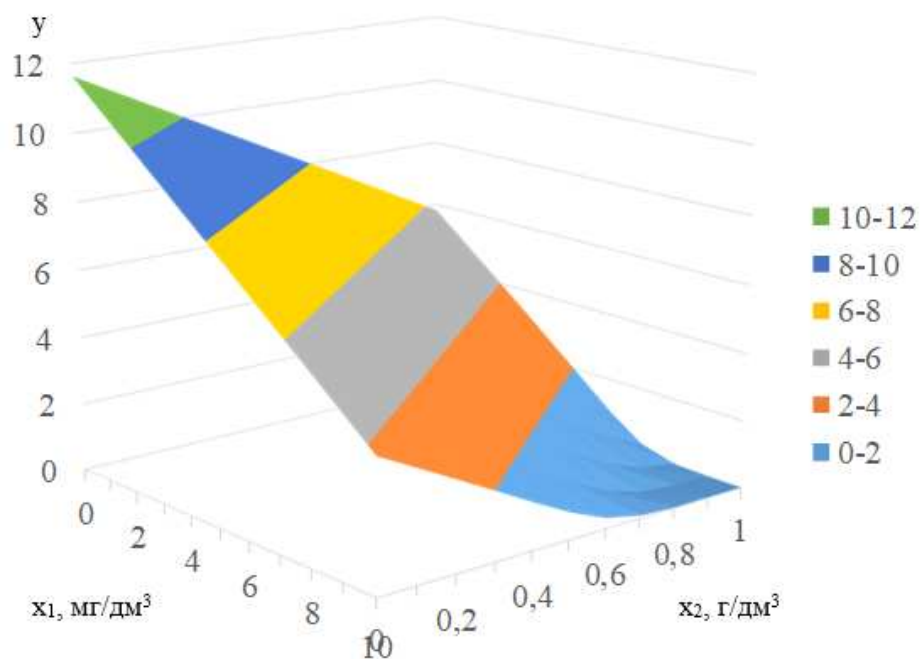


Рис. 3.17. Залежність об'єму шламу через 20 хвилин відстоювання від концентрацій ПАА і СаО

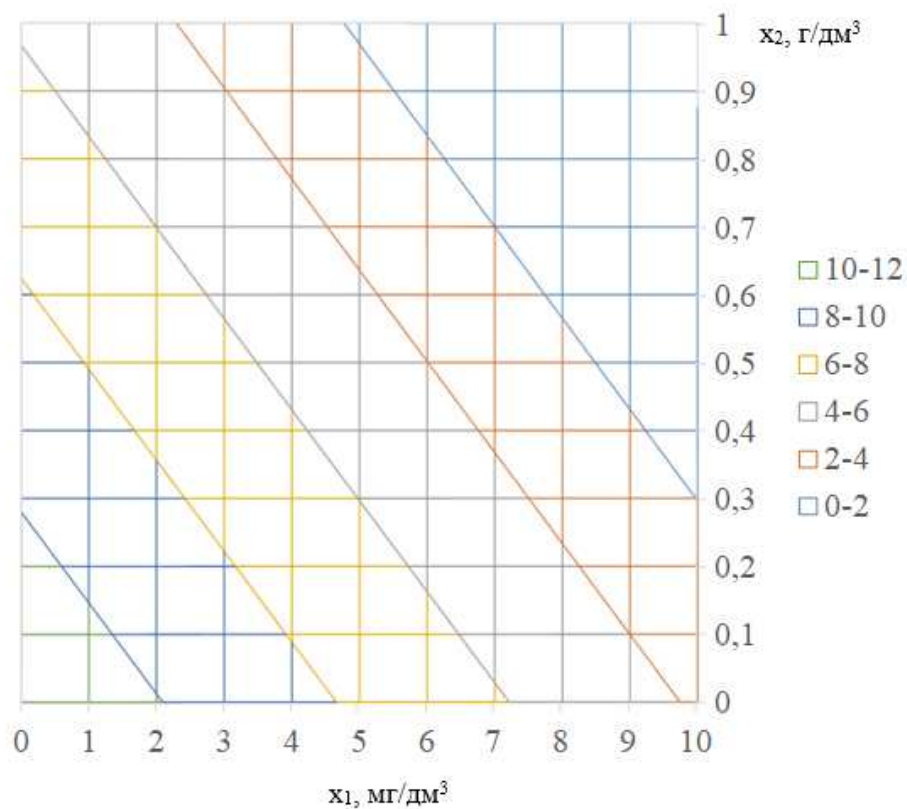


Рис. 3.18. Лінії рівня залежності об'єму шламу через 20 хвилин відстоювання від концентрацій ПАА і СаО

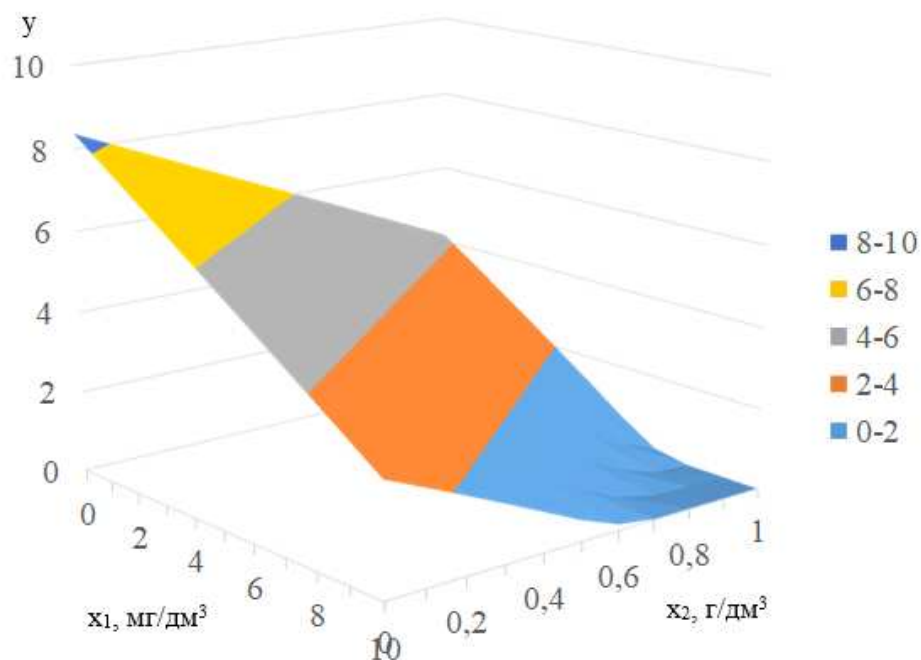


Рис. 3.19. Залежність об'єму шламу через 30 хвилин відстоювання від концентрацій ПАА і СаО

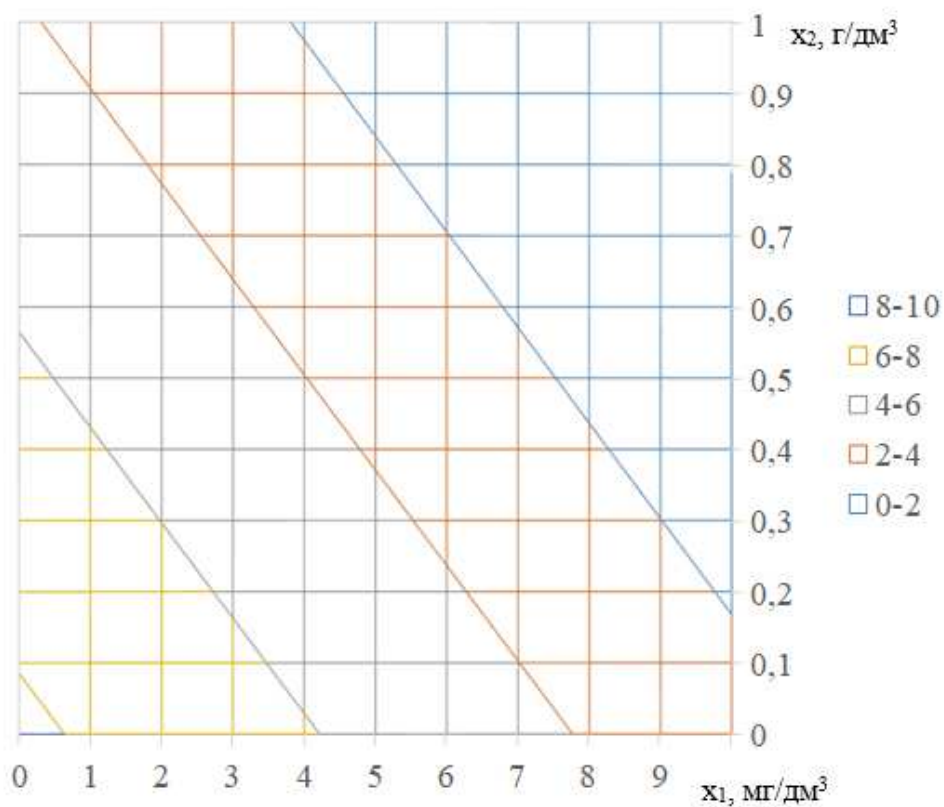


Рис. 3.20. Лінії рівня залежності об'єму шламу через 30 хвилин відстоювання від концентрацій ПАА і СаО

Створену математичну модель використано для раціонального вибору концентрацій ПАА і СаО, які забезпечують осадження шламу до певного об'єму протягом заданого часу. В якості критерія оптимізації було розглянуто мінімум вартості реагентів:

$$p_1x_1 + p_2x_2 \rightarrow \min,$$

$$y(x_1, x_2) \leq y_0,$$

де p_1 – ціна ПАА за 1 мг; p_2 – ціна СаО за 1 г; y_0 – припустимий об'єм шламу у воді після відстоювання.

Аналіз залежностей, наведених на рис. (3.16), (3.18), (3.20), показує, що лінії рівня функції $y(x_1, x_2)$ є прямими. Це означає, що рішенням наведеної задачі мінімізації буде вибір лише одного реагенту: або ПАА, або СаО.

В якості прикладу розглянуто вимогу знизити об'єм шламу до рівня 4 % протягом 30 хвилин відстоювання. Цього можна досягти, додавши 7,8 мг/дм³ ПАА, або 1,05 г/дм³ СаО (рис. 3.20). При поточних цінах на реагенти (ПАА – 120 грн/кг; СаО – 19 грн/кг) освітлення буде коштувати $9,36 \cdot 10^{-4}$ грн/дм³ при використанні ПАА і $1,995 \cdot 10^{-2}$ грн/дм³ при використанні СаО. Отже, економічно вигідним для освітлення є використання ПАА.

Отже, в ході дослідження побудовано модель осадження шламу, яка є системою із трьох нелінійних диференціальних рівнянь зі сталими коефіцієнтами. Застосування методу найменших квадратів дозволило визначити коефіцієнти рівнянь на основі експериментальних даних. Модель описує кінетику процесу осадження шламу в залежності від концентрації доданих реагентів.

Показано, що лінії рівня об'єму шламу, як функції від кількості доданих реагентів, є прямими. Це означає, що рішенням задачі про вибір реагентів з мінімальною загальною вартістю, що забезпечують досягнення об'єму шламу не більше певного рівня, є вибір лише одного реагенту. Показано, що при поточних цінах на СаО і ПАА, економічно вигідним для освітлення є використання ПАА.

Висновки до розділу III

1. Досліджені умови та закономірності утворення, режими скиду і формування стічних вод молокопереробного підприємства. Встановлено, що процес формування загального стоку відбувається у складних виробничих умовах, що включають раптові викиди сильно забруднених стоків з високою концентрацією основних забруднювачів, нестабільний об'єм вод, які утворюються в різних технологічних процесах, залежність об'єму і складу вод від сезону, виробничої зміни і часу доби тощо.

2. Експериментально досліджено хімічний склад стічних вод за основними показниками, які регламентуються при викиді стоків у систему водовідведення та на споруди біологічної очистки. Визначено, що хімічний склад загального стоку молокопереробного підприємства не відповідає вимогам і, відповідно, стічні води можна кваліфікувати як екологічно небезпечні. Норми суттєво перевищені по наступним показникам: ХСК – у 4–24 рази; концентрація ЕРР – у 8–26 разів; концентрація ортофосфат-іонів – у 10–15 разів; концентрація ЗР – у 4–10 разів. Показник реакції середовища рН стічних вод є кислим, в той час по нормам має бути нейтральним або слабко лужним. Порівняльна характеристика окремих виробництв свідчить про те, що найбільш забруднені стічні води утворюються в процесі виробництва масла (цех масла) і сиру (цех сиру). Меншими концентраціями забруднювачів характеризуються стічні води з відділення приймання сировини та цеху плавлених сирів.

3. В результаті дослідження процесів реагентних (хімічних) методів очистки, встановлені хіміко-технологічні та колоїдно-хімічні закономірності, а також умови гідролізу солей металів FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і FeCl_3 у стічних водах молокозаводів, за яких забезпечується достатньо високий ступінь очистки за ЕРР (85-87 %). Встановлені відмінності процесів, що відбуваються у стічних водах під час гідролізу солей металів та утворення коагулянтів. Показаний взаємозв'язок між ефектом очистки, рН середовища, хімічною природою, механізмом гідролізу і концентрацією солей металів.

4. Встановлено, що при очистці стічних вод молокозаводів від ЕРР реагентним (хімічним) методом найбільш ефективним є додавання FeCl_3 в концентрації 150-200 мг/дм³ при рН середовища 9,5-10. При цьому утворюється найменша кількість шламу. Показано, що для підвищення ступеня очистки та зменшення об'єму шламу, лужну добавку необхідно додавати в стічні води після процесу електрокоагуляції. Проте, необхідно зазначити, що додавання солей металів має і негативні аспекти, а саме, вторинне забруднення стічних вод аніонами солей – хлорид- або сульфат-іонами.

5. Показано, що використання методу реагентно-електрофлотаційної очистки стічних вод молокозаводів для видалення ЕРР та завислих речовин забезпечує необхідний ступінь очистки в області вивчених технологічних параметрів. Встановлено, що зниження концентрації ЕРР до 40 мг/дм³ (при гранично допустимій концентрації для стічних вод молокозаводів 50 мг/дм³) можливо тільки при високій тривалості електрофлотаційної обробки (20-30 хвилин), густини електричного струму (0,05 А/см²) і електричної напруги (26 В), що призводить до високих витрат електроенергії. Ще одним недоліком є утворення великої кількості флотошламу, який потребує спеціальної обробки та зневоднення, що збільшує експлуатаційні витрати.

6. Встановлено, що комбінація реагентних (хімічних) методів очистки з електрофлотаційною обробкою не дозволяє отримати очищену стічну воду з достатнім ступенем очистки (за ЕРР цей показник не перевищує 88%). Тому застосування цієї комбінації методів можливо тільки для стічних вод, в яких вміст ЕРР не перевищує 400 мг/дм³. При вмісті ЕРР > 400 мг/дм³ у стічних водах такий метод не забезпечуватиме максимально допустимого вмісту ЕРР в очищеній воді 50 мг/дм³.

7. Встановлено, що у випадку використання сталевих електродів процес електрокоагуляції стічних вод молокозаводів протікає в несприятливих технологічних умовах: дисперсна фаза щільно налипає на електроди, відповідно, швидко зменшується корисна площа електродів, яка здатна регенерувати коагулянти – іони феруму тощо. Внаслідок цього з'являється необхідність

очищення електродів кожного разу після проведення процесу електрокоагуляції. Шлам, що утворюється, має незадовільні технологічні і фізико-хімічні характеристики та структуру: погано ущільнюється, дуже обводнений, пухкий, тяжко зневоднюється і відділяється від освітленої частини стічних вод. Освітлена вода досить каламутна, не прозора, погано фільтрується через паперовий фільтр. У випадку алюмінієвих електродів оброблена вода та шлам мають суттєво кращі характеристики: шлам щільний, швидко осаджується та достатньо легко відділяється від освітленої частини стічних вод.

8. Проведені дослідження хіміко-технологічних та колоїдно-хімічних закономірностей електрохімічного одержання коагулянтів на основі алюмінію для електрокоагуляційного очищення стічних вод молокопереробних підприємств. Встановлено, що ефективність електрохімічного утворення та хімічна природа коагулянтів (гідроксидів металів, комплексних іонів) безпосередньо залежить від умов проведення процесу: рН середовища і хімічного складу стічних вод, густини електричного струму, тривалості проведення процесу електрокоагуляції. Вплив рН середовища та тривалості процесу електрокоагуляції досліджено у двох випадках реалізації технологічного процесу: при додаванні лужної добавки до і після проведення електрокоагуляційної очистки. У випадку реалізації першого випадку можна зробити наступні висновки. При електрокоагуляції кислих та слабо кислих стічних вод ($4 < \text{pH} < 6$), тобто вод без лужної добавки, головним чином утворюється колоїдний розчин малорозчинних частинок молекулярної будови $\text{Al}(\text{OH})_3$, які здійснюють основну коагулюючу дію. При цьому більшою мірою реалізується адсорбційний механізм коагуляції та очистки стічної води. При електрокоагуляції нейтральних та слабо лужних стічних вод ($9 > \text{pH} > 6$) в якості коагулянтів виступають заряджені мономерні та полімерні комплексні іони алюмінію. Наявність електричного заряду забезпечує більш високий ступінь очистки стічних вод, оскільки при цьому реалізується змішаний механізм коагуляції: поряд з адсорбційною можлива електростатична коагулююча дія.

9. Встановлено, що додавання лужної добавки після процесу електрокоагуляції є більш ефективним та дозволяє скоротити тривалість процесу обробки, оскільки при цьому ступінь очистки стічної води від ЕРР залишається достатньо високим (98-99%), що дозволяє підвищити екологічну безпеку процесу очищення.

10. Проведені експериментальні дослідження ефективності використання лугів різної хімічної природи та агрегатного стану в процесі електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів. Наведена порівняльна характеристика застосування натрію гідроксиду (у вигляді водного розчину) та кальцію оксиду (у вигляді порошку). Представлені результати показують, що використання кальцію оксиду є більш ефективним. При додаванні у стічну воду кальцію оксиду після електрокоагуляції до $\text{pH} = 9,0-9,5$ дозволяє підвищити ступінь очистки за всіма показниками та зменшити концентрацію ЕРР майже до нуля. Встановлено, що додавання кальцію оксиду після проведення електрокоагуляції є більш ефективним та дозволяє зменшити густину електричного струму з 50 А/м^2 до 30 А/м^2 (на 40%). При цьому ступінь очистки стічної води від ЕРР залишається достатньо високим (98-99%). Це забезпечує економію електроенергії та підвищує еколого-економічну оцінку технології.

11. Встановлено, що для електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів раціональними є наступні технологічні параметри, які дозволяють підвищити екологічну безпеку технології: густина електричного струму $30-50 \text{ А/м}^2$; тривалість електрокоагуляції 5-7 хвилин; концентрація лужної добавки $\text{CaO } 0,5 \text{ г/дм}^3$; pH води після підлужування кальцій оксидом 9,0-9,5.

12. Встановлені закономірності впливу концентрації доданого CaO на pH стічної води та об'єм утвореного шламу після електрокоагуляції. Визначені математичні вирази цих залежностей, які мають поліноміальний характер. Доведено, що використання порошкоподібного кальцію оксиду в порівнянні із застосуванням розчину натрію гідроксиду дозволяє не тільки підвищити ступінь очистки стічної води, а й покращити фізико-хімічні властивості утвореного

шламу. Це пов'язано не тільки з природою лужної добавки, а й з тим, що тверді кристалічні частинки кальцій оксиду, адсорбуючись на аморфних частинках коагулянту, зумовлюють підвищену здатність шламу до седиментації та ущільнення.

13. Проведені дослідження процесів освітлення очищених електрокоагуляцією стічних вод трьома способами: гідростатичним відстоюванням та додатково, напірною флотацією або центрифугуванням. Проведено дослідження кінетики відстоювання очищених стічних вод після електрокоагуляції та встановлені закономірності утворення і осадження шламу в залежності від концентрації добавок, що дозволяють прискорити процес ущільнення та покращити фізико-хімічні властивості шламу – кальцію оксиду (СаО) та флокулянту поліакриламід (ПАА).

14. Встановлено, що використання напірної флотації є неефективним, адже, концентрація ЕРР в освітленій воді є більшою в 6-10 разів, ніж після гідростатичного відстоювання. Крім того, напірна флотація не дозволяє видаляти дрібнодисперсну завись. Результати експериментального дослідження свідчать, що тривалість центрифугування відстоюної стічної води, за якої задовільно зневоднюється шлам, складає 5 хвилин при факторі розділення 1200. Фугат (освітлена вода) містить 15-20 мг/дм³ завислих речовин та близько 20 мг/дм³ ЕРР.

15. Побудовано математичну модель осадження шламу, яка є системою із трьох нелінійних диференціальних рівнянь зі сталими коефіцієнтами. Застосування методу найменших квадратів дозволило визначити коефіцієнти рівнянь на основі експериментальних даних. Модель описує кінетику процесу осадження шламу в залежності від концентрації доданих реагентів. Показано, що лінії рівня об'єму шламу, як функції від кількості доданих реагентів, є прямими. Це означає, що рішенням задачі про вибір реагентів з мінімальною загальною вартістю, що забезпечують досягнення об'єму шламу не більше певного рівня, є вибір лише одного реагенту. Показано, що при поточних цінах на СаО і ПАА, економічно вигідним для освітлення є використання ПАА.

РОЗДІЛ IV

РЕКОМЕНДАЦІЇ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ТА ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРОБНОГО ПІДПРИЄМСТВА

В ході досліджень було встановлено, що на більшості молокопереробних підприємств України існують проблеми з скидом виробничих стічних вод на споруди біологічної очистки, у системи централізованого водовідведення і тим більше в поверхневі водойми. Це пов'язано з тим, що на цих підприємствах здебільшого утворюються висококонцентровані стічні води, що містять небезпечні забруднювачі (жири, білки, завислі речовини тощо), які важко видалити до дозволених нормами концентрацій. Здебільшого в умовах виробництва використовується очистка, яка включає послідовно механічний та хімічний методи, ефективність якої, як показує практика, є недостатньою.

При проведенні досліджень було встановлено, що загальний стік, який формується з найбільш забруднених стічних вод, може бути ефективно очищений від ЕРР, завислих та інших розчинних речовин з використанням електрокоагуляційної обробки з алюмінієвим анодом, подальшим підлужуванням кальцій оксидом або гідроксидом, додаванням флокулянту ПАА та освітленням очищених вод. В результаті досліджень були встановлені хіміко-технологічні та колоїдно-хімічні закономірності, які дозволяють підвищити ефективність та екологічну безпеку технології очищення стічних вод молокопереробних підприємств.

У розділі наведені технологічна схема, технологічний режим, характеристика матеріальних потоків, еколого-економічна ефективність запропонованої електрокоагуляційної технології очистки та надані рекомендації для ефективного впровадження у виробництво запропонованих технологічних рішень.

Матеріали розділу викладено в роботах автора [9, 34, 52-61].

4.1 Технологія електрокоагуляційної очистки стічних вод

З метою очистки стічних вод молокозаводів до встановлених нормами концентрацій забруднювачів, які б дозволили скидання на споруди біологічної очистки, в системи централізованого водовідведення або в поверхневі водойми, пропонується удосконалення існуючих технологічних схем очистки. При цьому виключається застосування хімічних реагентів (коагулянтів) і, відповідно, вторинне забруднення вод, а також надає можливість використовувати отриманий після очистки шлам для добрив або як кормову добавку для худоби.

Рекомендується удосконалена схема очистки, яка включає послідовно механічний та електрохімічний (електрокоагуляцію) методи. Найбільш забруднений загальний стік після збору перед безпосередньою очисткою рекомендується відстоювати та видаляти грубодисперсну фазу у вигляді спливаючої частини та осаду. До цієї фази входять грубі завислі речовини, сирне зерно, спливаючі краплі жиру тощо. Дрібнодисперсна завесь, емульсовані жири і інші органічні речовини, які не видаляються механічним способом підлягають електрокоагуляційній обробці з алюмінієвим анодом, подальшим підлужуванням кальцій оксидом, додаванням флокулянту ПАА та освітленням після відстоювання. Зневоднення отриманого шламу здійснюється за допомогою центрифугування.

Рекомендована технологічна схема очистки стічних вод молокопереробного підприємства наведена на рис. 4.1.

Рекомендована технологічна схема очисних споруд на рис. 5.1.

Стічні води з усіх ділянок виробництва самопливом потрапляють до усереднювача 1. Спливаючі на поверхню рідини забруднення – сирне зерно, частинки жиру та коагульованих білків – збираються в збірник 2. Потім стічні води насосом 3 подаються на сито 4 і механічний фільтр 5 для видалення грубодисперсних домішок.



Рис. 4.1 Технологічна схема електрокоагуляційної очистки стічних вод

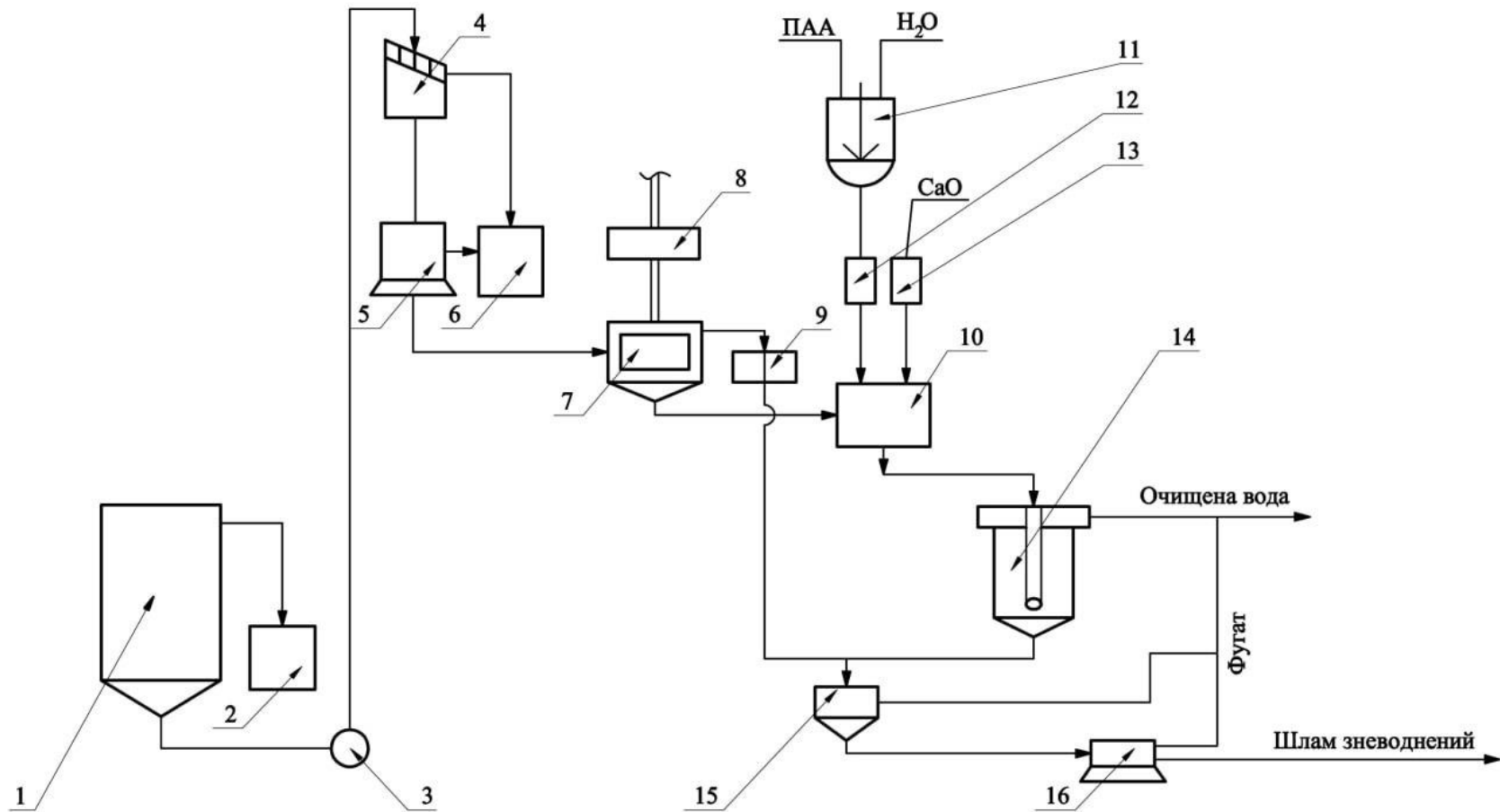


Рис. 4.2 Технологічна схема очисних споруд: 1 – змішувач - усереднювач стічних вод; 2,6 – збірники; 3 – насос; 4 – сито; 5 – механічний фільтр; 7 – електрокоагулятор; 8 – випрямляч; 9 – піноприймач; 10 – проміжна (реагентна) ємність; 11 – ємність для розчину ПАА; 12, 13 – дозатори; 14 – відстійник; 15 – шламозбірник; 16 – центрифуга.

Затримані на ситі та фільтрі білково-жирові забруднення скидаються у збірник 6, а стічні води спрямовуються в електрокоагулятор 7 з алюмінієвими електродами. Обробка стічних вод здійснюється постійним током, джерелом якого є випрямляч 8. Піна, що утворюється в електрокоагуляторі, відводиться в піноприймач 9.

Стічна вода з електрокоагулятора скидається в проміжну ємність 10, куди також потрапляє 0,1% розчин флокулянта поліакриламід (ПАА), який зберігається в ємності 11, та кальцій оксид (вапно) або гідроксид (гашене вапно). Дозування розчину ПАА відбувається за допомогою вагового дозатора 13.

Після змішування стічних вод з кальцій оксидом (гідроксидом) та ПАА суміш подається у вертикальний відстійник 14. Освітлена вода спрямовується на споруди біологічної очистки, а осад з відстійника 14 і флотоконденсат з піноприймача 9 відводяться в шламозбірник 15 та подаються на центрифугу 16 для зневоднення. Фугат спрямовується на біологічну очистку, а зневоднений шлам – в отвал. Білково-жировий концентрат, який збирається в збірниках 2 і 6 обробляється гострим паром та утилізується.

4.1.1 Характеристика матеріальних потоків

Стічна вода – непрозора брудно-сірого або молочного кольору рідина, яка містить емульсовані жири, розчинні білки, неорганічні солі та інші сполуки. В якості механічних домішок органічної природи в воді присутні коагульовані білки, сирне зерно, частинки жиру. Температура 20-30 °С, рН – 3,9-6,5. Стічна вода нетоксична, негорюча, густина близько 1000 кг/м³.

Поліакриламід (ПАА) – гель технічний аміачний 8-10% - вий, жовтувата драгледоподібна маса. 0,1% - вий розчин ПАА – безколірний розчин, густина близько 1000 кг/м³.

Пінний продукт (піна), що утворюється в електрокоагуляторі самочинно гаситься та перетворюється в суспензію. Вміст твердої фази (алюмінію

гідроксид, жири, білки) – до 1 г/дм³. Суспензія має брудно-білий колір та густину близько 1020 кг/м³. Негорюча, нетоксична, до гасіння – вибухонебезпечна.

Білково-жировий концентрат, що відділяється при відстоюванні в усереднювачі, проходженні крізь сито та механічний фільтр, складається з сирного зерна, білкових речовин і жиру. Схильний до швидкого загнивання. Після обробки гострим паром може бути утилізований.

Осад – непрозора суспензія брудно-білого кольору. Містить алюмінію і кальцію гідроксиди, кальцію фосфат, білкові речовини, жири. Вміст твердої фази 5-8 г/дм³. Суспензія негорюча, нетоксична, густина близько 1000 кг/м³.

Електролізний газ – водень. Об'єм водню, що утворюється при електрокоагуляції 1 м³ стічної води, складає 33-66 дм³. Газ вибухонебезпечний.

Освітлена вода прозора, безколірна, без запаху. рН – 7,5-9,5. Нетоксична.

Фугат – безколірна рідина, що містить завислі речовини, переважно алюмінію гідроксиди, кількість яких коливається від тривалості центрифугування і фактору розділення. Негорюча, нетоксична. Вміст етеророзчинних речовин (ЕРР) 0-50 мг/дм³.

Шлам – суспензія брудно-білого кольору з вологістю 75-85%, містить переважно алюмінію гідроксиди, кальцію і алюмінію фосфати, кальцію алюмофосфати, білки, жири, інші забруднювачі. Нетоксичний, густина 1100-1200 кг/м³.

4.1.2 Технологічний режим очистки

Основними технологічними факторами, які впливають на процес електрокоагуляційної очистки наступні: рН стічних вод, хімічний склад стічних вод, матеріал електродів, густина електричного струму.

Для забезпечення ефективної очистки стічних вод рекомендується наступний технологічний режим, технологічні вимоги представлені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Технологічний режим електрокоагуляційної технології очистки

Збір та усереднення стічних вод, год	не менше 8
Тривалість відстоювання, год	близько 1
Температура стічних вод, які подаються на очистку, °С	20-30
Вид електричного струму	постійний
Матеріал електродів	алюміній
Відстань між електродами, мм	15-20
Густина електричного струму, А/м ²	30-50
Напруга на електродах, В	5,4-10
Вихід по току, % на аноді (по алюмінію) на катоді (по водню)	100 100
Тривалість електрокоагуляції, хв	5-7
Витрати вапна (кальцію оксид або гідроксид), кг/м ³	0,5-1
Витрати розчину ПАА 0,1%, дм ³ /м ³	5
Тривалість перемішування стічних вод з вапном, хв	не менше 10
Тривалість перемішування стічних вод з ПАА, хв.	5-10
Тривалість відстоювання стічних вод, год	близько 2
Тривалість центрифугування шламу при факторі розділення не менше 1200, хв	5-10

Витрати матеріалів та ресурсів на очистку 1 м³ стічних вод представлений в табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Витрати на очистку 1 м³ стічних вод

Вапна (кальцію оксиду або гідроксиду), кг	0,5-1
ПАА, 8-9% гелю технічного аміачного, г	55-65
Алюмінію, г	27-54
Електрики, кА·год	0,08-0,16
Електроенергії, кВт·год	0,43-1,6
Кількість водню, що виділяється, дм ³	33-66

4.2 Ефективність електрокоагуляційної технології очистки

Ефективність технології очистки визначається ступенем зниження концентрації особливо небезпечних забруднювачів, які містяться у досліджуваних стічних водах. Неочищені стічні води молокопереробних підприємств характеризуються особливою екологічною небезпекою у зв'язку з

тим, що є висококонцентрованими водами з високим вмістом жирів, білків, інших органічних речовин, завислих речовин, сполук нітрогену, фосфору тощо.

Таблиця 4.3 – Ефективність технологій очистки стічних вод молокозаводів

Показник	Значення показника в неочищених стічних водах	Значення показника в очищених стічних водах хімічним методом	Значення показника в очищених стічних водах методом електрокоагуляції	Значення показника, за якого допускається скид вод у системи централізованого водовідведення (ГДК) [5]
pH	4,0-6,5	7,6-9,6	7,5-9,5	6,5-9,0
Прозорість, см	0,6-1,5	9-14	більше 14	не нормується
ХСК, мгО/дм ³	2060-12000	1000-1800	800-1275	500
БПК ₅ , мгО/дм ³	1030-6000	1200-2000	550-840	350
Етеророзчинні речовини (ЕРР), мг/дм ³	390-1280	60-200	4-13	50
Сульфат-іони, мг/дм ³	147-160	147-160	125-160	400
Хлорид-іони, мг/дм ³	168-400	298-530	168-370	350
Фосфат-іони, мг/дм ³	100-145	-	1,5-1,8	не нормується
Іони амонію, мг/дм ³	6,0-11,5	-	4-11	не нормується
Загальний вміст нітрогену, мг/дм ³	73-150	-	23-75	50
Завислі речовини (ЗР), мг/дм ³	1200-2900	-	20-50	300
Сухий залишок (СЗ), мг/дм ³	1800-4200	-	1000-1300	не нормується
Прожарений залишок (ПЗ), мг/дм ³	840-1180	-	800-1100	не нормується
Іони феруму, мг/дм ³	-	70	-	0,3

Отже, зменшення концентрації вищезначених речовин входить в задачу щодо підвищення екологічної безпеки технології очистки. Рекомендована технологія з використанням електрокоагуляційної обробки дозволяє отримати води, які можуть спрямовуватись на споруди біологічної очистки, скидатись у системи централізованого водовідведення або навіть у поверхневі водойми. Ефективність запропонованої технології представлена в табл. 4.3. Для порівняння наведені показники стічних вод, очищених хімічним (реагентним) способом (з використанням FeCl_3).

4.3 Характеристика технологічного обладнання, контроль та автоматизація процесу очищення

Враховуючи проведені дослідження (розділ 3), обладнання очисних споруд повинно забезпечити очистку 85 м^3 за добу, тобто, $5,3 \text{ м}^3$ за годину. Основний режим роботи очисних споруд – періодичний (циклами), двозмінний.

В технологічну схему очисних споруд (рис. 4.2) входить наступне рекомендоване обладнання:

- *змішувач - усереднювач 1* призначений для збору та перемішування стічних вод з усіх ділянок виробництва протягом однієї зміни (8 годин) під час якої кожна годину відбувається скид, ва також можуть бути залпові скиди одночасно $10-20 \text{ м}^3/\text{год}$; стічні води поступають самопливом; в кінці зміни зібрані води відстоюються протягом 1 години, забруднення, що сплили (білково-жировий концентрат), рекомендується збирати механічним способом; для попередження процесів загнивання рекомендується використовувати аерацію стиснутим повітрям;
- *збірник білково-жирового концентрату 2* призначений для збору завислих забруднень, що сплили в усереднювачі об'ємом приблизно 1 м^3 ; встановлюється поблизу усереднювача; рекомендується підведення гарячої води для промивки та гострої пари для обробки концентрату (якщо запланована аерація);

- *насос фекальний 3* призначений для подачі стічних вод на сито та на споруди механічної очистки; рекомендована продуктивність насосу має забезпечити швидкість фільтрування $10 \text{ м}^3/\text{год}$ та подальше наповнення електролізерів протягом 5-10 хвилин;
- *сито 4 та механічний фільтр 5* призначені для видалення механічних домішок; необхідно передбачити періодичну промивку гарячою водою та видалення затриманих механічних домішок;
- *збірник білково-жирового концентрату 6* призначений для збору завислих забруднень, що відфільтровані на ситі та механічному фільтрі; об'єм збірника $0,5-1 \text{ м}^3$; рекомендується підведення гарячої води для промивки та гострої пари для обробки концентрату (якщо запланована аерація); концентрат збирається і разом з концентратом з збірника 2 утилізується;
- *електрокоагулятор 7* призначений для електрокоагуляційної обробки стічних вод; корпус електрокоагулятора прямокутний, виготовлений зі сталі, внутрішня поверхня якого облицьована кислотостійким матеріалом, який одночасно є діелектриком; електроди виготовлені з алюмінію товщиною 6-8 мм і висотою 0,6-0,8 м; міжелектродний простір – 15-20 мм; висота шару рідини над електродами – 200 мм; висота шару піни над рівнем рідини – 100-150 мм; стічну воду рекомендується подавати зверху над електродними секціями, воду після обробки та видалення піни разом з завислими речовинами і осадом рекомендується відводити через нижню частину електрокоагулятора; відстані між електродами, стінками та днищем електрокоагулятора повинні бути мінімальними для зменшення «мертвих зон»; патрубок для відведення обробленої води рекомендується розташувати внизу електрокоагулятора; для кращого перемішування стічних вод рекомендується підвести стиснуте повітря; для підвищення рівня води (при необхідності) та для промивки необхідне підведення гарячої води; необхідно наявність лотку для збору піни; з урахуванням витрат електрики та об'єму стічних вод (85 м^3) раціонально запланувати два електрокоагулятора з робочим об'ємом 2 м^3 та площею анодів 50 м^2 ;

розрахункові електричні параметри [74, 75]: 2 зміни роботи x 16 годин роботи x 60 : 37 хвилин циклу роботи (заповнення електрокоагулятора 10 хвилин + електрокоагуляційна обробка 7 хвилин + видалення піни 10 хвилин + відвід обробленої води 10 хвилин) = 52 циклів електрообробки; кількість електрики, що необхідно для очистки 85 м³ стічних вод при найбільших витратах: 160 А·год/м³ x 85 м³ = 13600 А·год; тривалість роботи 2-х електрокоагуляторів у дві зміни: 7 хвилин : 60 x 52 = 8,1 год; струмове навантаження на електрокоагулятор складає: 13600 : 8,1 = 1679 А; на два блоки електрокоагулятора рекомендується запланувати два випрямляча 8;

- *піноприймач 9* призначений для приймання та гасіння піни, що утворюється в електрокоагуляторі; об'єм піни 5-10% від витрат стічних вод за годину (~0,56 м³); рекомендується поблизу кожного електролізера встановлювати піноприймач об'ємом 0,25-0,3 м³;
- *проміжна (реагентна) ємність 10* призначена для приймання стічних вод після електрокоагуляції та перемішування з кальцієм оксидом (або гідроксидом) та флокулянтном ПАА; об'єм ємності повинен враховувати приймання стічних вод з 2-х електрокоагуляторів та 20%-вий запас для виключення переливу та становить 5 м³; подача стічних вод здійснюється зверху, а відведення – знизу; перемішування здійснюється стиснутим повітрям, витрати якого 0,5 м³ на 1 м³ стічної води;
- *ємність для розчину ПАА 11* призначений для приготування 0,1% розчину ПАА диспергуванням 8-9% гелю у воді; об'єм ємності не менше 0,5 м³; обладнаний мішалкою;
- *дозатор 12* призначений для об'ємного дозування 0,1% розчину ПАА у змішувач; розчин подається періодично;
- *дозатор 13* призначений для вагового дозування сухих реагентів кальцію оксиду або гідроксиду;
- *відстійник 14* призначений для освітлення очищених стічних вод, що поступають з проміжної (реагентної) ємності; відстійник вертикальний

безперервної дії; виходячи з того, що термін відстоювання 1,5-2 години, робочий об'єм відстійника має бути близько 12 м³; нижня частина виконується у вигляді конусу з кутом нахилу 60°; осад відводиться періодично;

- *шламосбірник 15* призначений для збору продуктів очистки (шламу), що поступають від пінозбірника та осаду з відстійника; виходячи з того, що об'єм піни не перевищує 5%, а об'єм осаду близько 10% від об'єму стічних вод, об'єм шламосбірника рекомендується приймати близько 12 м³; у шламосбірнику відбувається ущільнення шламу через 12 годин досягає 30% (за лабораторними даними); відстояна вода через патрубки зливається в систему водовідведення, а осад подіється на зневоднення;
- *центрифуга 16* призначена для зневоднення ущільненого шламу; рекомендується осаджувана центрифуга безперервної дії, фактор розділення – не менше 3000; центрифуга має забезпечити зневоднення 8-10 м³ осаду на добу, вологість шламу 80-85%, кількість зневодненого шламу 0,3-0,5 м³ на добу; зневоднений шлам вивозиться на утилізацію.

На очисних спорудах необхідно контролювати рівні стічних вод, розчину ПАА, осаду у відстійнику та щламосбірнику, витрати води на промивку обладнання, каламутність відстояних вод та вод після центрифугування, напругу і струмове навантаження на електрокоагулятори, концентрацію розчину ПАА, вміст активного СаО у вапні. Якість очищеної води рекомендується контролювати аналітичними методами на концентрацію етеророзчинних речовин (ЕРР), фосфору, нітрогену, завислих речовин, величини рН.

При заповненні ємностей рекомендується контролювати рівень рідини, для необхідно обладнати датчиками та засобами сигналізації. На лініях скидання води з відстійника і центрифуги встановлюються датчики каламутності (прозорості). На лініях випуску води з електрокоагуляторів та відстійників встановлюються рН-метри. Об'єктами автоматичного регулювання є подача стічних вод на сито і механічний фільтр, а також до електрокоагулятора, тривалість електрообробки, відстоювання і центрифугування. Насоси, що

перекачують стічні води і розчин ПАА повинні мати функцію автоматичного відключення при заданих рівнях в ємностях. Рекомендується передбачити дистанційне та комп'ютеризоване керування деякими вузлами технологічної схеми.

4.4 Еколого-економічна оцінка впровадження методів очистки стічних вод

Одним з основних показників економіко-екологічних оцінок є економічний збиток, завданий народному господарству забрудненням навколишнього середовища, зокрема, забруднення водних об'єктів.

Найбільш прогресивним напрямом захисту водойм від забруднення визнане максимальне зниження концентрацій шкідливих речовин шляхом удосконалення технологічних процесів очищення при мінімальних витратах і покращених показниках. Сьогодні це достатньо актуально, адже будівництво додаткових очисних споруд проблематично через умови забудови й дефіциту площ, а також через відсутність необхідного фінансування. Отже, предметом економічної оцінки об'єкта природокористування є суспільна споживча вартість як просторового базису розміщення виробництва, засобу виробництва і предмета праці, джерелом корисних копалин та сировини, джерела води і біологічних ресурсів [76].

Впровадження електрокоагуляційного методу очистки стічних вод дозволить знизити концентрацію забруднювачів до концентрацій для скидання на споруди біологічної очистки, в систему централізованого водовідведення або в поверхневі водойми, а також отримати певний еколого-економічний ефект.

Розрахунок маси наднормативного скиду забруднюючої речовини у водний об'єкт зі стічними водами внаслідок перевищення встановленого нормативу ГДК здійснюється за формулою:

$$M_i = (C_{i\phi} - C_{id}) \cdot Q_{i\phi} \cdot t \cdot 10^{-6}, \quad (4.1)$$

де M_i – маса наднормативного скиду i -ї забруднюючої речовини у водний об’єкт зі стічними водами, т; $C_{i\phi}$ – середня фактична концентрація i -ї забруднюючої речовини у стічних водах, г/м³; C_{id} – значення затвердженого нормативу ГДК i -вої забруднюючої речовини, г/м³; $Q_{i\phi}$ – фактичні витрати стічних вод, м³/рік (враховано, що робочих днів близько 250 на рік); t – тривалість скидання скидання вод з порушенням нормативів ГДК, год; 10^{-6} – коефіцієнт перерахування маси забруднюючих речовин.

Розрахунок розмірів відшкодування збитків, заподіяних водним об’єктам (крім морських вод) внаслідок скидів забруднюючих речовин зі стічними водами з перевищенням встановленого нормативу ГДК, грн, здійснюється за формулою:

$$З = K_{кат} \cdot K_p \cdot k_3 \cdot (M_{i1} + M_{i2} + \dots + M_{im}) \cdot \gamma_i, \quad (4.2)$$

де $K_{кат}$ – коефіцієнт, що враховує категорію водного об’єкта (для річок Дніпро та Сіверський Донець дорівнює 2,2) [76]; K_p – регіональний коефіцієнт дефіцитності водних ресурсів поверхневих вод (дорівнює 1,1); k_3 – коефіцієнт ураженості водної екосистеми (дорівнює 1,5); γ_i – питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів, віднесений до 1 тонни умовної забруднюючої речовини, грн/т, який визначається за формулою $\gamma_i = \gamma \cdot A_i$, де $\gamma = 500$ грн/т – базовий проіндексований питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів, віднесений до 1 тонни умовної забруднюючої речовини; A_i – безрозмірний показник відносної небезпечності i -ї забруднюючої речовини, який визначається із співвідношення за формулою $A_i = 1/\text{ГДК}_i$.

Для речовин з ГДК рівною одиниці і більше в чисельнику вводиться поправний коефіцієнт 10 ($A_i = 10/\text{ГДК}$). Для речовин, за якими відсутня величина граничнодопустимої концентрації, показник відносної небезпечності A_i приймається рівним 500, а при ГДК «відсутність» – 10000.

Для розрахунку збитків через сплату за скидання стічних вод з концентраціями, які перевищують ГДК, обрано показники ЕРР, ХСК, БСК (табл. 4.3). Результати розрахунків представлені в табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Еколого-економічна оцінка впровадження методів очистки стічних вод

<p>Розрахунок збитків за скидання неочищених стічних вод</p> $M_{ЕРР} = (1,28 - 0,05) \cdot 21250 \cdot 24 \cdot 10^{-6} = 0,65 \text{ т}$ $M_{ХСК} = (12 - 0,5) \cdot 21250 \cdot 24 \cdot 10^{-6} = 5,9 \text{ т}$ $M_{БСК} = (6 - 0,35) \cdot 21250 \cdot 24 \cdot 10^{-6} = 2,9 \text{ т}$ $З = 2,2 \cdot 1,1 \cdot 1,5 \cdot (0,65 + 5,9 + 2,9) \cdot 500 = 17\ 151,75 \text{ грн}$
<p>Розрахунок збитків за скидання стічних вод, очищених хімічним (реагентним) методом</p> $M_{ЕРР} = (0,2 - 0,05) \cdot 21250 \cdot 24 \cdot 10^{-6} = 0,08 \text{ т}$ $M_{ХСК} = (1,8 - 0,5) \cdot 21250 \cdot 24 \cdot 10^{-6} = 0,7 \text{ т}$ $M_{БСК} = (2 - 0,35) \cdot 21250 \cdot 24 \cdot 10^{-6} = 0,8 \text{ т}$ $M_{Fe} = (0,07 - 0,0003) \cdot 21250 \cdot 24 \cdot 10^{-6} = 0,04 \text{ т}$ $M_{Cl} = (0,53 - 0,35) \cdot 21250 \cdot 24 \cdot 10^{-6} = 0,09 \text{ т}$ $З = 2,2 \cdot 1,1 \cdot 1,5 \cdot (0,08 + 0,7 + 0,8 + 0,04 + 0,09) \cdot 500 = 3\ 103,65 \text{ грн}$ $E = 17\ 151,75 - 3\ 103,65 = 14\ 048,10 \text{ грн}$ <p>Отже, еколого-економічний ефект від запровадження хімічного методу очистки стічних вод 14 048,10 грн</p>
<p>Розрахунок збитків за скидання стічних вод, очищених методом електрокоагуляції</p> $M_{ХСК} = (1,2 - 0,5) \cdot 21250 \cdot 24 \cdot 10^{-6} = 0,4 \text{ т}$ $M_{БСК} = (0,8 - 0,35) \cdot 21250 \cdot 24 \cdot 10^{-6} = 0,2 \text{ т}$ $З = 2,2 \cdot 1,1 \cdot 1,5 \cdot (0,4 + 0,2) \cdot 500 = 1\ 089,00 \text{ грн}$ $E = 17\ 151,75 - 1\ 089,00 = 16\ 062,75 \text{ грн}$ <p>Отже, еколого-економічний ефект від запровадження електрокоагуляційного методу очистки стічних вод 16 062,75 грн</p>

Для порівняння розраховані збитки при скиданні стічних вод, які очищені хімічним (реагентним) способом та методом електрокоагуляції. Враховано, що при хімічній очистці стічні води забруднюються іонами солей-коагулянтів (у випадку $FeCl_3$ іонами Fe^{3+} та Cl^-), концентрації яких після очистки перевищують ГДК внаслідок вторинного забруднення.

Висновки до розділу IV

1. В результаті проведених досліджень запропоновані удосконалена технологічна схема і раціональний технологічний режим, які дозволяють підвищити екологічну безпеку процесу очистки. Надана характеристика матеріальних потоків, розрахована еколого-економічна ефективність електрокоагуляційної технології очистки та сформульовані рекомендації для ефективного впровадження технологічних рішень у виробництво.

2. Надана порівняльна характеристика ефективності впровадження хімічного (реагентного) та електрокоагуляційного методів. Встановлено, що хімічний метод дозволяє отримати ефект очистки близько 85% за більшістю забруднювачів, але спричиняє вторинне забруднення внаслідок додавання коагулянтів. Впровадження електрокоагуляційного методу дозволяє очищати воду до концентрацій основних забруднювачів, значення яких близькі до ГДК.

3. Встановлений раціональний технологічний режим електрокоагуляційної очистки, який забезпечує максимальний ефект очистки, що забезпечує підвищену екологічну безпеку процесу, за показниками ХСК, БСК, ЕРР, сполук нітрогену, завислих речовин: рН = 4,0-6,5; густина електричного струму – 30-50 А/м²; тривалість електрообробки – 5-7 хвилин. За такого режиму на 1 м³ стічної води витрачається 27-54 г алюмінію та 0,43-1,6 кВт·год електроенергії.

4. Розроблена удосконалена технологічна схема очистки стічних вод, яка включає видалення грубодисперсних механічних домішок відстоюванням і фільтруванням, електрокоагуляційну очистку, відстоювання після додавання лужної добавки та флокулянту, зневоднення шламу і флококонденсату центрифугуванням.

5. Розрахований еколого-економічний ефект впровадження технологій очистки стічних вод молокозаводів. Показано, що еколого-економічний ефект від запровадження хімічного методу очистки стічних вод становить

14 048,10 грн, а від запровадження електрокоагуляційного методу очистки стічних вод – 16 062,75 грн.

6. Розроблені рекомендації по проектуванню очисних споруд та вибору обладнання для очистки найбільш забруднених стічних вод молокопереробного підприємства.

7. Результати досліджень впроваджені у виробництво на ТОВ «Богодухівський молзавод» Харківської області, у науково-дослідній установі «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем» (УКРНДІЕП), а також у навчальний процес здобувачів вищої освіти спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища» Національного університету цивільного захисту України (додаток Б). Наукові результати увійшли до 2 навчальних і навчально-методичних посібників.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу науково-практичну задачу у галузі технологій захисту навколишнього середовища, а саме: підвищення екологічної безпеки технології очистки стічних вод молокопереробних підприємств шляхом встановлення колоїдно-хімічних і хіміко-технологічних закономірностей очищення хімічними та електрохімічними методами.

За підсумками виконаної наукової роботи зроблено наступні висновки:

1. В результаті аналізу літературних джерел надано характеристику сучасного стану молокопереробної галузі України і встановлено, що вітчизняне виробництво молока та виробів з нього, не дивлячись на суттєві проблеми та навіть під час широкомасштабної війни, здатне не тільки вижити, а й повільно, але нарощувати об'єми виробництва та продажів. Отже, перспективність молочної галузі України, як на внутрішньому ринку, так і на ринку країн Європейського Союзу є безсумнівною. Показано, що при зростанні кількості і потужностей молокопереробних підприємств, збільшенні об'ємів готової продукції, буде збільшуватись і кількість стічних вод, які за складом та властивостями є небезпечними для навколишнього середовища та потребують заходів для очищення та знешкодження. Встановлено, що за хімічним складом, фізико-хімічними та санітарно-гігієнічними властивостями стічні води підприємств молокопереробної галузі є екологічно небезпечними (завдяки перевищеному вмісту таких компонентів, як жири (етеророзчинні речовини), білки, сполуки азоту і фосфору, завислі речовини), які не можуть скидатись у мережі центрального водовідведення без попередньої очистки та знешкодження. Показано, що хімічний склад та властивості стічних вод залежать від багатьох факторів: потужності підприємства, технологічних схем виробництва; асортименту продукції, логістичних особливостей тощо. На основі літерного огляду надана порівняльна характеристика існуючих хімічних, механічних, біологічних та фізико-хімічних (електрохімічних) методів очистки стічних вод молокозаводів. Встановлено, що

найбільш перспективними, які дозволяють отримати найвищий ступінь очистки, є електрохімічні методи, а саме, електрокоагуляція. На основі аналізу, сформульовано основні напрями підвищення екологічної безпеки електрохімічних методів очистки.

2. Надана хіміко-технологічна характеристика процесів утворення загального стоку, а також схем очистки стічних вод, що складена на основі вивчення існуючих схем та очисних споруд на молокопереробних підприємствах Сумської та Харківської областей. Описана технологічна схема очистки стічних вод на ТОВ «Богодухівський молзавод» Харківської області, яка включає очистку механічним та хімічним (реагентним) методами. Встановлено, що існуюча схема не дозволяє отримати воду з показниками, які б давали можливість скиду в системи централізованого водовідведення. Досліджені умови та закономірності утворення, режими скиду і формування стічних вод молокопереробного підприємства. Встановлено, що процес формування загального стоку відбувається у складних виробничих умовах, що включають раптові викиди сильно забруднених стоків з високою концентрацією основних забруднювачів, нестабільний об'єм вод, які утворюються в різних технологічних процесах, залежність об'єму і складу вод від сезону, виробничої зміни і часу доби тощо. Експериментально досліджено хімічний склад стічних вод за основними показниками, які регламентуються при викиді стоків у систему водовідведення та на споруди біологічної очистки. Визначено, що хімічний склад загального стоку молокопереробного підприємства не відповідає вимогам. Норми суттєво перевищені по наступним показникам: ХСК – у 4–24 рази; концентрація ЕРР – у 8–26 разів; концентрація ортофосфат-іонів – у 10–15 разів; концентрація ЗР – у 4–10 разів. Показник реакції середовища рН стічних вод є кислим, в той час по нормам має бути нейтральним або слабко лужним. Порівняльна характеристика окремих виробництв свідчить про те, що найбільш забруднені стічні води утворюються в процесі виробництва масла (цех масла) і сиру (цех сиру). Меншими концентраціями забруднювачів характеризуються стічні води з відділення приймання сировини та цеху плавлених сирів.

3. Встановлені хіміко-технологічні та колоїдно-хімічні закономірності електрохімічного одержання коагулянтів на основі алюмінію для електрокоагуляційного очищення стічних вод молокозаводів. Встановлено, що ефективність електрохімічного утворення та хімічна природа коагулянтів (гідроксидів металів, комплексних іонів) залежить від умов проведення процесу: рН середовища і хімічного складу стічних вод, густини електричного струму, тривалості процесу електрокоагуляції. Встановлено, що при електрокоагуляції кислих та слабо кислих стічних вод ($4 < \text{pH} < 6$), тобто вод без лужної добавки, головним чином утворюється колоїдний розчин малорозчинних частинок молекулярної будови $\text{Al}(\text{OH})_3$, які здійснюють коагулюючу дію. При цьому реалізується адсорбційний механізм коагуляції та очистки стічних вод. Показано, що при електрокоагуляції нейтральних та слабо лужних стічних вод ($9 > \text{pH} > 6$) в якості коагулянтів виступають заряджені мономерні та полімерні комплексні іони алюмінію. Наявність електричного заряду забезпечує вищий ступінь очистки стічних вод, оскільки при цьому реалізується змішаний механізм коагуляції: поряд з адсорбційною є електростатична коагулююча дія. Проведені експериментальні дослідження ефективності використання лугів різної хімічної природи та агрегатного стану в процесі електрокоагуляційної очистки стічних вод. Встановлено, що при додаванні у стічні води CaO після електрокоагуляції до $\text{pH} = 9,0-9,5$ підвищується ступінь очистки за всіма показниками та зменшити концентрацію ЕРР майже до нуля. Встановлено, що додавання CaO після проведення електрокоагуляції є більш ефективним та дозволяє зменшити густину електричного струму з 50 А/м^2 до 30 А/м^2 (на 40%). При цьому ступінь очистки стічної води від ЕРР залишається достатньо високим (98-99%). Це забезпечує економію електроенергії та дозволяє підвищити екологічну безпеку технології. Встановлено, що для електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів оптимальними є наступні технологічні параметри: густина електричного струму $30-50 \text{ А/м}^2$; тривалість електрокоагуляції 5-7 хвилин; концентрація лужної добавки CaO $0,5 \text{ г/дм}^3$; рН води після підлужування CaO – 9,0-9,5.

4. Розроблено математичну модель осадження шламу, яка є системою із трьох нелінійних диференціальних рівнянь зі сталими коефіцієнтами. Застосування методу найменших квадратів дозволило визначити коефіцієнти рівнянь на основі експериментальних даних. Модель описує кінетику процесу осадження шламу в залежності від концентрації доданих реагентів. Показано, що лінії рівня об'єму шламу, як функції від кількості доданих реагентів, є прямими. Це означає, що рішенням задачі про вибір реагентів з мінімальною загальною вартістю, що забезпечують досягнення об'єму шламу не більше певного рівня, є вибір лише одного реагенту. Показано, що при поточних цінах на СаО і ПАА, економічно вигідним для освітлення є використання ПАА.

5. Розроблена удосконалена технологічна схема очистки стічних вод, яка включає видалення грубодисперсних механічних домішок відстоюванням і фільтруванням, електрокоагуляційну очистку, відстоювання після додавання лужної добавки та флокулянту, зневоднення шламу і флококонденсату центрифугуванням. Розрахований еколого-економічний ефект впровадження технологій очистки стічних вод молокозаводів. Показано, що еколого-економічний ефект від запровадження хімічного методу очистки стічних вод становить 14 048,10 грн, а від запровадження електрокоагуляційного методу очистки стічних вод – 16 062,75 грн. Розроблені рекомендації по проектуванню очисних споруд та вибору обладнання для очистки найбільш забруднених стічних вод молокопереробного підприємства, які дозволяють підвищити екологічну безпеку процесу очистки в цілому. Результати досліджень впроваджені у виробництво на ТОВ «Богодухівський молзавод» Харківської області, у науково-дослідній установі «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем» (УКРНДІЕП), а також у навчальний процес здобувачів вищої освіти спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища» Національного університету цивільного захисту України (додаток Б).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Чагаровський В. Молочна галузь України та її майбутнє через 10 років: проблеми, національна програма розвитку та державна підтримка. Режим доступу: <https://agropolit.com/blog/412-molochna-galuz-ukrayini-ta-yiyi-maybutnye-chez-10-rokiv-problemi-natsionalna-programa-rozvitku-ta-derjavna-pidtrimka>
2. Експорт молочних продуктів з України відмінний. 17.10.2022. Режим доступу: <https://infagro.com.ua/ua/2022/10/17/eksport-molochnih-produktiv-z-ukrayini-vidminniy/>
3. Infagromedia. Ваш путівник по молочній галузі. Статистика та аналітика. <https://media.infagro.com.ua>
4. Шевченко Т.А. Экспериментальное исследование интенсификации процесса напорной флотации при очистке сточных вод молокоперерабатывающего предприятия. Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2015. №1/6(79). С. 4-12.
5. [Наказ, Правила від 01.12.2017 № 316, «Про затвердження Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення та Порядку визначення розміру плати, що справляється за понаднормативні скиди стічних вод до систем централізованого водовідведення»](#). Зареєстровано в Міністерстві юстиції України 15 січня 2018 р. за № 56/31508. Режим доступу: <https://ips.ligazakon.net/document/RE31508?an=1>
6. Коневич М. Особливості стічних вод молокозаводів / М. Коневич, В. Гудь // Матеріали XV наукової конференції ТНТУ імені Івана Пулюя. – Тернопіль, 2011. С. 309.
7. Дятлова Т.В., Певнев С.Г., Федоровская Т.Г. Очистка сточных вод молокозаводов. Водоснабжение и санитарная техника, 2008. 201 с.
8. **Макаров Є.О.** Екологічна небезпека висококонцентрованих стічних вод молокопереробних підприємств. Сталий розвиток – стан та перспективи:

Матеріали II Міжнародного наукового симпозиуму SDEV'2020, м. Львів-Славське, 12-15 лютого 2020 р. С. 235-236.

9. Андронов В.А, **Макаров Є.О.**, Данченко Ю.М., Обіженко Т.М. Дослідження закономірностей формування та хімічного складу стічних вод молокопереробного підприємства. Науково-технічний журнал «Техногено-екологічна безпека». Харків, 2020. Вип. 7(1/2020). С. 13–21.

10. Александрович І.В. Багатоступеневе біологічне очищення стічних вод міста Луцьк і молокозаводу з видаленням сполук азоту і фосфору. Магістерська дисертація на здобуття ступеня магістра за ОПП «Біотехнології» зі спеціальності 162 «Біотехнології та біоінженерія». Київ, 2020. 113 с.

11. Решетняк Л. Небезпека висококонцентрованих стічних вод молокопереробних підприємств. Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки: матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції, м. Київ, 19-20 квітня 2018 р. С. 195 - 198.

12. Гівлюд А.М. Знешкодження забруднень стічних вод молокопереробних комплексів сорбційними методами. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності 21.06.01 – Екологічна безпека, Львів, 2016. – 147 с.

13. Гівлюд А.М. Моніторинг забруднення стічних вод молокопереробних підприємств. Вісник Національного університету «Львівська політехніка». 2014. № 787: Хімія, технологія речовин та їх застосування. С. 301–305.

14. Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998. 30 p.

15. Андронов В.А, Данченко Ю.М., **Макаров Є.О.** Обґрунтування використання електрохімічних методів для попередньої очистки стічних вод молокопереробних підприємств. Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: збірник наукових статей XV Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 09-13 вересня 2019 р. С. 9–13.

16. Андронов В.А, **Макаров Є.О.**, Данченко Ю.М. Шляхи підвищення екологічної безпеки електрохімічних методів очищення промислових стічних вод. Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції «Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика», м. Херсон, 11-14 вересня 2019 р. С. 254-257.
17. Шестопалов О.В., Гетта О.С., Рикусова Н.І. Сучасні методи очищення стічних вод харчової промисловості. Екологічні науки. 2019. №2(25). С. 20-27.
18. Шевченко А.А. Лабораторные исследования интенсификации процесса напорной флотации при очистке сточных вод молокоперерабатывающих предприятий. Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. 2015. Вип. 1(69). С. 153-162.
19. Зуева С.Б., Матющенко И.Н., Ноздрина Е.О. Особенности коагуляционной очистки сточных вод молочной промышленности с использованием фильтрационного осадка свеклосахарного производства. Вода: химия и экология. 2012. №6. С. 76-79.
20. Феофанов Ю.А., Литманова Н.Л. Механизм коагуляционной очистки сточных вод оксохлоридом алюминия. Журнал прикладной химии. 2001. Т.74, №8. С. 337-339.
21. Dakovic S. Waste water treatment in the oil industry. Fette, Seifen, Anstrichmittel. 1985. №1. P. 11-15.
22. Catawan Roy. Milking money from wastewater. Dairy Foods. 1990. V. 91, №11. P. 87-92.
23. Гівлюд А.М., Сабадаш В.В., Гумницький Я.М. Обґрунтування можливості використання природного цеоліту для очищення стічних вод молокозаводів. Вісник ЛДУ БЖД. Збірник наукових праць. 2015. №12. С. 185-190.
24. Мальований М.С., Петрушка І.М. Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами: монографія. Львів: Видавництво «Львівська політехніка», 2012. 180 с.

25. Эпоян С.М., Лукашенко С.В. Применение эластичного пенополиуретана для очистки жиросодержащих сточных вод мясомолочной промышленности. Научный вестник строительства, Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ. 1999. Вип.6. С.148-151.
26. Лукашенко С.В. Підвищення ефективності обробки жировміщуючих стічних вод м'ясо-молочної промисловості. Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. Спеціальність 05.23.04 – Водопостачання, каналізація. Харків, 2003. 18 с.
27. Гіроль М.М., Гіроль А.М. Технології водовідведення промислових підприємств: Навчальний посібник. Рівне: НУВГП, 2013. 625 с.
28. Эпоян С., Фомин С., Фомина И. Интенсификация сооружений биологической очистки сточных вод молокозаводов. Motrol. Comission of motorization and energetics in agriculture. 2013. Vol.15, No.6. P. 133-140.
29. Замай, Ж. В., Дзюба, В. А., & Буяльська, Н. П. Дослідження можливості доочищення стічних вод молокопереробних заводів за допомогою біопрепаратів. Технічні науки та технології, 2020. 3(21), С. 286–292.
30. Ковальчук В.А. Очистка стічних вод. Рівне: ВАТ «Рівненська друкарня». 2002. 622 с.
31. Патент України на корисну модель №41634. Спосіб очищення стічних вод молокопереробних підприємств. Автори: Лісіченко Г.В., Забулонов Ю.Л., Пашинський О.С., Кур'янова Л.Г., Машкін О.А. С 02F 3/00, В 01J 4/02, С 02F 1/00, А 23С 21/00. Заявл. 16.02.2009. Опубл. 25.05. 2009. Бюл. №10. 7 с.
32. Булавенко Р.В., Степова О.В., Рома В.В. Доочищення стічних вод підприємств харчової промисловості за допомогою споруд біоплато. Вісник Полтавської державної аграрної академії. 2012. №4. С. 145-148.
33. **Макаров Є.О.**, Андронов В.А. Основні напрями екологічної безпеки електрохімічних методів очистки стічних вод. Проблеми та перспективи забезпечення цивільного захисту: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції молодих учених, 15-16 квітня 2020 р. – Харків: НУЦЗУ, 2020. С. 264.

34. **Макаров Є.О.** Електрофлотаційна очистка стічних вод молокозаводів: хіміко-технологічні аспекти. Комунальне господарство міст. Харків, 2021. Т. 1. Вип. 161. С. 141–147.
35. Бродский В.А., Кисиленко П.Н., Колесников В.А., Гордиенко М.Г. Электрофлотационное извлечение суспензий белков из водных растворов. Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX, №3. С. 46-48.
36. Матов Б.М., Нападенский Р.Я. Электрохимическая стойкость анодных материалов в процессе электрохимической очистки сточных вод. Методы очистки природных и сточных вод. Кишинев, 1985. С. 47-49.
37. Gerson de Freitas Silva Valente, Regina Celia Santos Mendonca, Jose Antonio Marques Pereira. The efficiency of electrocoagulation using aluminum electrodes in treating wastewater from a dairy industry. Ciencia Rural, Santa Maria. 2015. V.45, №9. P. 1713–1719.
38. Chezeau B., Boudriche L., Vial C. and Boudjemaa A. Treatment of dairy wastewater by electrocoagulation process: Advantages of combined iron/aluminum electrodes (published online 15.07.2019). Separation Science and Technology. 2019. №15.
39. Aitbara A., Cherifi M., Hazourli S. and Leclerc J.-P. Continuous treatment of industrial dairy effluent by electrocoagulation using aluminum electrodes. Desalination and Water Treatment. 2016. V.57, №8. P. 3395-3404.
40. Benaissa F., Kermet-Said H. and Moulai-Mostera N. Optimization and kinetic modeling of electrocoagulation treatment of dairy wastewater. Desalination and Water Treatment. 2016. V.57, №13. P. 5988-5994.
41. Varank G., Sabuncu M. E. Application of Central Composite Design approach for dairy wastewater treatment by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes: modeling and optimization. Desalination and Water Treatment. 2015. V.56, №1. P. 33-54.
42. Терновська О.І., Ковтун С.Б., Кукушкін А.І., Д'яконов В.І., Чеботарьова О.В., Фесенко Г.В. Очистка промислових стоків підприємств по

переробці тваринницької продукції від жиру. Комунальне господарство міст. 2015. Вип. 124. С. 39-42.

43. Табаков Д. Очистка и утилизация сточных вод молочной промышленности. Молочная промышленность. 1984. №1. С. 43-45.

44. Табаков Д. Пречистване на промишлени отпадъчни води в апарат за електрофлотокоагуляция при подходящо разположение на електродите. Химия и индустрия. 1987. Т.59, №5. С. 35-43.

45. Табаков Д. Пречистване на промишлени отпадъчни води в апарат за електрофлотокоагуляция при подходящо разположение на електродите в електродната система. Научные труды Пловдивского университета. Химия. 1986. Т.24, №1. С. 273-283.

46. Кошелева О. Які вимоги до очищення стічних вод на підприємстві молочної промисловості та допустимі концентрації забруднюючих речовин у стічних водах? ECOBUSINESS. Екологія підприємства. 2020. №8. 16 с. Режим доступу: <https://ecolog-ua.com/news/yaki-vymogy-do-ochyshchennya-stichnyh-vod-na-pidpryyemstvi-molochnoyi-promyslovosti-ta>

47. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: «Химия», 1984. 448 с.

48. Довгань В.П. Хіміко-бактеріологічний аналіз. Підручник. К.: АСК, 2005. 320 с.

49. Неділько С.А. Математичні методи в хімії. Підручник. К.: «Либідь», 2005. 256 с.

50. Щепотьєв О.І., Жильцов А.В., Васюк В.В. Методи забезпечення достовірності наукових досліджень. Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Серія: Техніка та енергетика АПК. 2013. Вип. 184(1). С. 201-208.

51. Рекомендації щодо підготовки і оформлення дисертації та автореферату: методичний посібник / під заг. ред. В. Б. Толубка. К.: НАОУ, 2002. 104 с.

52. Данченко Ю.М., **Макаров Є.О.**, Андронов В.А., Мірус О.Л. Підвищення ефективності електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів шляхом додавання луку. Вісник ЛДУБЖД. Львів, 2022. Вип. 25. С. 19–27.

53. Andronov V., Danchenko Yu., **Makarov Ye.**, Obizhenko T. Colloid-Chemical Regularities of Reagent Wastewater Treatment of Dairies. Scientific journal «Materials Science Forum» Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2021. Volume 1038. P. 235–241.

54. **Makarov Ye.**, Andronov V., Danchenko Yu. Electrochemical Formation of Aluminum Coagulants for Dairy Wastewater Treatment. Scientific journal «Key Engineering Materials» Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2022. Volume 925. P. 179–186.

55. Андронов В.А, **Макаров Є.О.**, Данченко Ю.М., Обіженко Т.М. Хімічний склад та закономірності утворення стічних вод молокопереробного підприємства. Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції «Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика», м. Херсон, 09-12 вересня 2020 р. С. 232-236.

56. Андронов В.А, **Макаров Є.О.**, Данченко Ю.М., Обіженко Т.М. Колоїдно-хімічні аспекти реагентної очистки стічних вод молокозаводів. Problems of Emergency Situations: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, НУЦЗУ, 20 травня 2021 р. С. 236-237.

57. **Макаров Є.О.** Видалення завислих речовин стічних вод молокопереробних підприємств з використанням фільтра-сепаратора. Проблеми та перспективи забезпечення цивільного захисту: матеріали міжнародної науково-практичної конференції молодих учених, м. Харків, НУЦЗУ, 15-16 квітня, 2021 р. С. 311.

58. **Макаров Є.О.** Дослідження закономірностей електрохімічного утворення коагулянтів для очистки стічних вод. Prospects for Earth exploration: current state and rational use of resources: матеріали Міжнародної наукової конференції. Люблін, 2021. С. 42-46.

59. **Макаров Є.О.**, Андронов В.А., Данченко Ю.М. Електрохімічне утворення коагулянтів на основі алюмінію для очищення молочних стічних вод. Problems of Emergency Situations: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, НУЦЗУ, 19 травня 2022 р. С. 260-263.

60. Данченко Ю.М., **Макаров Є.О.**, Андронов В.А. Вплив кальцію оксиду на властивості шламу електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів. «Подолання екологічних ризиків і загроз для довкілля в умовах надзвичайних ситуацій – 2022»: Збірник матеріалів I Міжнародної науково-практичної конференції, м. Полтава – Львів, НУПП, 26–27 травня 2022 р., С. 224-226.

61. **Макаров Є.О.**, Андронов В.А., Басманов О.Є. Математична модель процесу осадження шламу в стічних водах після електрокоагуляційної очистки. Problems of Emergency Situations: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, НУЦЗУ, 19 травня 2023 р. С. 408-410.

62. Данченко Ю.М., Андронов В.А. Коагуляційне та електрокоагуляційне очищення стічних вод молокозаводів: екологічні та хіміко-технологічні аспекти. Подолання екологічних ризиків та загроз для довкілля в умовах надзвичайних ситуацій – 2022: колективна монографія Полтава – Львів: НУПП імені Юрія Кондратюка, НУ «Львівська політехніка» - Дніпро: Середняк Т.К., 2022. С. 275-288.

63. Shariff Ibrahim, Nur Syuhaidah Mohd Aris, Borhannuddin Ariffin, Yahaya Hawari and Megat Ahmad Kamal Megat Hanafiah, Application of electrocoagulation process for decolourisation of palm oil mill effluent (POME), Nature Environment and Pollution Technology, 2018, V. 17, № 4. P. 1267-1271.

64. A. Izadi, M. Hosseini, G. N. Darzi, G. N. Bidhendi, F. P. Shariati, Treatment of paper-recycling wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes, Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2018, № 16. P. 257-264.

65. S. Yilmaz, E. Estra Gerek, Y. Yavuz and A. S. Koparal, Treatment of vinegar industry wastewater of electrocoagulation with monopolar aluminum and iron

electrodes and toxicity evaluation, *Water Science & Technology*, in press, 2019. P. 1-11.

66. Quaissa Y. A., Chabani M., Amrane A. and Bensmaili A. Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014. 2(1). P. 177-184.

67. Marugananthan M., Bhaskar Raju G., Prabhakar S. Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation. *Separation and Purification Technology*. 2004. 40(1). P. 69-75.

68. Zongo I., Maiga A. H., Wethe J., Valentin G., Leclerc J. P., Paternotte G., Lapique F. Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: compared variations of COD levels, turbidity and absorbance. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. 169(1-3). P. 70-76.

69. Changmai M., Pasawan M. & Purkait M. K. Separation and purification technology treatment of oily wastewater from drilling site using electrocoagulation followed by microfiltration. *Separation and Purification Technology*. 2019. 210. P. 463-472.

70. Aoudj S., Khelifa A., Drouiche N., Hecini M., Hamitouche H. Electrocoagulation process applied of wastewater containing dyes from textile industry. *Chem. Eng. Process Intensif*. 2010. 49(11). P. 1176–1182.

71. Bayramoglu M., Kobya M., Can O.T., Sozbir M. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Separation and Purification Technol*. 2004. 37(2). P. 117–125.

72. Holt P.K., Barton G.W., Wark M., Mitchell C.A. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Eng. Asp*. 2002. 211(2–3). P. 233–248.

73. Bassam Al Aji, Yusuf Yavuz, A. Savaş Koparal. Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes. *Separation and Purification Technology*. 2012. 86. P. 248-254.

74. Методичні вказівки до виконання курсового проекту з курсу «Очисні споруди. Основи проектування» для студентів напрямку підготовки 6.040106

«Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» / Укл. Гомеля М.Д., Глушко О.В., Камасєв В.С. – К.: ТОВ «Інфодрук», 2012. – 175 с.

75. Методичні вказівки до практичних занять з дисципліни «Системи водовідведення промислових підприємств» для здобувачів вищої освіти другого (магістерського) рівня освіти за спеціальністю 192 «Будівництво та цивільна інженерія» за освітньо-професійною програмою «Водопостачання та водовідведення» усіх форм навчання. Частина 2 / Вижевська Т.В., Ковальчук В.А. – Рівне: НУВГП, 2018. – 40 с.

76. Екологічна безпека військ: підручник / С.Р. Артем'єв, О.М. Блекот, В.В. Марущенко та ін.; за ред. С.Р. Артем'єва. – Х.: НТУ «ХПІ», 2012. 308 с.

ДОДАТОК А

Список публікацій за темою дисертації

Наукові праці, у яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Статті у наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз:

1. Андронов В.А, **Макаров Є.О.**, Данченко Ю.М., Обіженко Т.М. Дослідження закономірностей формування та хімічного складу стічних вод молокопереробного підприємства. Науково-технічний журнал «ТЕХНОГЕНО-ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА». Харків, 2020. Вип. 7(1/2020). С. 13–21. (Включено до міжнародних наукометричних баз Ulrichsweb (Ulrich's Periodicals Directory), Index Copernicus, Academic Research Index – ResearchBib).

Здобувачу особисто належить проведення лабораторного хімічного аналізу стічних вод, а також встановлення закономірностей формування загального стоку стічних вод молокопереробного підприємства.

2. **Макаров Є.О.** Електрофлотаційна очистка стічних вод молокозаводів: хіміко-технологічні аспекти. Комунальне господарство міст. Харків, 2021. Т. 1. Вип. 161. С. 141–147. (Включено до міжнародних наукометричних баз Index Copernicus, Directory of Open Access Journals (DOAJ)).

3. Данченко Ю.М., **Макаров Є.О.**, Андронов В.А., Мірус О.Л. Підвищення ефективності електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів шляхом додавання луку. Вісник ЛДУБЖД. Львів, 2022. Вип. 25. С. 19–27. (Включено до міжнародних наукометричних баз Ulrichsweb (Ulrich's Periodicals Directory), Index Copernicus, CrossRef, WorldCat, EuroPub, ROAD, CORE, NELITI).

Здобувачу особисто належить проведення експериментальних досліджень щодо підвищення ефективності електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів шляхом додавання луку різної хімічної природи та агрегатного стану та встановлення порівняльної характеристики застосування лугів – натрію гідроксиду NaOH і кальцію оксиду CaO.

Публікації у наукових періодичних виданнях інших держав з напрямку, з якого підготовлено дисертацію:

4. Andronov V., Danchenko Yu., **Makarov Ye.**, Obizhenko T. Colloid-Chemical Regularities of Reagent Wastewater Treatment of Dairies. Scientific journal «Materials Science Forum» Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2021. Volume 1038. P. 235–241. (Включено до міжнародних наукометричних баз Scopus, Index Copernicus, Open Academic Journals Index, Ulrich's Periodicals Directory, American Chemical Society, Bielefeld Academic Search Engine, CrossRef).

Здобувачу особисто належить проведення лабораторних експериментальних досліджень щодо хімічної очистки стічних вод молокопереробного підприємства та встановлення колоїдно-хімічних закономірностей процесу коагуляції забруднень під час гідролізу коагулянтів різної хімічної природи.

5. **Makarov Ye.**, Andronov V., Danchenko Yu. Electrochemical Formation of Aluminum Coagulants for Dairy Wastewater Treatment. Scientific journal «Key Engineering Materials» Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2022. Volume 925. P. 179–186. (Включено до міжнародних наукометричних баз Scopus, Index Copernicus, Open Academic Journals Index, Ulrich's Periodicals Directory, American Chemical Society, Bielefeld Academic Search Engine, CrossRef).

Здобувачу особисто належить проведення лабораторних експериментальних досліджень щодо електрохімічної очистки стічних вод молокопереробного підприємства та встановлення закономірностей та механізму утворення коагулянтів на основі гідроксидів алюмінію під час електрохімічного розчинення алюмінієвих електродів, а також визначення ефективності процесу коагуляції в залежності від рН середовища.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Андронов В.А, Данченко Ю.М., **Макаров Є.О.** Обґрунтування використання електрохімічних методів для попередньої очистки стічних вод молокопереробних підприємств. Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: збірник наукових статей XV Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 09-13 вересня 2019 р. С. 9–13. (Форма участі – очна).

Здобувачу особисто належить літературний огляд та порівняльна характеристика різних методів очистки стічних вод молокозаводів, теоретичне та економіко-технологічне обґрунтування ефективності використання електрохімічних методів для попередньої очистки висококонцентрованих стічних вод, що містять органічні забруднювачі.

7. Андронов В.А, **Макаров Є.О.**, Данченко Ю.М. Шляхи підвищення екологічної безпеки електрохімічних методів очищення промислових стічних вод. Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції «Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика», м. Херсон, 11-14 вересня 2019 р. С. 254-257. (Форма участі – очна).

Здобувачу особисто належить аналіз літературних джерел щодо очищення промислових стічних вод електрохімічними методами, встановлення перспективних шляхів підвищення екологічної безпеки використання електрокоагуляції, електрофлотації та інших електрохімічних методів в процесах очистки стічних вод.

8. **Макаров Є.О.**, Андронов В.А. Основні напрями екологічної безпеки електрохімічних методів очистки стічних вод. Проблеми та перспективи забезпечення цивільного захисту: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції молодих учених, м. Харків: НУЦЗУ, 15-16 квітня 2020 р. С. 264. (Форма участі – очна).

Здобувачу особисто, на основі літературного огляду, належить визначення основних напрямів підвищення екологічної безпеки електрохімічних

методів очистки висококонцентрованих стічних вод молокозаводів, що містять органічні забруднювачі та є складними дисперсними системами.

9. Андронов В.А, **Макаров Є.О.**, Данченко Ю.М., Обіженко Т.М. Хімічний склад та закономірності утворення стічних вод молокопереробного підприємства. Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції «Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика», м. Херсон, 09-12 вересня 2020 р. С. 232-236. (Форма участі – очна).

Здобувачу особисто належить проведення лабораторних досліджень хімічного складу стічних вод молокопереробного підприємства та встановлення закономірностей утворення загального висококонцентрованого стоку, що спрямовується на очисні споруди підприємства.

10. **Макаров Є.О.** Екологічна небезпека висококонцентрованих стічних вод молокопереробних підприємств. Сталій розвиток – стан та перспективи: Матеріали II Міжнародного наукового симпозіуму SDEV'2020, м. Львів-Славське, 12-15 лютого 2020 р. С. 235-236. (Форма участі – заочна).

11. Андронов В.А, **Макаров Є.О.**, Данченко Ю.М., Обіженко Т.М. Колоїдно-хімічні аспекти реагентної очистки стічних вод молокозаводів. Problems of Emergency Situations: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, НУЦЗУ, 20 травня 2021 р. С. 236-237. (Форма участі – очна).

Здобувач особисто проводив лабораторні дослідження, формулював висновки, які стосуються механізмів коагуляції забруднювачів в залежності від хімічної природи коагулянту. На основі результатів експерименту встановлені ефективні концентрації доданих коагулянтів, рН середовища, які забезпечують максимальний ступінь очистки та мінімальний об'єм утвореного иламу.

12. **Макаров Є.О.** Видалення завислих речовин стічних вод молокопереробних підприємств з використанням фільтра-сепаратора. Проблеми та перспективи забезпечення цивільного захисту: матеріали міжнародної науково-практичної конференції молодих учених, м. Харків, НУЦЗУ, 15-16 квітня, 2021 р. С. 311. (Форма участі – очна).

13. **Макаров Є.О.** Дослідження закономірностей електрохімічного утворення коагулянтів для очистки стічних вод. Prospects for Earth exploration: current state and rational use of resources: матеріали Міжнародної наукової конференції, м. Люблін (Республіка Польща), 28-29 грудня 2021р. С. 42-46. (Форма участі – заочна).

14. **Макаров Є.О.,** Андронов В.А., Данченко Ю.М. Електрохімічне утворення коагулянтів на основі алюмінію для очищення молочних стічних вод. Problems of Emergency Situations: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, НУЦЗУ, 19 травня 2022 р. С. 260-263. (Форма участі – очна).

Здобувач особисто провів дослідження хіміко-технологічних параметрів електрохімічного одержання коагулянтів на основі алюмінію для електрокоагуляційного очищення стічних вод молокопереробних підприємств та встановив, що реалізується змішаний механізм видалення забруднювачів: наряду з адсорбційним можливий електростатичний, а також, що додавання лужної добавки після електрокоагуляції є більш ефективним та дозволить скоротити терміни процесу обробки.

15. Данченко Ю.М., **Макаров Є.О.,** Андронов В.А. Вплив кальцію оксиду на властивості шламу електрокоагуляційної очистки стічних вод молокозаводів. «Подолання екологічних ризиків і загроз для довкілля в умовах надзвичайних ситуацій – 2022»: Збірник матеріалів I Міжнародної науково-практичної конференції, м. Полтава – Львів, НУПП, 26–27 травня 2022 р., С. 224-226. (Форма участі – заочна).

Здобувач особисто здійснював експериментальні дослідження, на основі отриманих результатів проводив корекцію кількості та хімічної природи доданих реагентів, встановив ефективні параметри проведення електрокоагуляційної очистки, які забезпечили утворення шламу з задовільними хіміко-технологічними властивостями.

16. **Макаров Є.О.,** Андронов В.А., Басманов О.Є. Математична модель процесу осадження шламу в стічних водах після електрокоагуляційної очистки.

Problems of Emergency Situations: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, НУЦЗУ, 19 травня 2023 р. С. 408-410. (Форма участі – очна).

Здобувач особисто здійснив математичне моделювання динаміки процесу осадження шламу в залежності від концентрації доданих реагентів - кальцію оксиду CaO та флокулянту неіонного поліакриламід (ПАА). Завдяки отриманій моделі отримав раціональну комбінацію вмісту обох реагентів, які виявили синергічний ефект та забезпечили утворення мінімальної кількості шламу з найкращими хіміко-технологічними параметрами.

ДОДАТОК Б

Акти впровадження результатів досліджень

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ «Богодухівський
молзавод»

Андрій МІГУЛІН



04 _____ 2023 р.

АКТ

впровадження результатів

дисертаційної роботи Макарова Євгена Олексійовича «Підвищення екологічної безпеки процесу електрокоагуляційної очистки стічних вод молокопереробних підприємств»

Комісія у складі: директора ТОВ «Богодухівський молзавод» Мігуліна Андрія Миколайовича, заступника директора по виробництву ТОВ «Богодухівський молзавод» Ситнікова Михайла Михайловича, начальника цеху очисних споруд Кравченка Андрія Миколайовича, склали цей акт про те, що результати дисертаційних досліджень Макарова Є.О. апробовано та впроваджено в практичну роботу ТОВ «Богодухівський молзавод», а саме при виборі технологічної схеми очистки стічних вод. Її впровадження дозволило зменшити час на очистку стічних вод в середньому на 17%.

Члени комісії:

Андрій МІГУЛІН

Михайло СИТНІКОВ

Андрій КРАВЧЕНКО



МІНІСТЕРСТВО ЗАХИСТУ ДОВКІЛЛЯ ТА ПРИРОДНИХ РЕСУРСІВ
УКРАЇНИ

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

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

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



О.Г. Васенко

2022 р.

Акт про впровадження результатів НДР

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

Виконавець: Національний університет цивільного захисту України (НУЦЗУ).

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

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

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

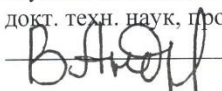
Характеристика масштабу використання:

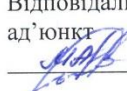
Науково-технічний ефект: При використанні технології електрокоагуляційної очистки
стічних вод молокопереробних підприємств необхідно дотримуватись виконання
наступних рекомендацій:

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

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

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


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

Відповідальний виконавець НДР
 ад'юнкта

 С. МАКАРОВ


Від УКРНДІЕП:
 Завідувач лабораторії міських і
 виробничих стічних вод


 Ірина ЗІНЧЕНКО

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


 Олена БАБІЧ

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


 Наталія ЦАПКО

ЗАТВЕРДЖУЮ

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

Юрій КЛОЧКА

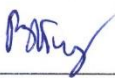
« 21 » 2022 року

АКТ

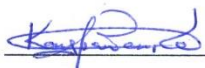
про впровадження матеріалів
дисертаційної роботи ад'юнкта Макарова Є.О.
у навчальний процес кафедри прикладної механіки
та технологій захисту навколишнього середовища
факультету техногенно-екологічної безпеки
Національного університету цивільного захисту України

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

Члени комісії:



Володимир КОЛОСКОВ



Олександр КОНДРАТЕНКО



Стелла ГОРНОСТАЛЬ