



Корчик Н. М., к.т.н., доцент, Романенко О. П., здобувач другого рівня вищої освіти (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне, n.m.korchyk@nuwm.edu.ua, romanenko_ba23@nuwm.edu.ua)

ПЕРЕРОБКА ПРОМИСЛОВИХ СТОКІВ ВІД ОПЕРАЦІЇ КИСЛОТНОЇ РАФІНАЦІЇ РОСЛИННОЇ ОЛІЇ

Переробка відходів харчових підприємств у вигляді висококонцентрованих розчинів солей натрію сульфатів, фосфатів, які утворюються від операції кислотної рафінації рослинної олії, має актуальне значення. Кислий сток, який відноситься до рідких відходів від рафінації рослинної олії, можна охарактеризувати як концентрований багатокомпонентний розчин домішок органічного та неорганічного походження. Сольовий стан за основною речовиною (35 г Na_2SO_4) можна описати з точки зору молекулярної концентрації складової наступним чином: 0,2 моль SO_4^- , 0,5 моль Na^+ .

Таким чином, даний розчин можна віднести до висококонцентрованого, для якого характерна сильна міжкомпонентна взаємодія. Тому слід вважати, що технологія очистки від сульфатів пов'язана із зміною стану і концентрації інших компонентів та повинна включати елементи вилучення органічних домішок. Таким чином, вивчалися окремі процеси в елементах багатостадійного процесу очистки даного стоку, що включає: передочищення (в тому числі органічних домішок), іонітне знесолення, знесолення (кристалізація) концентратів після іонітного знесолення, переробку концентратів з метою добування реагентів.

Для вирішення проблеми очистки виробничої стічної води у вигляді рідких відходів від органічних сполук для можливості її подальшої біологічної обробки, на стадії передочистки запропоновано використання хлорного вапна як окиснювача та коагулянта.

Після відстоювання наступне видалення завислих речовин та залишкового активного хлору відбувається на багат шаровому фільтрі. Фільтр завантажений ферумною стружкою, гранітом та піском. Ферумний гідроксид, який утворюється, служить також додатковим коагулянтом. Існує необхідність переробки (знесолення) розчинів добре розчинних солей, які утворюються при регенерації іонітів на стадії іонного обміну. Вивчалась можливість

видалення з розчинів сульфатів у вигляді нерозчинної солі кальцію сульфату. Вирішена проблема переробки регенераційних розчинів іонітів з метою отримання електрохімічно генерованих реагентів (окиснювачів) для використання їх на стадії передочищення для зменшення витрати хлорного вапна. Це дозволило зменшити органічне навантаження очищеної стічної води по ХСК на 87%.

Ключові слова: очистка; стічна вода; хлорне вапно; іонний обмін; електрохімічно генерований реагент.

1. Вступ

Потрібно зауважити, що технології виробництва харчових продуктів (сиру, рафінованої олії, цукру) припускають застосування концентрованих розчинів хімічних реагентів (кислот, лугів, добре розчинних солей тощо). В результаті чого утворюється потік концентратів (сульфат натрію, хлорид натрію, солі фосфатів тощо), які разом з основним потоком стічних вод надходить на очисні споруди. Для очистки стічних вод підприємств харчової промисловості найбільш застосованою є класична схема біологічного очищення, що включає аеробні та анаеробні процеси. За високих концентрацій добре розчинних солей, наприклад сульфатів, хлоридів, фосфатів, ці процеси гальмуються та глибина очистки стічних вод погіршується. Таким чином, переробка відходів висококонцентрованих солей виробництва харчових підприємств, в тому числі рафінованої олії від операції кислотної рафінації, в формі концентрованих солей сульфату натрію має актуальне значення.

2. Аналіз останніх досліджень і публікацій

Як відомо, основними технологіями солей є кристалізація, хімічні реакції нейтралізації та іонного обміну, електрохімічні процеси та мембранні методи розділення. Спосіб переробки висококонцентрованих розчинів добре розчинних солей визначається природою їх компонентів, кислотно-основними та окисно-відновними властивостями, що визначають їх фазово-дисперсний стан. Деякі процеси протікають при низьких або високих температурах, при підвищеному тиску, із застосуванням каталізаторів [1].

Сьогодні в Україні для знесолення широке застосування отримав іонообмінний процес. Показано [2], що застосування іонообмінної технології можна адаптувати до високих концентрацій добре розчинних солей. Перевагою іонного обміну є можливість очищення стічних вод до заданих концентрацій (в тому числі при високих вихідних концентраціях), низькі енергетичні витрати, здатність до контролю процесу, концентрування забруднень до ступеня, що дозволяє їх утилізувати.

Процес іонного обміну для знесолення належить до



специфічного виду адсорбції, який включає (як стадію) хімічну реакцію іонного обміну. Таким чином забезпечується селективне вилучення компонентів водної системи і одночасне можливе регулювання кислотно-основних властивостей та пов'язаних з ними окисно-відновних, забезпечується добування знесоленої води та розчинів солей з заданими властивостями.

Так, в роботі [3] наведено основні технологічні операції вилучення сульфатів з концентрованих відходів. Умовою реалізації технології є регенерація елюатів іонообмінних смол. Технологія включає основні стадії: аніонування з метою вилучення сульфатів, кристалізація сульфату кальцію (з регенераційних розчинів), електрохімічна генерація реагентів для регенерації іонітів з освітленого після кристалізації розчину. Одночасно в роботі наведено основні параметри щодо стадії іонного обміну, однак можливість застосування електрохімічної генерації реагентів експериментально не обґрунтовано.

В роботі [4] показана можливість добування кислоти і лугу електродіалізом, застосування біполярних мембран для водних розчинів деяких солей, розчинів для регенерації іонітів, засолених стічних вод [5], а також з морської та шахтної води [6; 7]. Однак існує обмеження застосування мембранних методів для концентрованих розчинів солей у зв'язку з явищем асоціації іонів та виділенням кристалів, що негативно впливає на селективність мембран [4]. Небезпека «забивання» мембран органічними речовинами припускає попереднє очищення водних розчинів добре розчинних солей, що є відходами підприємств харчової промисловості, в тому числі підприємств виробництва рафінованої рослинної олії. Тому представляється необхідним дослідження електрохімічних процесів з неактивною мембраною для розділення добре розчинних солей, в тому числі промислових стоків виробництва харчових продуктів.

Внаслідок багатокомпонентного складу стічних вод від рафінації рослинної олії її обробка не повинна бути одностадійною. Стічні води вміщують домішки забруднення органічного та неорганічного походження, а ступінь їхньої токсичності може бути різним.

Очищення промислових стічних вод від рафінації рослинної олії є проблемою, яка не має ефективного вирішення у зв'язку з високою концентрацією органічних речовин високої токсичності (до 50 г/л, з них 9% має здатність до біологічного розкладання). Для зниження концентрації органічних речовин, сульфатів та фосфатів застосовують метод коагулювання в поєднанні з вапнуванням, в тому числі застосуванням хлорного вапна [8; 9; 10].

Для розкладання деяких типів органічних забруднювачів

необхідно використовувати хімічну обробку. На сьогодні найбільш ефективними методами розкладання органічних забруднювачів у промислових стічних водах виробництва рослинної олії є сучасні окислювальні процеси, що включають реакцію Фентона. Процес Фентона заснований на утворенні гідроксорадикалів за допомогою каталітичного розкладання перекису водню під впливом іонів заліза. Гідроксорадикали генерують реакцію окислювальної деструкції органічних сполук



Таким чином, ця технологія демонструє цікаві характеристики для повномасштабного застосування, оскільки вона відбувається при кімнатній температурі та тиску, і не вимагає жодного складного обладнання. Крім того, немає жодних проблем з безпекою чи екологією, пов'язаних з перекисом водню. Отже, існує декілька досліджень, які застосовують цей процес для очищення промислових стічних вод виробництва рафінованої олії [11]. Основним недоліком цієї технології є необхідність видалення розчиненого заліза з очищених стоків. Насправді необхідна кількість каталізатора зазвичай значно перевищує встановлений законом поріг заліза, дозволеного для скидання стічних вод у природні водойми. У наш час після процесу окислення стічні води підлучнюються так, щоб утворювався нерозчинний $\text{Fe}(\text{OH})_3$ з подальшим випадінням в осад у вигляді ферумвмісного шламу. Як правило, ці шлами висушують і направляють на звалища, які не дозволяють повторно використовувати його як каталізатор [12].

Для удосконалення процесів переробки промислових стічних вод було запропоновано включити в систему очисних споруд операції, що включають реакцію Фентона в поєднанні з коагуляцією [13]. Найкращий результат був одержаний при двофазному коагулюванні: витрата коагулянту 40 г/л, 4 г/л перексиду водню, 2 г/л феруму (II) при рН 3, час обробка 1 год. В результаті чого концентрація органічних речовин зменшується на 45%, збільшення здатності до біологічного очищення складає 40%.

З метою зменшення концентрації органічних речовин, покращення здатності до біологічного очищення, зменшення токсичності компонентів рекомендовано процес Фентона та багатофазного коагулювання поєднати з вапнуванням, що призводить до зниження ХСК на 99,3% [14]. При цьому значно покращилася здатність до біологічного розкладання органічних речовин.

На сьогодні наукові зусилля спрямовані на подолання проблем, пов'язаних з переробкою ферумвмісного шламу [15], виділення феруму із шламу та другоразове застосування реакції Фентона.



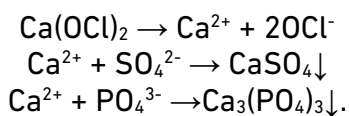
Розглядається можливість застосування інших гетерогенних каталізаторів для реакції Фентона, наприклад ферумвмісної стружки, що надходить з металообробної промисловості [16]. Перспективним також вважають застосування реакції Фентона в комбінованих системах, що поєднує декілька технологічних операцій: використання ультрафіолету, озонування, іонного обміну. Поєднання процесу Фентона з іонним обміном (іоніт Lewatit TR 207) дозволяє вилучити 90% феруму та забезпечити його повторне використання [17]. Слід зауважити, що на пероксид водню припадає до 75% експлуатаційних витрат, які пов'язані з очисткою стічних вод від кислотної рафінації рослинної олії.

Таким чином, пошук наступних шляхів покращення технології очищення промислових стічних вод, в тому числі кислого стоку від рафінації рослинної олії пов'язаний із зниженням витрат товарних реагентів, в тому числі досить недешевого пероксиду водню, на стадії передочищення, збільшення повноти утилізації відходів від регенерації іонітів на стадії знесолення. Водночас перспективними напрямками є застосування більш дешевих реагентів, наприклад хлорного вапна, феруммісткої стружки.

3. Матеріали та методи дослідження

Об'єктом лабораторних досліджень була промислова стічна вода від кислотної рафінації рослинної (соняшникової) олії, яка утворюється при її виробництві на одному з підприємств України. Стічна вода характеризується різким характерним запахом, має темно-коричневий колір, значну каламутність з високим органічним навантаженням у вигляді залишків моно- та поліненасичених жирних кислот, тригліцеридів, фосфоліпідів, альдегідів та великим солевмістом, який обумовлений, в основному, наявністю солей (сульфату натрію та фосфатів).

Для нейтралізації кислого стоку, видалення основної кількості солей у вигляді осадів сульфатів та фосфатів кальцію, окислення органічних забруднень запропоновано використання хлорного вапна Ca(OCl)_2 .



Завдяки тому, що ця сполука має два іона OCl^- , це обумовлює більш високу доступність хлору в порівнянні з NaOCl . Хлорне вапно добре адаптується до різних методів очистки від органічних та неорганічних забруднень. Його стабільність як в твердій, так і в рідкій формах забезпечує простоту зберігання та дозування. Концентрація активного хлору в товарному продукті складає до 65%. Це дозволяє також ефективно нейтралізувати шкідливі патогени, які

можуть існувати в стічних водах харчових виробництв. Для проведення досліджень готували 10% розчин $\text{Ca}(\text{OCl})_2$.

З метою нейтралізації будь-яких залишків OCl^- окиснювача, які ще можуть знаходитися у воді після етапу окислення і перешкоджати подальшому процесу біологічної очистки для видалення розчинених органічних речовин, використовували ферумну стружку як верхній шар у фільтрувальній колонці, яка була завантажена також піском та гравієм. Відпрацьовані сполуки феруму служили додатковим коагулянтном для очистки.



Для лабораторних досліджень готували 40% розчин хлориду кальцію з безводної солі CaCl_2 . З метою прискорення освітлення утворюваних при нейтралізації суспензій використовували флокулянт аніонний поліакриламід Magnafloc 155 у вигляді 0,1% розчину.

Для корегування значення рН розчинів в дослідженнях, регенерації катіоніту та аніоніту готували 1,5% розчин хлоридної кислоти та 4% розчин гідроксиду натрію відповідно.

На технологічній стадії знесолення використовували слабокислотний катіоніт PURE RESIN RS 200 в H^+ формі з обмінною ємністю 4,2 моль/дм³ та сильноосновний аніоніт АВ-17-8 в OH^- формі з обмінною ємністю 1,15 моль/дм³.

Технологічна схема очистки промислових стоків від кислотної рафінації рослинної олії передбачає електрохімічну генерацію окисників, кислих та лужних реагентів з концентрованих розчинів добре розчинних солей (КРДС), які утворюються при регенерації іонітів. Для цього процесу використовували двокамерний електролізер з неактивною діафрагмою та випрямляч змінного струсу LW-K3010D (рис. 1).

У лабораторних дослідженнях були застосовані стандартні методики визначення основних показників якості модельних розчинів та зразків промислової стічної води.

Перелік методик виконання вимірювань, методів визначення якості та використаних засобів виміральної техніки наведено в табл. 1.

Таблиця 1

 Методики виконання вимірювань, методи визначення та засоби
вимірювальної техніки

Показник	Метод вимірювання	Методика виконання вимірювань	Засоби вимірювальної техніки
pH, од	Потенціометричний	ДСТУ 4077-2001	Іономір ЕВ-74 скляний електрод ЕСЛ-63-07
Еh	Потенціометричний	ДСТУ 4077-2001	Іономір ЕВ-74 платиновий електрод ЕПЛ-02
Лужність, ммоль/дм ³	Потенціометричне титрування	ДСТУ-ISO 9963-1:2007	Іономір ЕВ-74 скляний електрод ЕСЛ-63-07
Кислотність, ммоль/дм ³	Потенціометричне титрування	ДСТУ-ISO 9963-1:2007	Іономір ЕВ-74 скляний електрод ЕСЛ-63-07
Сульфати, мг/дм ³	Титриметричний	МВВ № 081/12-0177-05	Бюретка 1-3-2-25-0,1
Хлориди, мг/дм ³	Титриметричний	МВВ № 081/12-0653-09	Бюретка 1-3-2-25-0,1
Фосфати, мг/дм ³	Фотометричний	МВВ № 081/12-0005-01	Фотоелектроколориметр КФК-3
Хлор активний, мг/дм ³	Титриметричний	МВВ № 03-06-18	Бюретка 1-3-2-25-0,1
Натрій, мг/дм ³	Потенціометричний	[*].	Іономір ЕВ-74 Іонселективний електрод Еліс-112Na
Кальцій, мг/дм ³	Титриметричний	ДСТУ ISO 6058:2003	Бюретка 1-3-2-25-0,1
Ферум, мг/дм ³	Фотометричний	МВВ № 081/12-0175-03	Фотоелектроколориметр КФК-3
ХСК, мгО/дм ³	Титриметричний	КНД 211.1.4.021-95	Бюретка 1-3-2-25-0,1

[*] Супрунович В. І. Аналітична хімія в аналізі технологічних та природних об'єктів : навч. посіб. Дніпропетровськ : УДХТУ, 2003. 152 с.

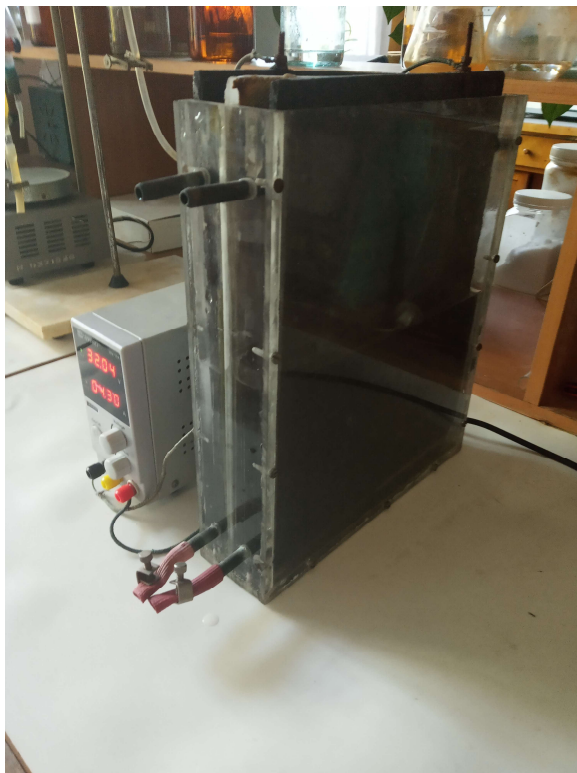


Рис. 1. Діафрагмовий електролізер

4. Результати досліджень раціональних параметрів очищення концентрованих стічних вод – кислого стоку від рафінації рослинної олії з електрохімічною генерацією реагентів.

4.1. Основні елементи технологічної схеми для очищення стічних вод кислого стоку від рафінації рослинної олії

На підставі аналізу літературних даних [2–19] та проведених досліджень із застосуванням промислових стічних вод від одного з промислових об'єктів України, представлено систематизацію елементів технологічної схеми, що передбачає очищення концентрованих промислових стічних вод – кислого стоку від рафінації рослинної олії (табл. 2).

Таблиця 2

 Основні етапи комплексної переробки кислих стоків від кислотної
 рафінації рослинної олії

№	Код	Тип установки	Типовий процес	Функція елементів	Графічне зображення
Рівень 1 Передочищення (в тому числі від органічних домішок)					
1	E1	Хімічний реактор для перетворення в системі "рідина-осад"	Хімічний	Окислення та перетворення в нерозчинну форму органічних та неорганічних домішок в присутності залізної стружки	<p>1-металева стружка 2-гравій 3-пісок</p>
Рівень 2 Іонітне знезолення					
2	E1	Знезолення 1 ступінь. Реактор для розділення в гетерогенній системі "рідина-осад"	Масообмінний, включає як стадію хімічний реактор іонного типу	Катіоніт в Н ⁺ -формі, аніоніт в ОН ⁻ формі з метою вилучення іонів Na ⁺ та SO ₄ ²⁻ відповідно	
3	E2	Знезолення 2 ступінь. Реактор для розділення в гетерогенній системі "рідина-осад"	Масообмінний, включає як стадію хімічний реактор іонного типу	Катіоніт в Н ⁺ -формі, аніоніт в ОН ⁻ формі з метою вилучення іонів Na ⁺ та SO ₄ ²⁻ відповідно	
Рівень 3 Знезолення (кристалізація) концентратів після іонітного знезолення (КРДС₁)					
4	E1	Хімічний реактор для перетворення	Масообмінний, хімічне осадження	Утворення осаду нерозчинних сполук при змішуванні елюатів іонообмінних фільтрів 1 та 2 ступені. Видалення іонів SO ₄ ²⁻ в формі осаду CaSO ₄	
Рівень 4 Переробка концентратів (КРДС₁) з метою добування реагентів					
5	1E	Реактор для електрохімічної генерації реагентів (діафрагмений)	Електрохімічний	Переробка концентратів з метою добування реагентів: кислот, лугів, окислювачів	<p>на допоміжній технологічній операції на окремі етапи переробки КРДС (рівень 1)</p>

Позначення до таблиці 2:

КРДС – концентрований розчин добре розчинних солей;

КРДС 1 – концентрований розчин добре розчинних солей після передочищення (в тому числі від органічних домішок);

КРДС 2.1 – концентрований розчин добре розчинних солей після 1 стадії катіонування;

КРДС 2.2 – концентрований розчин добре розчинних солей після 1 стадії аніонування;

КРДС 3.1 – концентрований розчин добре розчинних солей після 2 стадії катіонування;

КРДС 3.2 – концентрований розчин добре розчинних солей після 2 стадії аніонування;

КРДС 4 – концентрований розчин добре розчинних солей після видалення кристалічного CaSO_4 .

Стічну воду, яка належить до рідких відходів від кислотної рафінації рослинної олії, можна охарактеризувати як концентрований багатокомпонентний розчин домішок органічного та неорганічного походження. Сольовий стан за основною речовиною (35 г Na_2SO_4) можна описати з погляду молекулярної концентрації складової наступним чином: 0,2 моль SO_4^- , 0,5 моль Na^+ .

Цей розчин можна віднести до висококонцентрованого, для якого характерна сильна міжкомпонентна взаємодія. Тому слід вважати, що технологія очистки від сульфатів пов'язана із зміною стану та концентрації інших компонентів, і повинна включати елементи вилучення органічних домішок. Таким чином, вивчалися окремі процеси в елементах багатостадійного очищення даного стоку, що включають: передочищення (в тому числі від органічних домішок), іонітне знесолення, знесолення (кристалізація) концентратів після іонітного знесолення, переробку концентратів з метою добування реагентів.

4.2. Результати досліджень з визначенням основних параметрів та елементів технології очищення кислого стоку від рафінації рослинної олії

В нашій роботі проведено дослідження з визначенням можливостей технології очистки кислого стоку від рафінації рослинної олії, що включають: процеси знесолення із застосуванням іонного обміну, електрохімічну переробку регенераційних розчинів для регулювання кислотно-основних та окисно-відновних властивостей кислого стоку від рафінації рослинної олії в окремих елементах комбінованої системи (на модельних розчинах та стоках одного з підприємств України).

З метою визначення можливості застосування регенераційних розчинів (після електролізу) як реагентів, проводили процеси знесолення за схемою слабокислотний катіоніт – сильноосновний

аніоніт. Такий вибір обумовлений тим, що слабкокислотний катіоніт має велику спорідненість до двовалентних катіонів, володіє високою стійкістю до окислення та механічною міцністю, що дозволяє використовувати його для обробки води, яка містить окисники (пероксид водню, хлор). Сильноосновний аніоніт видаляє більшість аніонних забруднень та має більш високу ефективність регенерації в порівнянні з слабоосновним. Така схема дозволяє отримати знесолену воду, якість якої задовольняє потреби більшості технологічних процесів [17; 18]. Основні технологічні параметри відповідають даним, наведеним І. Н. Трус [2], в тому числі утворення сульфату кальцію в процесах переробки регенераційних розчинів. Технологічна схема також включає обробку регенераційних розчинів (після відділення осаду CaSO_4) в двокамерному електролізері з метою генерації реагентів. На рис. 2, 3, 4, 5, 6 наведено результати досліджень параметрів електрохімічної генерації реагентів (кислоти, лугу, окисника, відновника) з регенераційних розчинів при різних значеннях густини струму на електродах.

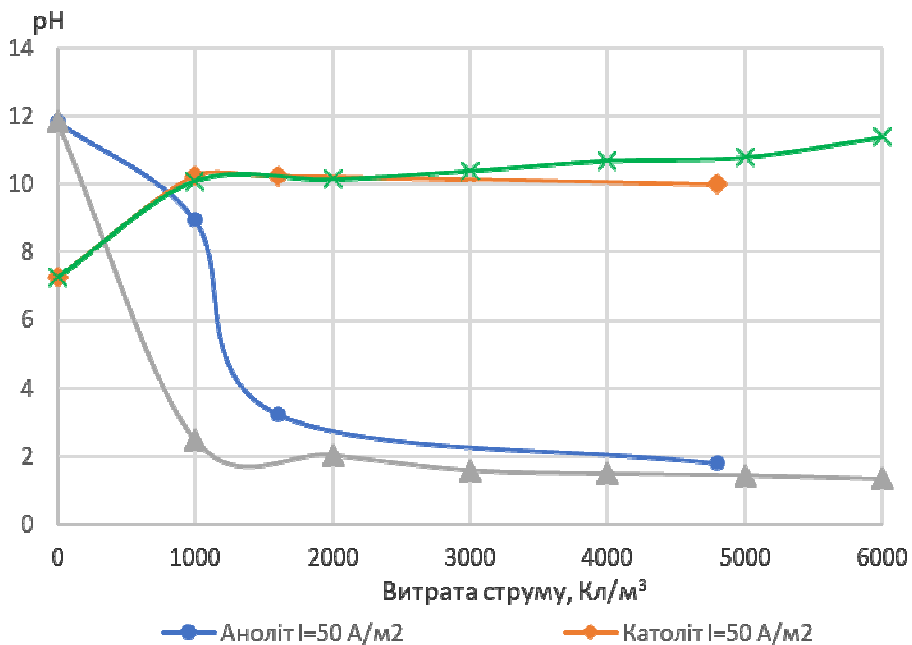


Рис. 2. Залежність рН католіта і аноліта діафрагмового електролізера від щільності та витрати струму

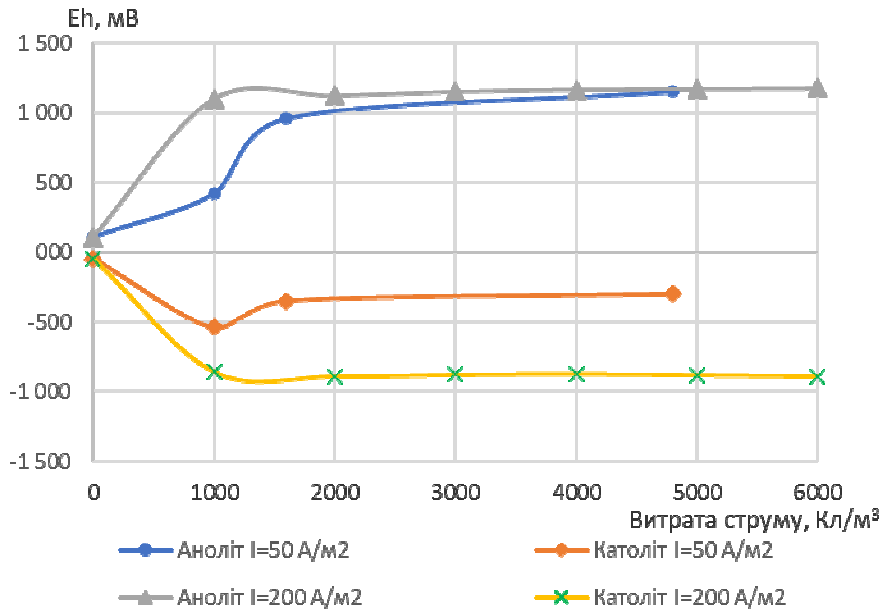


Рис. 3. Залежність Eh католіта і аноліта діафрагмового електролізера від щільності та витрати струму

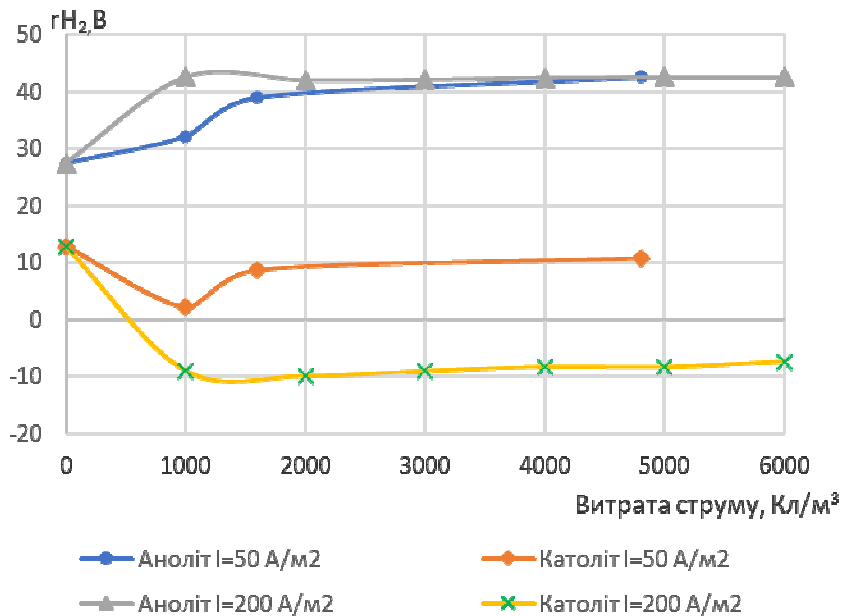


Рис. 4. Залежність g_{H_2} католіта і аноліта діафрагмового електролізера від щільності та витрати струму

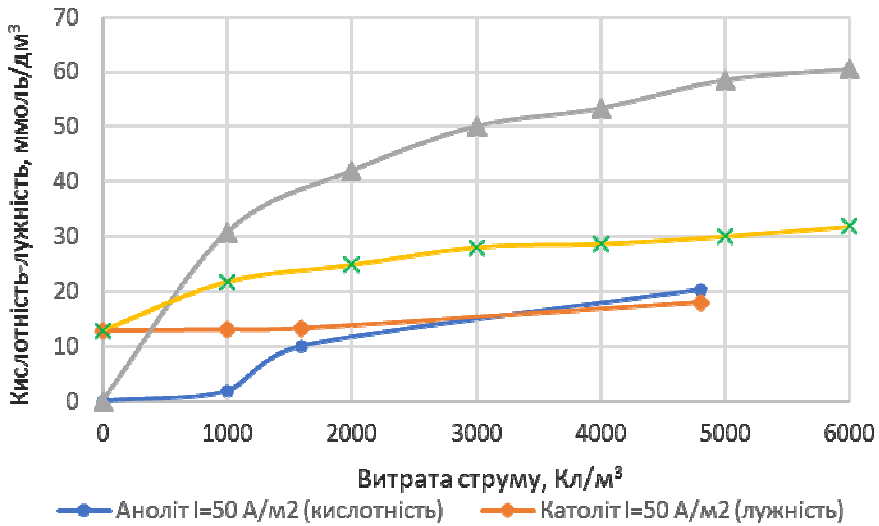


Рис. 5. Залежність кислотності аноліта та лужності католіта діафрагмового електролізера від щільності та витрати струму

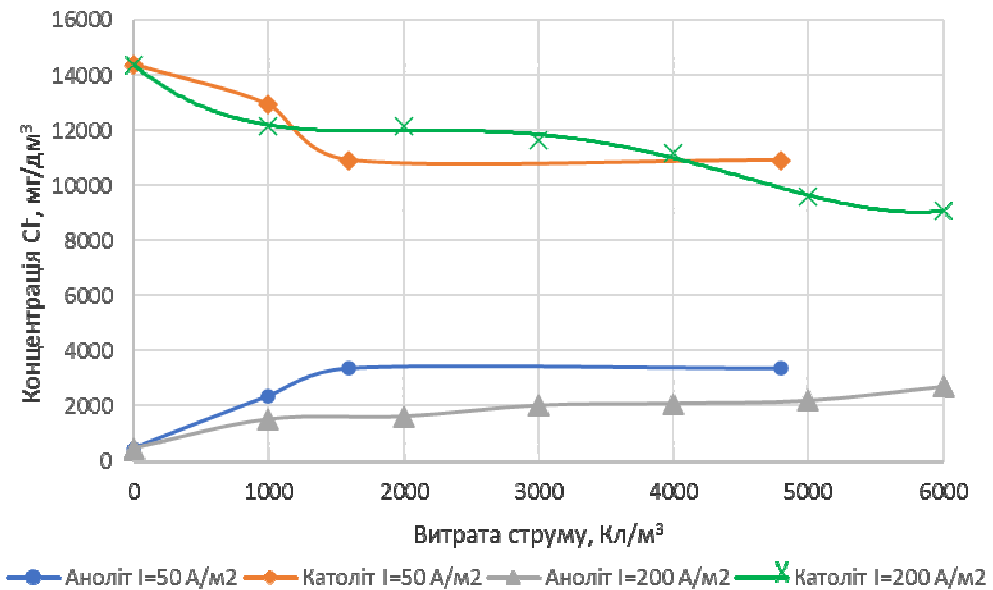
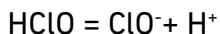
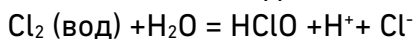


Рис. 6. Залежність концентрації Cl^- в католіті та аноліті діафрагмового електролізера від щільності та витрати струму

В результаті досліджень встановлена можливість електрохімічної генерації лужного реагенту (густина струму $i = 200 \text{ A/m}^2$) з $pH = 11,4$ (рис. 2) та відновника з $Eh = -0,89V$ (рис. 3), кислого реагенту (густина струму $i = 200 \text{ A/m}^2$) з $pH = 1,35$ (рис. 2) та

окисника з $E_h=1,17$ В (рис. 3) відповідно в катодній та анодній камері діафрагмового електролізера при витраті струму 4000 кл/дм³. Електрохімічні процеси, які відбуваються:

анодна камера $2Cl^- - 2e^- = Cl_2$ (вод)



катодна камера $2H_2O + 2e^- = 2OH^- + H_2$

За результатами проведених досліджень можна зробити наступні висновки: аноліт ($E_h=+1,17$ В, $r_{H_2}=40$ В) можна застосовувати на етапі передочищення як окисник, максимальна активність даного окисника проявляється при $pH=3,25$.

Проведений аналіз матеріальних потоків за схемою іонітового обміну, що наведена в роботі [2], яка включає операцію обробки регенераційного розчину реагентом хлоридом кальцію (табл. 3).

Таблиця 3

Аналіз матеріальних потоків іонітового знесолення кислих стоків за технологічними параметрами, що наведені в роботі [2]

Об'єкт дослідження	Na ⁺		SO ₄ ²⁻		Cl ⁻	
	моль-екв/дм ³	г	моль-екв/дм ³	г/дм ³	моль-екв/дм ³	г/дм ³
Стічна вода	0,5	11,5	1,0	48,0	0,27	9,47
Іонітове знесолення 1 ступінь	0,04	0,92	0,017	3,36	0,022	0,795
Іонітове знесолення 2 ступінь	0,005	0,115	0,002	0,096	0,0028	0,099
Регенераційний розчин 1 ступінь	0,79	18,17	0,37	17,76	1,4	49,7
Регенераційний розчин 2 ступінь	0,1	2,3	0,11	5,28	0,18	6,39
Розчин після кристалізації (у вигляді CaSO ₄ після обробки регенераційних розчинів CaCl ₂)	0,89	20,47	0,05	2,4	2,28	80,94

З наведених даних можна визначити, що високі концентрації



хлоридів обмежують застосування наступного етапу його переробки з метою електрохімічної генерації реагентів (у зв'язку з необхідністю створення спеціальних умов експлуатації відповідного обладнання). З метою визначення можливостей зменшення концентрації хлоридів в регенераційних розчинах (для електрохімічної регенерації реагентів) були проведені дослідження на промислових стічних водах від одного з підприємств України.

Промислові стічні води від кислотної рафінації рослинної олії можна характеризувати наступними параметрами: $\text{pH}=2,0-2,2$, вмістом органічних речовин за ХСК = $6,5 \text{ г О/дм}^3$, високим солевмістом, в тому числі сульфатів $20,0 \text{ г/дм}^3$, фосфатів $14,0 \text{ г/дм}^3$, натрію $11,5 \text{ г/дм}^3$. Таким чином, для ефективного вирішення проблеми очищення кислого стоку від рафінації рослинної олії необхідно включити в систему очисних споруд, крім елементів знесолення, також елементи очистки від органічних речовин. Відомо, що в найбільш розвинених країнах для зниження концентрації органічних речовин в стоках від кислотної рафінації рослинної олії використовують реакцію Фентона [11]. Однак, високі витрати пероксиду водню, що обумовлює до 70% витрат від загальних експлуатаційних витрат, обмежує практичну реалізацію цієї технології на очисних спорудах українських підприємств. Тому в цій роботі для попереднього очищення від органічних домішок, вилучення сульфатів і фосфатів застосовували хлорне вапно та ферумну стружку. Водночас було досягнуто зниження концентрації сульфатів на 80% (до $4,0 \text{ г/дм}^3$), фосфатів на 99,8% (до 26 мг/дм^3), ХСК на 72% (до 1820 мгО/дм^3) та створено слаболужне окислювальне середовище ($\text{pH}=8,0$; $E_h = +0,72\text{В}$). Спостерігалось повне знебарвлення обробленої таким методом стічної води (рис. 7). Вважають, що залишкові органічні речовини після такої обробки легко підлягають подальшому біологічному очищенню на очисних спорудах [10].

Так, на підставі проведених розрахунків матеріального потоку рекомендовано на електроліз направлять суміш регенераційних розчинів: від операції знесолення 1 ступеня – 0,3 частки та від операції знесолення 2 ступеня – 0,7 часток.

З врахуванням кислого середовища аноліту з $\text{pH}=2,1$ рекомендовано в якості реагента на стадії передочищення застосувати суміш хлорного вапна з концентрацією 10% та аноліту у співвідношенні: при витраті вапна $0,2 \text{ дм}^3$ та $0,3 \text{ дм}^3$ аноліту ($\text{pH}=2,1$, $E_h = +1,1\text{в}$, $\text{rH}_2=27 \text{ В}$) на 1 дм^3 кислого стоку. Рекомендований час проведення процесу окислення та хімічного осадження становить 2

год. Ефективність очищення від органічних домішок по ХСК становить 87% (до 845 мгО/дм³) при включенні попереднього очищення та іонітного знесолення.



Рис. 7. Очистка та знебарвлення стічної води від кислотної рафінації рослинної олії внаслідок обробки хлорним вапном

В результаті застосування електрохімічно генерованих реагентів на стадії передочищення концентрація хлоридів в системах очисних споруд знижується на 40% в порівнянні з відомим способом [2].

В табл. 4 наведена схема матеріальних потоків за основними компонентами процесів іонітного знесолення після попереднього очищення.

Таким чином, показана можливість іонітного знесолення стічних вод від кислотної рафінації рослинної олії після попереднього очищення із застосуванням хлорного вапна, електрохімічно генерованого окисника та ферумного коагулянту за показниками: для сульфатів – до концентрацій 0,288 г/дм³ та 0,038 г/дм³, хлоридів – до концентрацій 0,568 г/дм³ та 0,071 г/дм³, для натрію – до концентрацій 0,92 г/дм³ та 0,115 г/дм³ для 1 та 2 ступеня знесолення відповідно.



Таблиця 4

Аналіз матеріальних потоків іонітового знесолення кислих стоків
рафінації рослинної олії

Об'єкт дослідження	Na ⁺		SO ₄ ²⁻		Cl ⁻	
	моль-екв/дм ³	г/дм ³	моль-екв/дм ³	г/дм ³	моль-екв/дм ³	г/дм ³
Стічна вода	0,5	11,5	0,04	1,92	0,1	3,55
Іонітне знесолення 1 ступінь	0,04	0,92	0,006	0,288	0,016	0,568
Іонітне знесолення 2 ступінь	0,005	0,115	0,008	0,038	0,002	0,071
Регенераційний розчин 1 ступінь	0,2	4,6	0,0,022	1,056	0,83	29,5
Регенераційний розчин 2 ступінь	0,02	0,26	0,006	0,288	0,027	0,96

Висновки

В результаті проведених досліджень показана можливість застосування очисних споруд фізико-хімічного очищення, що включають передочищення (в тому числі від органічних домішок), іонітне знесолення 1 та 2 ступеня, знесолення (кристалізацію) концентратів після іонітного знесолення, а також переробку концентратів з метою добування реагентів для очистки та отримання води, яку рекомендовано подавати далі на споруди біологічного очищення. При цьому вирішено проблему переробки регенераційних розчинів іонітів з отриманням солей у формі осаду та електрохімічно генерованих реагентів на стадії передочищення. В результаті досліджень встановлена можливість електрохімічної генерації лужного реагенту (густина струму $i = 200 \text{ А/м}^2$) та відновника з $E_h = -0,89 \text{ В}$ та $pH = 11,4$, кислого реагенту (густина струму $i = 200 \text{ А/м}^2$) та окисника з $E_h = 1,17 \text{ В}$ та $pH = 1,35$ відповідно в катодній та анодній камері діафрагмового електролізера при витраті струму 4000 кл/дм^3 .

На підставі проведених розрахунків матеріального потоку рекомендовано на електроліз направляти суміш регенераційних розчинів: від операції знесолення 1 ступеня – 0,3 частки та від операції знесолення 2 ступеня – 0,7 часток.

Встановлено, що в результаті застосування на стадії передочищення в якості реагентів хлорного вапна та аноліту, що утворюється при діафрагмовому електролізі регенераційних

розчинів, було досягнуто зниження концентрації сульфатів на 50–80%, фосфатів – на 90–99%, ХСК – на 87% та створено слаболужне окислювальне середовище ($pH=8,0$, $Eh=+0,72V$, $rH_2=27V$).

В результаті застосування електрохімічно генерованих реагентів на стадії передочищення концентрація хлоридів в системах очисних споруд знижується на 40%.

Запропонована технологія очистки стічної води від кислій рафінації олії за залишковими концентраціями органічних речовин та солей відповідає умовам на скид для подальшого біологічного очищення [10].

1. Губіна К. С. Виробництво неорганічних солей. Київ : ЦСТPI, 2012. 94 с.
2. Трус І. Н., Гомеля Н. Д., Шаблій Т. А. Розділення хлоридів та сульфатів при іонообмінному знесолюванні води / Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», м. Київ.
3. Голтвяницька О. В., Шаблій Т. О., Гомеля М. Д. Електродіалізне отримання сірчаної кислоти та лугу з розчинів сульфату натрію. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2011. № 3/6. С. 18–22.
4. Трус І. Н., Гомеля Н. Д., Радовенчик Я. В. Спосіб концентрування розчинів лугу при електрохімічній обробці елюатів, що містять солі натрію. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2013. № 5/6. С. 20–23.
5. Рабітченко В. М. Комплексна переробка високомінералізованих стоків в екологічно безпечному промисловому водоспоживанні : дис. ... канд. техн. наук. Київ, 2017. 234 с.
6. Jian Hou, Fahd Alghunaimi, Ming Han and Norah Aljuryyed. Removal of High-Concentration Sulfate from Seawater by Ettringite Precipitation Hindawi. *Journal of Chemistry*. 2022. Vol. 2022, Article ID 8723962. 11 pages. URL: <https://doi.org/10.1155/2022/8723962> (дата звернення: 10.05.2024).
7. Кучерик Г. В., Омельчук Ю. А., Гомеля Н. Д. Дослідження процесів пом'якшення при демінералізації шахтних вод на аніоніті АВ-17-8. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2013. № 11 (62). Том 2. С. 35–38.
8. F. Boukhoubza, A. Jail, F. Korchi, L. Loukili Idrissi, H. Hannache, J. C. Duarte, L. Hassani, A. Nejmeddine. Application of lime and calcium hypochlorite for dephenolization and decolorization of olive factory wastewater. *Journal of Environmental Management*. 2009. Vol. 91(1). P. 124–132. DOI:10.1016/j.jenvman.2009.07.004
9. N. Khandaker, Iffat Afreen, T. Akter. Treatment of textile wastewater using calcium hypochlorite oxidation followed by waste iron rust aided rapid filtration for color and COD removal for application in resources challenged Bangladesh. *Groundwater for Sustainable Development*. 2020. Vol. 10. P. 100342. DOI:10.1016/j.gsd.2020.100342
10. F Boukhoubza. Application of lime and calcium hypochlorite in the dephenolisation and discolouration of olive mill wastewater. *Journal of Environmental Management*. 2009. Vol. 91(1). P. 124–132. DOI:10.1016/j.jenvman.2009.07.004
11. Eva Domingues, João Gomes, Margarida J. Quina, Rosa M. Quinta-Ferreira and Rui C. Martins. Detoxification



of Olive Mill Wastewaters by Fenton's Process. *Chemical Engineering Processes and Forest Products Research Center, Department of Chemical Engineering, Faculty of Sciences and Technology / University of Coimbra, Rua Sílvio Lima, 3030-790 Coimbra, Portugal.*

12. Matheus Pimentel Prates, Suzana Maria de Oliveira Loures Marcionílio, Karine Borges Machado, anyelle Medeiros de Araújo, Carlos A. Martínez-Huitle, Arizeu Luiz Leão Arantes 1 and José Eduardo Ferreira da Silva Gadêlha Fenton: A Systematic Review of Its Application in Wastewater Treatment / National Institute for Alternative Technologies of Detection, Toxicological Evaluation and Removal of Micropollutants and Radioactives (INCT-DATREM), Institute of Chemistry, UNESP, Araraquara 14800-900, SP, Brazil.

13. Ramiro Martins. Treating Pomace Olive Oil Wastewater by Coagulation and Fenton's Process. *Technology and Management School / Polytechnic University of Bragança, 5300-253 Bragança, Portugal; LSRE-LCM Laboratory of Separation and Reaction Engineering-Laboratory of Catalysis and Materials, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465, Porto, Portugal; ALICE – Associate Laboratory in Chemical Engineering, FEUP, Porto, Portugal.*

14. Carlos Amor, Leonilde Marchão, Marco S. Lucas and José A. Peres Application of Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Recalcitrant Agro-Industrial Wastewater. A Review Centro de Química de Vila Real, Departamento de Química, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 5000-801 Vila Real, Portugal.

15. Mohamed Ayoub. Fenton process for the treatment of wastewater effluent from the edible oil industry. Public Works Engineering Department, Faculty of Engineering, Tanta University, Tanta, Egypt.

16. Rui C. Martins, Rosa Quinta-Ferreira. Nanofiltration and Fenton's process over iron shavings for surfactants removal University of Coimbra. *Environmental Technology*. Vol. 35(18).

17. Sahoo Mihir Kumar. Degradation and mineralization of organic contaminants by Fenton and photo-Fenton processes. Review of mechanisms and effects of organic and inorganic additives Department of Chemistry, North-Eastern Hill University, Shillong – 793 022, Meghalaya, INDIA.

18. Weak Acid Cation Exchange Resins. Catalog Number : WACE110864SUN Application: Potable Water Softening.

19. Mohamed Elbehil Chapter 08 – Ion Exchange, Water Demineralization & Resin Testing. All Rights Reserved.

REFERENCES:

1. Hubina K. S. Vyrobnystvo neorhanichnykh solei. Kyiv : TsSTRI, 2012. 94 s.
2. Trus I. N., Homelia N. D., Shablii T. A. Rozdilennia khlorydiv ta sulfativ pry ionoobminnomu znesoliuvanni vody / Natsionalnyi tekhnichniy universytet Ukrainy «Kyivskiy politekhnichniy instytut», m. Kyiv.
3. Holtvianytska O. V., Shablii T. O., Homelia M. D. Elektrodializne otrymannia sirchanoi kysloty ta luhu z rozchyniv sulfatu natriiu. *Skhidno-Yevropeyskyi zhurnal peredovykh tekhnolohii*. 2011. № 3/6. S. 18–22.
4. Trus I. N., Homelia N. D., Radovenchyk Ya. V. Sposib kontsentruvannia rozchyniv luhu pry elektrokhimichnii obrobsi

eliativ, shcho mistiat soli natriiu. *Skhidno-Yevropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnolohii*. 2013. № 5/6. S. 20–23. **5.** Rabitchenko V. M. Kompleksna pererobka vysokomineralizovanykh stokiv v ekolohichno bezpechnomu promyslovomu vodospozhyvanni : dys. ... kand. tekhn. nauk. Kyiv, 2017. 234 s. **6.** Jian Hou, Fahd Alghunaimi, Ming Han and Norah Aljuryyed. Removal of High-Concentration Sulfate from Seawater by Ettringite Precipitation Hindawi. *Journal of Chemistry*. 2022. Vol. 2022, Article ID 8723962. 11 pages. URL: <https://doi.org/10.1155/2022/8723962> (data zvernennia: 10.05.2024). **7.** Kucheryk H. V., Omelchuk Yu. A., Homelia N. D. Doslidzhennia protsesiv pomiakshennia pry demineralizatsii shakhtnykh vod na anioniti AV-17-8. *Skhidno-Yevropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnolohii*. 2013. № 11 (62). Tom 2. S. 35–38. **8.** F. Boukhoubza, A. Jail, F. Korchi, L. Loukili Idrissi, H. Hannache, J. C. Duarte, L. Hassani, A. Nejmeddine. Application of lime and calcium hypochlorite for dephenolization and decolorization of olive factory wastewater. *Journal of Environmental Management*. 2009. Vol. 91(1). P. 124–132. DOI:10.1016/j.jenvman.2009.07.004 **9.** N. Khandaker, Iffat Afreen, T. Akter. Treatment of textile wastewater using calcium hypochlorite oxidation followed by waste iron rust aided rapid filtration for color and COD removal for application in resources challenged Bangladesh. *Groundwater for Sustainable Development*. 2020. Vol. 10. P. 100342. DOI:10.1016/j.gsd.2020.100342 **10.** F Boukhoubza. Application of lime and calcium hypochlorite in the dephenolisation and discolouration of olive mill wastewater. *Journal of Environmental Management*. 2009. Vol. 91(1). P. 124–132. DOI:10.1016/j.jenvman.2009.07.004 **11.** Eva Domingues, João Gomes, Margarida J. Quina, Rosa M. Quinta-Ferreira and Rui C. Martins. Detoxification of Olive Mill Wastewaters by Fenton's Process8. Chemical Engineering Processes and Forest Products Research Center, Department of Chemical Engineering, Faculty of Sciences and Technology / University of Coimbra, Rua Sílvio Lima, 3030–790 Coimbra, Portugal. **12.** Matheus Pimentel Prates, Suzana Maria de Oliveira Loures Marcionílio, Karine Borges Machado, anyelle Medeiros de Araújo, Carlos A. Martínez-Huitle, Arizeu Luiz Leão Arantes 1and José Eduardo Ferreira da Silva Gadêlha Fenton: A Systematic Review of Its Application in Wastewater Treatment / National Institute for Alternative Technologies of Detection, Toxicological Evaluation and Removal of Micropollutants and Radioactives (INCT-DATREM), Institute of Chemistry, UNESP, Araraquara 14800–900, SP, Brazil. **13.** Ramiro Martins. Treating Pomace Olive Oil Wastewater by Coagulation and Fenton's Process. *Technology and Management School / Polytechnic University of Bragança*, 5300–253 Bragança, Portugal; LSRE-LCM Laboratory of Separation and Reaction Engineering-Laboratory of Catalysis and Materials, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200–465, Porto, Portugal; ALICE – Associate Laboratory in Chemical Engineering, FEUP, Porto, Portugal. **14.** Carlos Amor, Leonilde Marchão, Marco S. Lucas and José A. Peres Application of Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Recalcitrant Agro-Industrial Wastewater. A Review Centro de Química de Vila Real,

Departamento de Química, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 5000-801 Vila Real, Portugal. **15.** Mohamed Ayoub. Fenton process for the treatment of wastewater effluent from the edible oil industry. Public Works Engineering Department, Faculty of Engineering, Tanta University, Tanta, Egypt. **16.** Rui C. Martins, Rosa Quinta-Ferreira. Nanofiltration and Fenton's process over iron shavings for surfactants removal University of Coimbra. *Environmental Technology*. Vol. 35(18). **17.** Sahoo Mihir Kumar. Degradation and mineralization of organic contaminants by Fenton and photo-Fenton processes. Review of mechanisms and effects of organic and inorganic additives Department of Chemistry, North-Eastern Hill University, Shillong – 793 022, Meghalaya, INDIA. **18.** Weak Acid Cation Exchange Resins. Catalog Number : WACE110864SUN Application: Potable Water Softening. **19.** Mohamed Elbehil Chapter 08 – Ion Exchange, Water Demineralization & Resin Testing. All Rights Reserved.

Korchyk N. M., Candidate of Engineering (Ph.D.), Associate Professor, Romanenko O. P., Master (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne, n.m.korchyk@nuwm.edu.ua, romanenko_ba23@nuwm.edu.ua)

PROCESSING OF INDUSTRIAL WASTEWATER FROM THE ACID REFINING OPERATION OF VEGETABLE OIL

The processing of food processing waste in the form of highly concentrated solutions of sodium salts, sulphates and phosphates generated from the acid refining of vegetable oils is of great importance. Acidic effluent, which refers to liquid waste from vegetable oil refining, can be described as a concentrated multicomponent solution of impurities of organic and inorganic origin. The salt state of the main substance (35 g of Na₂SO₄) can be described in terms of the molecular concentration of the component as follows: 0.2 mol SO₄⁻, 0.5 mol Na⁺.

Thus, this solution can be classified as highly concentrated, characterised by strong intercomponent interaction. Therefore, it should be assumed that the technology of sulphate purification is associated with a change in the state and concentration of other components and should include elements of organic impurities removal. Thus, we studied individual processes in the elements of the multistage process of this wastewater treatment, which includes: pre-treatment (including organic impurities), ionic desalination,

desalination (crystallisation) of concentrates after ionic desalination, processing of concentrates to extract reagents.

To solve the problem of industrial wastewater treatment in the form of liquid waste from organic compounds for the possibility of its further biological treatment, the use of chlorine lime as an oxidising agent and coagulant is proposed at the pre-treatment stage.

After sedimentation, the subsequent removal of suspended solids and residual active chlorine takes place on a multilayer filter. The filter is loaded with ferrous chips, granite and sand. The resulting ferric hydroxide also serves as an additional coagulant. There is a need to recycle (desalinate) solutions of well-dissolved salts formed during the regeneration of ionites at the stage of ion exchange. The possibility of removing sulphates from solutions in the form of insoluble calcium sulphate salt was studied. The problem of processing regeneration solutions of ionites to obtain electrochemically generated reagents (oxidants) for use at the pretreatment stage to reduce the consumption of chlorine lime was solved. This made it possible to reduce the organic load of treated wastewater by COD by 87%.

***Keywords:* treatment; wastewater; bleach; ion exchange; electrochemically generated reagent.**