

УДК 504.053:628.316.12:504.06
№ держреєстрації 0119U102779
Інв. №

МІНІСТЕРСТВО ЕНЕРГЕТИКИ ТА ЗАХИСТУ ДОВКІЛЛЯ УКРАЇНИ

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

61166, м. Харків, вул. Бакуліна, 6, тел./ факс. (057) 702 15 92



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор УКРНДІЕП

д-р геогр. наук, проф.

А. В. Грищенко

грудня 2019 року

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ
за темою № 30/1.6-19

РОЗРОБЛЕННЯ РЕКОМЕНДАЦІЙ ЩОДО ПОПЕРЕДЖЕННЯ ЗАБРУДНЕННЯ
ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМ КОНЦЕНТРОВАНИМИ СТИЧНИМИ ВОДАМИ
ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ
(проміжний)


Науковий керівник НДР
зав. лабораторії

І. В. Зінченко

2019

СПИСОК АВТОРІВ

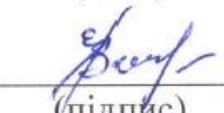
Науковий керівник НДР
зав. лабораторії міських і
виробничих стічних вод



(підпис)
(дата)

І. В. Зінченко
(реферат, вступ, розділи 1 – 7,
висновки)

Відповідальні виконавці:
провідний наук. співроб.,
кандидат. техн. наук



(підпис)
(дата)

О.В. Бабіч
(реферат, вступ, розділи 1 – 7,
висновки)

Виконавці:


Старш. наук. співроб.
кандидат. техн. наук



(підпис)
(дата)

О.П. Одинцова
(розділи 1 – 2, 5)


Наук. співроб.



(підпис)
(дата)

О.Ю. Шостенко
(розділ 3, 7)


Наук. співроб.



(підпис)
(дата)

К.О. Цитлішвілі
(розділ 4, 5)

Інженер III категорії



(підпис)
(дата)

К.С. Кононенко
(розділ 4)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 124 с., 5 табл., 4 рис., 71 джерел, 4 додатки

ХАРЧОВА ПРОМИСЛОВІСТЬ, СТІЧНІ ВОДИ, МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД, ПОКАЗНИКИ СТІЧНИХ ВОД ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ, БЮДИСКОВА УСТАНОВКА

Об'єкт досліджень – методи очищення стічних вод харчової промисловості.

Мета роботи – розроблення сучасної технології очищення стічних вод, яка забезпечить високу ефективність видалення забруднюючих речовин за умови забезпечення чинних нормативів.

Методи дослідження – аналітичні та хімічні.

У ході робіт за договором проведено аналіз вітчизняної і світової науково-технічної літератури щодо існуючих методів очищення стічних вод харчової промисловості. На підставі власних хімічних досліджень і узагальненому аналізу літературних даних визначено склад виробничих стічних вод харчової промисловості за основними показниками забруднюючих речовин залежно від підгалузі промисловості. Проведено порівняння існуючих традиційних і сучасних технологій оброблення виробничих стічних вод підприємств галузі і визначені найкращі технології очищення стічних вод. Встановлено, що на сьогодні, у світовій практиці, для очищення стічних вод харчової промисловості, поширюється використання технологій на підставі мембранних, фотохімічних AOPs-систем (Advanced Oxidation Processes), біосорбційних методів. Встановлено, що найбільш ефективними технологіями очищення відповідних стічних вод, стосовно до економічних і екологічних умов України, є комбіновані технології, засновані на поєднанні сучасних фізико-хімічних методів і біосорбційного оброблення стічних вод.

Робота за договором продовжується.

Умови одержання звіту: за договором. УКРНДІЕП, 61166, м. Харків, вул. Бакуліна, 6

ЗМІСТ

	С.
Перелік скорочень та умовних позначок.....	6
Вступ.....	8
1 Стан питання.....	9
2 Склад виробничих стічних вод харчової промисловості за основними показниками забруднюючих речовин залежно від підгалузі промисловості.....	12
2.1 М'ясна промисловість.....	18
2.2 Молочна промисловість.....	18
2.3 Рибна промисловість.....	19
2.4 Харчосмакова промисловість.....	20
3 Поводження з відходами, що утворюються на харчових підприємствах.....	31
4 Результати фізико-хімічних аналізів проб стічних вод підприємств харчової промисловості, що проведені в УКРНДІЕП.....	39
5 Аналіз існуючих методів очищення стічних вод харчової промисловості.....	42
5.1 Традиційні методи очищення висококонцентрованих стічних вод...	42
5.1.1 Фізико-хімічні методи очищення.....	43
5.1.2 Хімічні методи очищення.....	54
5.1.3 Біологічні методи очищення.....	56
5.2 Сучасні технології очищення стічних вод харчової промисловості..	60
5.2.1 Сучасні фізико-хімічні методи очищення.....	60
5.2.2 Сучасні біологічні методи очищення.....	79
5.2.2.1 Біосорбційний метод з використанням іммобілізованої біоплівки.....	79
5.2.2.2 Технологія з використанням мембранних біореакторів.....	82
5.2.2.3 Анаеробно-аеробна ферментація.....	83
5.2.2.4 Біохімічна технологія з отриманням біогазу.....	87
5.2.2.5 Фітотехнологія	89

5.2.2.6 Технологія гібридного фотосинтезу.....	91
6 Визначення найкращих доступних технологій очищення стічних вод підприємств харчової промисловості стосовно до економічних і екологічних умов України.....	93
7 Розроблення програми моніторингового спостереження у місті скиду стічних вод.....	99
Висновки.....	103
Перелік джерел посилання.....	106
Додаток А Технічне завдання.....	115
Додаток Б Внутрішня рецензія	117
Додаток В Зовнішня рецензія	118
Додаток Г Витяг з протоколу засідання Вченої ради УКРНДІЕП.....	120

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАК

- АО – анодне окислення;
- АОП – вдосконалені процеси окислення;
- АПАР – аніонні поверхнево-активні речовини;
- БВК – білковий вітамінний концентрат;
- БГКП – бактерії групи кишкової палички;
- БОС – біологічні очисні споруди
- БСК – біологічне споживання кисню;
- БСК₅ – біологічне споживання кисню (протягом 5 діб);
- ВВП – внутрішній валовий продукт;
- ВВР – вищі водяні рослини;
- ВСВ – висококонцентровані стічні води;
- ГДК – гранично допустимі концентрації речовин;
- ГПС – гранично припустимі скиди;
- ЕК – електрокоагуляція;
- ЕФ – електрофентонове очищення;
- ЄС – Європейський Союз;
- НП – нафтопродукти;
- ПВА – полівінілацетат;
- ПАР – поверхнево-активні речовини;
- ПО – процеси окиснення;
- ПО – прямий осмос;
- ПП – продукти перетворення;
- ППА – поліакриламід;
- СОС – сліди органічних сполук;
- СПО – система попереднього очищення;
- СПАР – синтетичні поверхнево-активні речовини;
- ТПМ – тонкоплівкові композитні мембрани;
- УФ – ультрафіолетове опромінювання;

УФ-ПО – ультрафіолетові процеси окислення;

УФ-С/Н₂О₂/ІДК-Сu – фотофентоноподібний процес, з використанням комплексу імінодісукцінової кислоти;

ФЕПФ – фотоелектронний процес Фентона;

ХСК – хімічне споживання кисню;

НАРІХ – технологія поєднання процесу фотосинтезу водоростей та іонного обміну;

рН – водневий показник;

PTFE – політетрафторетилен;

SPEF – фотоелектронно-фентоновий процес.

ВСТУП

На сьогодні, завдяки перспективному розвитку малих форм бізнесу, з'явилося багато підприємств харчової промисловості, внаслідок діяльності яких утворюється великий обсяг дуже забруднених стічних вод. Міські очисні споруди не можуть впоратися з навантаженням, що здійснюють ці стоки, проте в сільській місцевості, часто, взагалі відсутні каналізаційні споруди. Неочищені або недостатньо очищені стічні води, що потрапляють у водні екосистеми, негативно впливають на фізичні і органолептичні властивостей води, сприяють збільшенню вмісту органічних речовин, сульфатів, хлоридів, біогенних елементів тощо, а також патогенних мікроорганізмів, що призводить до значного забруднення поверхневих водних об'єктів, зменшенню біорізноманіття і біопродуктивності та впливає на зниження їх рекреаційного значення.

Тому розроблення рекомендацій щодо попередження забруднення водних екосистем концентрованими стічними водами харчової промисловості є актуальним завданням спрямованим на охорону навколишнього природного середовища і захист здоров'я людини.

Тема даної науково-дослідної роботи (надалі – НДР) відповідає пріоритетному напрямку діяльності Мінекоенерго щодо забезпечення інтегрованого управління водними ресурсами на основі екосистемного підходу за басейновим принципом з урахуванням Водної Рамкової Директиви ЄС і Цілі 2. Поліпшення екологічної ситуації та підвищення рівня екологічної безпеки (охорона водних ресурсів) Основних засад (стратегії) державної екологічної політики України на період до 2020 року.

НДР розрахована на три роки і виконується у три етапи.

Результати НДР можуть бути впроваджені під час модернізації існуючих або проектуванні і будівництві нових локальних очисних споруд підприємств харчової промисловості.

1 СТАН ПИТАННЯ

Сьогодні вітчизняна харчова промисловість є однією з провідних галузей України, що динамічно розвивається. В Україні промислове виробництво харчових продуктів об'єднує понад 40 підгалузей і виробництв, понад 22 тис. підприємств, на яких зайнято більше мільйона працюючих [1]. Найбільша кількість здійснює виробництво м'яса та м'ясопродуктів, олії та тваринних жирів, борошномельно-круп'яної продукції, хліба, хлібобулочних і борошняних виробів тощо. За даними Держстандарту [2] в загальному обсязі промислової продукції харчова переробна промисловість складає 21 відсоток, її частка у загальному обсязі ВВП складає 5 відсотків.

У 2018 році обсяг реалізації харчових продуктів, напоїв та тютюнових виробів досягнув 504 млрд грн, за різними оцінками, продукція харчової промисловості складає 15 – 21% від усієї промислової продукції, що виробляється в Україні [2]. За цим показником галузь вийшла на перше місце серед всіх галузей промисловості. Суттєві внутрішні і зовнішні інвестиції в українські підприємства харчової промисловості, а також впровадження міжнародного досвіду стали поштовхом до позитивних змін у галузі, привели до значного покращання якості продукції.

Однак, стрімкий розвиток галузі обумовлює те, що підприємства харчової промисловості (молокозаводи, винні заводи, дріжджові заводи, кондитерські фабрики, м'ясокомбінати та ін) є одними з найбільших водоспоживачів, де 95% стічних вод, що утворюються в процесі виробництва, містять високі концентрації забруднюючих речовин. Для отримання готової продукції витрачається в кілька разів більше води, ніж обробляється сировини.

Найбільшими споживачами водних ресурсів у харчовій промисловості є м'ясна, молочна, цукрова промисловості, а також виробництво пива та алкогольних напоїв (рис. 1.1).

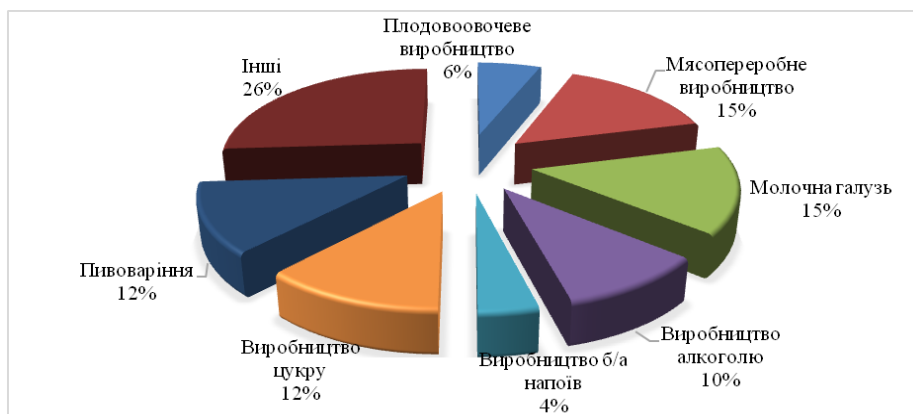


Рисунок 1.1 – Найбільші споживачі водних ресурсів у харчовій промисловості

В останній час спостерігається тенденція щодо збільшення концентрації забруднюючих речовин у виробничих стічних водах [3, 4] у зв'язку із скороченням споживання свіжої води за рахунок зростання вартості послуг водоспоживання, впровадженням заходів щодо скорочення витрат води, використанням оборотних систем, а також недосконалі технології виробництв. Харчова промисловість є одним з основних споживачів прісної води і одним з найбільш значних забруднювачів водних об'єктів. Відповідно до Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення [5] для підприємств встановлені вимоги до складу та властивостей стічних вод, що скидаються до системи централізованого водовідведення, для безпечного їх відведення та очищення на каналізаційних очисних спорудах.

Результати обстеження роботи міських очисних споруд фахівцями УКРНДІЕП показали, що найчастіше порушують нормативні вимоги на скидання стічних вод в міську каналізацію саме підприємства харчової промисловості [6–9].

Стічні води підприємств харчової промисловості належать до категорії висококонцентрованих і мають нестабільні за якістю і кількістю показники. Такі стічні води є складною полідисперсною системою і містять різні за своєю природою забруднення: жир, молоко, луску, шерсть, кров, шматочки тканин тварин, солі, мінеральні нерозчинні домішки, миючі засоби та ін. Ці води характеризуються високими показниками БСК, ХСК, зважених і жироподібних речовин та ін. Крім того, небезпека забруднення водних об'єктів обумовлена тим, що в ряді випадків

підприємства харчової промисловості не мають централізовані системи каналізації, а також відсутні або недосконалі системи очищення стічних вод [3] Тому майже всі виробництва харчової промисловості, на підставі Додатку 1 до Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення [5] внесені до Переліку виробничих процесів, при здійсненні яких необхідно мати локальні очисні споруди для попереднього очищення стічних вод, що утворюються.

Стічні води харчової промисловості, що мають високу концентрацію забруднюючих речовин, без попереднього (локального) очищення не можуть бути спрямовані на міські очисні споруди, природні водойми, оскільки можуть спричинити пригнічення процесу біологічної очистки. Надходження на біологічні очисні споруди стічних вод з високим вмістом зважених і органічних речовин може привести до порушення кисневого режиму в спорудах, а також до зміни концентрації іонів водню, що супроводжується значним підкисленням середовища, що також може викликати зміну мікрофлори, збільшити муловий індекс і привести до виносу активного мулу з очисних споруд.

Також, слід зазначити, що надходження стічних вод цієї категорії підприємств в міську каналізаційну мережу, де досить довгий час вони знаходяться в анаеробних умовах, призводить до їх закиснення в результаті бродіння та зниження рН, що призводить до корозії колекторів. Жири, що знаходяться в стічних водах, спричиняють негативний вплив на каналізаційну систему, а саме приводять до замулювання трубопроводів та порушення режиму роботи очисних споруд. Скиди таких стічних вод в навколишнє середовище призводить до забруднення поверхневих і підземних вод, впливає на збільшення хімічного споживання кисню, евтрофікацію, дисбаланс екосистем і в цілому негативно впливає на стан здоров'я людини.

Застосовувані сьогодні методи і технології очищення висококонцентрованих стоків є недосконалими і часто не забезпечують необхідний ступінь очищення стічних вод і утилізацію осаду, що утворюється в цьому процесі. Таким чином, екологічні проблеми очищення стічних вод харчової промисловості не вирішено і вимагають подальшого вивчення і дослідження альтернативних високоефективних методів.

2 СКЛАД ВИРОБНИЧИХ СТІЧНИХ ВОД ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ ЗА ОСНОВНИМИ ПОКАЗНИКАМИ ЗАБРУДНЮЮЧИХ РЕЧОВИН ЗАЛЕЖНО ВІД ПІДГАЛУЗІ ПРОМИСЛОВОСТІ

Харчова промисловість є одним з найбільших споживачів прісної води, а стічні води її підприємств відносяться до категорії найбільш забруднених, що являє серйозну небезпеку для поверхневих водних об'єктів та екології взагалі.

У Міжнародній стандартній галузевої класифікації (МСОК; ISIC - International Standard Industrial Classification of All Economic Activities) харчові виробництва віднесено до розділу обробної промисловості, самостійними підрозділами в якій виділені виробництво харчових продуктів, виробництво напоїв, виробництво тютюнових виробів. До складу харчової промисловості входять м'ясна, молочна і рибна промисловість, а також харчосмакова промисловість, що об'єднує групу спеціалізованих підгалузей з виробництва продовольчих товарів переважно із сировини рослинного походження (цукрова, олійно-жирова, хлібопекарська, виноробна, спиртова, лікєро-горілочна, пивобезалкогольна, кондитерська, макаронна, плодоовочева, дріжджова, крохмалепатокова, тютюнова та деякі інші виробництва) [10].

Такі стічні води є складними полідисперсними системами, які містять різні за природою забруднення (органічні сполуки (білки, вуглеводи, жироподібні речовини), солі, мінеральні нерозчинні домішки, та ін.), характеризуються високими показниками БСК, ХСК, завислих речовин, а також СПАР (як наслідок використання миючих засобів). У табл. 2.1 надані відомості щодо забруднюючих компонентів і речовин, що надходять зі стічними водами різних галузей харчової промисловості, джерела утворення стічних вод та традиційні методи очищення.

Середньостатистичні показники вмісту забруднюючих речовин в стічних вод підприємств харчової промисловості представлені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.1 – Компоненти і забруднюючі речовини, що надходять зі стічними водами різних галузей харчової промисловості, джерела утворення стічних вод та традиційні методи очищення

п/п	Промисловість	Підприємство	Основні компоненти і забруднюючі речовини стічних вод	Джерела утворення стічних вод (місце утворення або технологічна операція)	Традиційні методи очищення
1	М'ясна		завислі речовини, жири органічні речовини (переважно білки), азот загальний, фосфати	забойний цех після миття обладнання	біологічний метод попереднє очищення - флотація
2	Молочна	маслоробне, сироварне, молокопереробне молочноконсервне	органічні речовини (переважно молочні білки, казеїн), жири, жирні кислоти завислі речовини	шлам молокоочисників та сепараторів, від миття їх і танків для приймання молока і вершків, від миття танків для дозрівання вершків, для заквашування сметани, кисломолочних продуктів, масловичотівників, автоматів для фасування масла; в цехах виготовлення продуктів із незбираного молока від миття танків.	біологічний метод
3	Рибна		органічні речовини, жири, білки фосфати, кров, сіль	миття риби, миття обладнання, інвентарю, тари та підлог	механічний, біологічний методи та знезараження
4	Харчосмакова	плодоовочеве і консервне	завислі речовини, органічні речовини (переважно вуглеводи), мінеральний залишок, розчинні та нерозчинні колоїдні речовини	стічні води при сортуванні сировини на конвеєрі, систематичному митті сировини напівфабрикатів, розділці напівфабрикатів та їх порціонування, термічної обробки або бланшировки, розфасовки напівфабрикатів, заливці, стерилізації і автоклавуванні.	механічний, фізико-хімічний та біологічний методи
5		виноробне <i>Виробництво виноградного соку:</i>	завислі органічні речовини, азот амонійний, органічні речовини (переважно вуглеводи), нітрати, сухий залишок	миття обладнання, трубопроводів, підлоги господарсько-побутові потреби	механічний, фізико-хімічний та біологічний методи
6		<i>Первинного виноробства</i>	стеблини, залишки листя, невеликі частки фруктів	від миття апаратури, трубопроводів, підлоги охолодження дріжджового розведення у апаратах та сепараторах, а також переливна вода від баків господарсько-побутові потреби	
7		<i>Винний завод міського типу:</i>	завислі речовини, нітрати, фруктові луги, кислоти, органічні речовини, азот	миття обладнання, трубопроводів, підлоги, від обробки корок; стічні води підготовки холодно-компресорної станції господарсько-побутові потреби	

			амонійний, нітрати, сухий залишок		
8		<i>Виробництво шампанських вин:</i>	завислі речовини, азот амонійний, органічні речовини, нітрати, мінеральний залишок	миття підлоги, трубопроводів та апаратури; стічні води від охолодження апаратів; господарсько-побутові потреби	
9		<i>Виробництво коньячного спирту:</i>	завислі речовини, азот амонійний, органічні речовини, нітрати, сухий залишок	надлишкові води охолодження спирту в дефлегматорі та від холодильника; миття апаратури, обладнання, трубопроводів, підлог; господарсько-побутові потреби	
10		спиртове та лікєро-горіччане	завислі речовини, сухий залишок, азот загальний,	охолодження, брагоректифікаційного апарату, дріжджегенераторів, бродильних чанів; від миття обладнання, трубопроводів, підлог	очистка на полях фільтрації або зрошення. Раціональним способом попередньої очистки стічних вод спиртового виробництва є анаеробне бродіння, а також для зниження концентрації, розбавлення стоків чистою водою.
		<i>Спиртові заводи на паточній сировині:</i>	азот амонійний, нітрити, ХСК, БСК	господарсько-побутові потреби	
		<i>Паточна барда:</i>	органічні речовини (переважно вуглеводи), фосфор, калій, азот		
11		<i>Лікєро-горіччані заводи</i>	завислі речовини, сухий залишок, азот загальний, азот амонійний, нітрити, органічні речовини	охолодження перегінних апаратів, охолодження сировини, спиртових парів; миття обладнання; господарсько-побутові потреби	
12		пивоварне та безалкогольне виробництво		миття обладнання, трубопроводів, підлог; від охолодження апаратів; переливні; господарсько-побутові потреби	механічний, хімічний та біологічний методи
		<i>Пивоварні заводи:</i>	органічні речовини, завислі речовини		
13		<i>Заводи і цехи безалкогольних напоїв:</i>	завислі речовини, органічні речовини,	миття обладнання, трубопроводів, підлог Надлишкова та скидна вода після охолодження апаратів Господарсько-побутові стічні води	
14		масложирове	органічні речовини, завислі речовин, рослинні жири, азотвмісні речовини, розчинний та емульгований бензин від шнекових випарювачів	водороздільники, шламовипарювачі екстракційне відділення, миття цехових жироуловлювачів відділень гідратації, рафінації та розфасовки масла господарсько-побутові потреби	коагуляція, аерируємі жироловки, флотажія, біологічний метод

15		Гідрогенізаційні заводи	органічні речовини, амонійний азот, фосфати, вуглекислий газ	рафінаційне відділення; господарсько-побутові стічні потреби	
16		Маргаринові заводи	Органічні речовини, жири, сульфати, завислі речовини, хлориди	виробництво маргарину та рафінації жирів; охолодження пароежекторних вакуум-насосів із барометричними конденсаторами та від холодильної установки господарсько-побутові стічні потреби	
17		хлібопекарське, макаронне, кондитерське хлібні заводи, макаронні фабрики:	завислі речовини, розчинні органічні речовини, жири, амонійний азот, фосфати	охолодження заварок та заварочних машин, кондиціонерів; миття обладнання та хлібних лотків; господарсько-побутові стічні потреби	
18		Кондитерські фабрики	органічні речовини. жири	Мийка обладнання; мийні ванни, трапи, мокроповітряні насоси, вакуум-варочні апарати; охолодження апаратури господарсько-побутові стічні потреби	
19		заводи пекарських дріжджів:	органічні речовини (переважно білки, вуглеводи), жири, хлориди, фосфати, калій, азот, БСК	охолодження дріжджів та поживного середовища; повітрорудовк, холодильної станції; мийка апаратури, трубопроводів, полотнин та підлог; приготування та промивки дріжджів; господарсько-побутові стічні потреби	коагуляція, біологічний метод
20		крохмально-паточне цеха комбінованої переробки картоплі на крохмаль та спирт:	завислі органічні речовини, азот, калій, фосфор, кальцій	гідротранспортування та миття картоплі; миття технологічного обладнання; господарсько-побутові стічні потреби	решітки, пісковловлювачі, та відстійники, механічний метод коагуляція, біологічні методи
21		цукрове	органічні речовини (переважно вуглеводи), завислі речовини	гідротранспортування та миття сировини; господарсько-побутові стічні потреби	біологічні методи
22		пютонове	завислі речовини, органічні сполуки, СПАР, фосфати, амонійний азот	миття обладнання; господарсько-побутові стічні потреби	біологічні методи

Таблиця 2.2 – Характеристики стічних вод підприємств харчової промисловості [11, 12].

Підприємства та виробництва	pH	Завислі речовини, мг/л	ХСК, мгО/л	БСК ₅ , мгО ₂ /л
Цукрові виробництва	6,0– 9,0	1200-2600	4900	1400 - 3600
Виробництво дріжджів	6,8	1900	1800	1500
Пивоварні підприємства	6,9	2650	2000 - 6000	1500- 4000
Спиртозаводи (барда)	4,0	32 000-45 000	20000-48000	15500- 29900
Виробництво слабоалкогольних напоїв	6,0	-	1760	1200
Крохмальні переробні (картоплю) заводи	7,2	600-4700	100-2520	300-1300
Молокопереробні підприємства	6,5–9,0	350-600	1200-3000	500-2000
Сирозаводи	3,5	400 -750	51200	40 000
Виробництво казеїну	4,4	300-500	52 587	41 083
Фільтрат біоміцину	3,3	-	22200	19 900
Плодоовочеві виробництва	4,0	20-1800	440-2690	350-2175
М'ясопереробні виробництва	6,5–7,5	410-12000	1800-12500	650–5100
Кондитерські підприємства	4,5-9,9	1220- 1790	6060	2190
Виробництво морозива	6,0– 11,0	8000	6000	4000

З даних табл. 2.1 і 2.2 видно, що стічні води харчових підприємств характеризуються високим вмістом завислих речовини. Цей показник перевищує граничні допустимі норми [5] в стічних водах майже всіх видів виробництв. Надходження на біологічні очисні споруди стічних вод з високим вмістом завислих органічних речовин може привести до порушення кисневого режиму в аеротенках, а також до зміни концентрації іонів водню, що супроводжується значним підкисненням середовища, також може викликати зміну мікрофлори, збільшити муловий індекс і привести до виносу

активного мулу з очисних споруд. Крім того надходження таких стічних вод в міську каналізаційну мережу, де досить довгий час вони знаходяться в анаеробних умовах, призводить до їх закисання в результаті бродіння і зниження рН нижче 5, що призводить до корозії колекторів, а також збільшують необхідні обсяги подачі повітря під час біологічного очищення [13, 14].

З даних наведених у таблиці 2.2 видно, що діапазон показника реакції середовища (рН) стічних вод підприємств складає 3,3 – 11,0, тобто від кислого до лужного. Згідно з Правилами приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення [5] значення рН в стічній воді, що скидається в каналізаційну мережу, має бути в межах 6,5 – 9,0. Показник рН стічних вод, як видно з таблиці, цукрового виробництва, виробництва дріжджів, пивоварних підприємств, виробництв слабоалкогольних напоїв, крохмальних переробних заводів, молочних підприємств та м'ясопереробних виробництв в межах норм. Показник рН для спиртозаводів (барда), плодоовочевих виробництв, виробництва фільтрату біоміцину, сирозаводів та виробництва казеїну складає менше 6,5, що може викликати корозію трубопроводів та негативно впливати на роботу очисних споруд.

Стічні води усіх наведених підприємств характеризуються високими інтегрованими показниками забруднення – ХСК і БСК, що свідчить за наявність в стічних водах великих концентрацій органічних речовин. Стічні води з такими високими значеннями показників забруднення заборонено до скиду в каналізаційну мережу, тому що це неминуче призведе до загибелі мікроорганізмів активного мулу на стадії біологічного очищення. Але співвідношення $\text{ХСК}:\text{БСК}_5$ в стічній воді майже усіх категорій дорівнює значенням менше 2,5, що відповідає вимогам Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення [5]. Якщо в стічних водах знизити концентрацію органічних речовин до нормативних значень (згідно з [5]), застосовані методи біологічного очищення в аеротенках будуть досить ефективним.

2.1 М'ясна промисловість

М'ясна промисловість забезпечує населення свіжим та мороженим м'ясом, м'ясними напівфабрикатами, ковбасними виробами, м'ясними консервами тощо. У структурі харчової промисловості галузь посідає провідні позиції. Вона орієнтується і на сировину, і на споживача. Її підприємства є в усіх областях, найбільші м'ясокомбінати знаходяться у великих містах (Києві, Харкові, Полтаві, Одесі, Луганську, Львові) [15].

Підприємства м'ясної промисловості підрозділяються на основні групи: м'ясокомбінати, м'ясопереробні заводи і птахокомбінати.

Стічні води утворюються, в основному, після миття обладнання і містять досить високі концентрації зважених речовин (табл. 2.1, п.1 і табл. 2.2), що свідчить про необхідність попереднього очищення від зважених речовин до подачі стічних вод на біологічні очисні споруди. Стічна вода забійного цеху в режимі роботи та після миття обладнання містить високі концентрації жирів, що може призвести до корозії труб і колекторів, тому перед скиданням їх на біологічні очисні споруди необхідна попередня очистка. Зазвичай на території крупних підприємств і навіть в цехах улаштовують жировловлювачі і флотатори для зниження концентрації жиророзчинених і завислих речовин.

За даними [11] стічні води м'ясної промисловості містять значну кількість органічних речовин, що окислюються біохімічно, а співвідношення БСК і ХСК більше 50 %, що свідчить про ефективність застосування біологічних методів чищення. Також для стічних вод підприємств м'ясної промисловості характерний високий вміст загального азоту, який міститься у сировині.

2.2 Молочна промисловість

Підприємства молочної промисловості підрозділяються на маслоробні, сироварні, молокопереробні і молочноконсервні. Майже всі районні центри України мають молокозаводи або молококомбінати [16].

Для молокопереробних підприємств характерним є велике забруднення стічних вод, що надходять під час миття молока очисників, сепараторів, танків для приймання молока і вершків тощо.

У маслоробних цехах найбільша кількість забруднювачів спостерігається у стічних водах від миття танків для дозрівання вершків, масловиготівників, автоматів для фасування масла; в цехах виготовлення продуктів із незбираного молока від миття танків для заквашування сметани, кисломолочних продуктів.

Також в стічні води, під час технологічного процесу сепарації, потрапляє сироватка, яка значне підвищує показник ХСК. Склад стічних вод молокопереробних підприємств залежить від властивостей, технологічного процесу та асортименту продукції. Для даної промисловості характерні перевищення допустимої концентрації за показниками: ХСК, БСК, жири, завислі речовини. Основний забруднювач стічних вод молокопереробних заводів, що інгібує процес біохімічного очищення – казеїн. Високі концентрації легкоокислюваних органічних речовин у стічних водах молокопереробних заводів призводять до різкого зниження розчиненого кисню у водоймах. Крім того, характерною ознакою цих вод є низьке значення рН внаслідок утворення кислотних сполук під час біохімічного розкладу жирних кислот. А надходження у водні об'єкти значних кількостей завислих речовин білкового походження призводить до різкого накопичення донних відкладів, для яких характерними є процеси гниття [5, 17].

2.3 Рибна промисловість

Рибна промисловість розвинута, насамперед, у портових містах (Севастополь, Керч, Білгород-Дністровський, Одеса, Іллічівськ, Очаків, Маріуполь та ін.). Багато продукції дають судна-заводи, що знаходяться у місцях вилову риби [15].

Стічні води рибопереробного підприємства утворюються в основному при митті риби, обладнання, інвентарю, тари та підлог. Для стічних вод рибної промисловості характерний високий показник вмісту зважених

органічних речовин. У виробничий стік потрапляють жир, кров, білки, сіль, фосфати. Стічні води підприємств рибної промисловості мають високий ступінь бактеріального забруднення. Тому перед скиданням у водойми або на земляні майданчики стічних вод підприємств рибної промисловості їх необхідно піддавати механічній та біологічній очистці та знезараженню. Крім того, негативно вплинули на рибопереробну галузь України багато політичних і економічних факторів [18].

2.4 Харчосмакова промисловість

2.4.1 Підприємства плодоовочевої консервної промисловості

Підприємства плодоконсервної промисловості розташовані в усіх регіонах України, проте особливо їх багато в південних і подільських областях, на Закарпатті. Провідними центрами є Сімферополь, Одеса, Херсон, Ізмаїл, Кам'янець-Подільський [15].

Стічні води утворюються у результаті окремих технологічних процесів: сортування сировини на конвеєрі, систематичне миття сировини та розділення напівфабрикатів, термічна обробка або бланширування, розфасовка напівфабрикатів, заливка, стерилізація і автоклавування.

Для стічних вод плодоовочевої консервної промисловості виражена тенденція до загнивання, закисання, що визвано присутністю вуглеводів, особливо цукру, що ускладнює їх очистку (табл. 2.1 п. 4). Залпові надходження стічних вод з високим вмістом органічних речовин на каналізаційні очисні споруди, негативно впливають на роботу аеротенків. У результаті недостатньо очищена вода, в місцях скидання в водний об'єкт викликає відкладання мулу, тим самим порушується кисневий режим води.

Склад стічних вод та вміст забруднюючих речовин плодоовочевої консервної промисловості залежить від виду сировини, що використовується (томати, горошок, боби, шпинат, морква, буряк, кисла капуста, вишня та ін).

У склад стічних вод входять розчинні та нерозчинні колоїдні речовини, що видаляються з поверхні продуктів, які консервуються при їх очистці та митті, відходи від сировини. Стічні води насичені органічними речовинами, що легко розкладаються і без доступу кисню загнивають.

Стічні води плодоовочевої консервної промисловості характеризуються високими показниками завислих речовин та БСК.

Стічні води плодово-овочевих консервних заводів можливо очищати на спорудах механічної, фізико-хімічної та біологічної очистки. Але застосовують локальні очисні спорудження в цехах, наприклад, жировловлювачі для видалення з води жироподібних речовин від консервних цехів та цехів з паромасляними печами, від цехів з концентрованим соком).

Для уловлювання дрібних завислих речовин використовують фізико-хімічний метод (коагулянт - вапно разом з солями заліза або алюмінію), який може відбуватися періодично у контактних або безперервно у проточних резервуарах. Для зниження БСК використовують обробку стічних вод хімічними речовинами (знебарвлюють стічні води, а неприємний запах усувається нейтралізацією) з послідуною механічним очищенням.

При наявності поблизу плодово-овочевих консервних заводів сільськогосподарських земель стічні води доцільно використовувати для зрошування. У такому разі можлива сумісна очистка виробничих та госп-побутових стічних вод.

У вітчизняній і зарубіжній практиці стічні води консервних заводів очищують також на біологічних фільтрах та аеротенках.

2.4.2 Підприємства виноробної промисловості

Дана галузь переважно розташована у районах вирощування сировини, оскільки оптимальний термін переробки винограду становить 5 годин. Заводи вторинної переробки сировини та розливу вина можуть розміщуватися і в районах споживання цієї продукції. Найбільша кількість виноробних підприємств розміщується в Криму, Одеській, Миколаївській,

Херсонській, Закарпатській областях. За останні роки в Україні зросло виробництво високоякісних вин та коньяку. Провідними центрами виноробної галузі є Масандра, Алушта, Бахчисарай, Ізмаїл, Одеса, Мукачеве [15].

Сировинною базою для виноробної промисловості є виноград, фрукти та ягоди. До підприємств виноробної промисловості відносяться заводи виноградного соку, первинного виноробство, шампанських вин, коньячного спирту, а також винні заводи міського типу.

Стічні води на заводах виноградного соку утворюються у результаті технологічних процесів: охолодження соку у холодильнику, сепарації на сепараторах і холодильно-компресорних станціях, миття посуду, миття обладнання, трубопроводів, підлог.

Заводи первинного виноробство виробляють вина з фруктової сировини. Стічні води складаються з промивних та змивних вод, що містять забруднюючі речовини такі як стеблини, залишки листя, невеликих часток фруктів, наявність яких сприяє збільшенню завислих речовин, азоту амонійного, БСК₅, нітратів та сухого залишку (табл. 2.1 п. б). Для очистки використовують фізико-хімічні способи з застосуванням коагулянтів (вапно разом з солями заліза або алюмінію). Механічним способом стічні води оброблюються на пісковловлювачах та відстійниках. При повній біологічній очистці у якості першої ступені використовують вертикальні відстійники, при механічній – двох'ярусні. Підвищують ефективність роботи споруджень механічної очистки шляхом регулювання рН (вирівнювання) та коагулювання стоків. Біологічна очистка стоків винних заводів може проходити у природних умовах, на полях фільтрації, зрошення, у біологічних ставках, накопичувачах з послідуочим використанням стічних вод на зрошення, а у штучних умовах – на біофільтрах, аеротенках.

Істотним недоліком в експлуатації біологічних фільтрів на винних заводах є сезонність надходження стоків із значними перервами у подачі стічних вод на очисні споруди.

2.4.3 Підприємства спиртової та лікєро-горілочаної промисловості

Кількість стічних вод і концентрація їх забруднення на підприємствах спиртової та лікєро-горілочаної промисловості залежать від технології переробки, характеристики та якості сировини. На цих заводах стічні води утворюються при митті апаратури, підлог, охолодженні бродильних чанів, ректифікації спирту, а також виробництві спирту з патоки (барди).

Спиртова промисловість зорієнтована на сировину. Сировинною базою для виробництва спирту є меляса, дефективний цукор, зерно, картопля. Зазвичай, спиртові заводи розміщуються у невеликих населених пунктах. Основним джерелом забруднювачів стічних вод спиртових заводів є барда, її фільтрат та промивні води заторних та бродильних чанів: БСК, сполуки фосфору, калію, азоту. Стічні води, що утворюються при виробництві спирту із зерна після обробки їх на ситах і відстійниках простого типу, де затримуються залишки оболонки часток зерна, після обробки коагулянтами, хлорування, відстоювання, можна скидати до водного об'єкту за досягненням нормативних значень. При виробництві спирту з патоки або картоплі стічні води рекомендовано направляти на спорудження попередньої очистки: видаляти завислі речовини, нейтралізувати, обробляти коагулянтами. Раціональним способом попередньої очистки є зниження концентрації забруднювачів шляхом видалення цінних елементів, що знаходяться в основному в барді, яку можна використовувати як добриво, або як корм. Але найбільш ефективний спосіб утилізації стічних вод цієї категорії є очистка на полях фільтрації або зрошення (Лоренц, 1979). Стічні води нейтралізують вапняним молоком (що також пригнічує запах) або розбавляють водою. Очищення стічних вод в біологічних ставках даної промисловості може порушити кисневий режим водойми (внаслідок споживання значної кількості кисню).

2.4.4 Підприємства пивоварної та безалкогольної промисловості

Забруднюючі речовини стічних вод підприємств пивоварної та безалкогольної промисловості складаються з залишків пива, дріжджів,

обробленого зерна, обривків паперових етикеток, корінців пророщеного ячменю, хмелю тощо (табл. 2.1, п. 10). Білки та вуглеводи у стічних водах швидко загнивають (рН середовища – 4), виділяючи органічні кислоти (молочну, масляну, оцтову). Стічні води підприємств пивоварної та безалкогольної промисловості, що утворюються при митті та замочуванні зерна при відмиванні відпрацьованих дріжджів характеризуються високим вмістом завислих речовин, БСК (табл. 2.2).

Але в стічних водах відмічається низький рівень поживних речовин, біогенних елементів: азоту і фосфору, необхідних для біологічної очистки.

Скидання недостатньо очищених стічних вод пивзаводу в водний об'єкт негативно впливає на якість води в результаті сильного споживання кисню, а також утворення сірководню на дні і швидкого розмноження мікроорганізмів. У зв'язку з цим у всіх країнах стічні води пивоварних заводів після вилучення з них дріжджів і тих речовин, які підлягають утилізації, подають на міські очисні споруди біологічної очистки.

Для ефективного очищення стічних вод пивоварного заводу необхідна роздільне оброблення стічних вод різної забрудненості. Залишки солоду, хмелю, частинки дріжджів, білкові і інші тверді речовини, по можливості повинні відділятися в різних апаратах відстоюванням і фільтрацією, з метою їх застосування як корму та добрива, а також для поліпшення якості стічних вод. Очищені стічні води можна використовувати для зрошувальних цілей, шляхом розпилення або дощування.

Якщо токсикологічні та санітарні характеристики таких стічних вод відповідають нормативним вимогам, то їх можна застосовувати для зрошення шляхом розпилення або дощування.

Очищення стічних вод пивоварних заводів після механічного оброблення здійснюють на біофільтрах, які завантажені коксом, або на двухступінчатому біофільтрі, який завантажений галькою, при цьому ефективність зниження БСК₅ складає від 47,5 до 94,9%.

У США застосовуються високонавантажувальні біологічні фільтри з рециркуляцією стічних вод. Не дуже концентровані виробничі стічні води в суміші з господарсько-побутовими, можуть добре очищатися в аеротенках з низьким навантаженням, ефект видалення органічних речовин за БСК досягає 95 % [7].

Стічні води підприємства безалкогольної промисловості в основному утворюються при митті пляшок і характеризуються високими показниками завислих речовин та БСК. Очищення проводять на спорудженнях механічної та біологічної очистки. При наявності нерозчинних, тонкодисперсних домішок, які важко осаджуються, рекомендоване хімічне очищення.

2.4.5 Підприємства олійно-жирової промисловості

Олійно-жирова промисловість виробляє олію, маргарин, майонез та іншу продукцію. Сировиною є насіння соняшнику, ріпаку, соя, кукурудза, рицина. Близько 90% олії в Україні виробляють із соняшнику. Підприємства галузі розміщені переважно у районах вирощування цієї культури (для виробництва 1 т олії необхідно 3-5 т насіння). Ця галузь нараховує понад 30 великих підприємств та значну кількість невеликих олієнь, які розміщуються в сільських поселеннях. Загальне виробництво олії за останні десятиліття зросло майже удвічі. Найбільшими центрами олійного виробництва є Дніпропетровськ, Маріуполь, Запоріжжя, Полтава, Одеса, Херсон [15].

До підприємств масложирової промисловості (табл. 2.1, п. 11) відносяться маслоекстракційні, гідрогенізаційні і маргаринові заводи. Стічні води утворюються у наслідок промивання обладнання від масел та жирів. При цьому утворюються кислі та лужні стічні води, а також конденсаційні, які мають неприємний запах, і характеризуються високим вмістом БСК, завислих речовин та жирів.

Наявність в стічних водах великої кількості органічних речовин, що швидко розкладаються, викликає кислу ферментацію, у результаті чого з'являється гниття.

Під час виробничих процесів на маслоекстракційних заводах, в стічних водах спостерігається перевищення значень наступних показників: БСК, завислі речовини, жири, органічні речовини сполуки азоту, а також сірководень, який утворюється під час гниття білків. Також в стічну воду може потрапляти розчинний та емульгований бензин від шнекових випарювачів.

Основні забруднюючі речовини стічних вод цехів екстракції та рафінації – це органічні сполуки (нейтральні жири, фосфоліпіди, органічні кислоти тощо), які знаходяться у розчиненому вигляді, а також у вигляді завислих речовин та емульсії. Для очищення стічних вод важливо розділити на фракції емульсію олія-вода. Руйнування емульсії проводити під впливом низькомолекулярних спиртів (зокрема, ізопропілового спирту) та при застосуванні хімічних реагентів (таких, як гіпохлорид натрію та сульфатна кислота). Особливістю цього методу є одержання вуглекислого газу, який інтенсифікує процес розділення фаз. Для ефективного розділення жирової і водної фаз після реагентного очищення застосовують відцентрові методи або сепараційні [14].

Небезпека стічних вод гідрогенізаційних заводів є у тому, що вони мають температуру 40 градусів, і вміщують вуглекислий газ (у разі відсутності кисню) і під час контактування бетону з стічними водами, які мають низький рН, відбувається швидке руйнування каналізаційних споруд.

Маргаринові заводи характеризуються наступними забруднювачами: БСК, сульфати, завислі речовини, хлориди і, особливо, багато жирів, як рослинного, так й тваринного походження.

Наявність жирів у стоках, що покривають дзеркало води, затримують аерацію і розчинність кисню. Проходячи через каналізаційні мережі ці масла прилипають до стінок каналу, склеюють забруднення, від чого знижується перетин потоку. Таким чином при очищенні стічних вод підприємств масложирової промисловості необхідним є роздільна обробка жиромістячих стоків та стоків, що не вміщують жирів. Але звичайні жироловки не

забезпечують необхідної якості очищення, внаслідок особливого розподілення жиру у вигляді тонких плівок на поверхні води. У цьому випадку потрібно використовувати оброблення коагуляцією з використанням хлористого заліза, сірчаноокислого алюмінію, та жировловлювачі, що аеруються (якщо попередня очистка проводилася без флотації, необхідним є виділення нерозчинних речовин).

Стічні води олійно-жирової промисловості відрізняються дуже високими значеннями ХСК. Якщо такі води недостатньо очищені і потрапляють у водний об'єкт, вони здатні викликати процеси гниття, бактеріологічне забруднення, цвітіння води – створюють негативний вплив на фауну та флору. Застосування існуючих механічних та фізико-хімічних методів очищення таких стічних вод не є ефективним, оскільки вони потребують значних витрат, але не дають достатнього ефекту очищення і призводять до утворення нових відходів, що потребують додаткової утилізації [19].

2.4.6 Підприємства хлібопекарської, макаронної, кондитерської промисловості

Ці галузі відіграють важливу роль у забезпеченні населення такими видами харчових продуктів, як борошно, крупи, хліб, макарони тощо. Їх відходи використовують для виробництва комбікормів. Найбільшими центрами хлібопекарської промисловості є Київ, Харків, Дніпропетровськ, Одеса, Миколаїв, Запоріжжя. Потужні центри галузі зосереджені у великих містах, морських та річкових портах, залізничних вузлах [15].

За характером забруднювачів промислові стоки хлібозаводів та макаронних фабрик можуть біди розділені на брудні та умовно чисті (в основному від охолодження пресів). Ступінь забруднення різна.

У стічних водах хлібопекарської, макаронної, промисловості присутні мука, мучні домішки, розчинні органічні речовини та жири.

Стічні води кондитерських фабрик характеризуються великою кількістю розчинних органічних речовин та жирів. Наявність молочної та оцтової кислоти сприяє кислій реакції середовища.

Стічні води дріжджових заводів сильно забруднені органічними і мінеральними речовинами, дріжджовими клітинами, залишками масел, хлоридами, фосфатами, калієм, азотом і характеризуються високими значеннями БСК. Наявність в стічних стоках дріжджових заводів вищезазначених забруднень негативно впливають на біологічний процес очистки на очисних спорудах.

Стічні води хлібопекарського, макаронного, кондитерського виробництва скидають у міську каналізаційну мережу для загальної очистки разом з побутовими стічними водами. Транспортування таких стічних вод по каналізаційним мережам ускладнюється рясним піноутворенням. А наявність сульфатів виключають використання бетону для каналізаційних мереж, як варіант рекомендується використовувати керамічні труби.

Для даного виду стічних вод фізико-хімічні методи не дають результату. Коагуляція бражки залізним купоросом економічно можлива тільки якщо освітлена вода буде використовуватися в оборотній системі водопостачання. Причому осадження потрібно проводити в мулоуцільнюючих відстійниках.

Стічні води хлібопекарських, макаронних, кондитерських виробництв очищують біохімічним способом, як в аеробних так і в анаеробних умовах. Доочищення стічних вод після анаеробних умов здійснюється на очисних спорудах, що аеруються.

Також перспективним є використання агрикультурної утилізації забруднень у разі наявності в стічних водах значних концентрацій азоту (2-3%), фосфору (1,2-1,4 %) та калію (8-10 %).

2.4.7 Підприємства крохмальнопаточної промисловості

До даної промисловості відносяться заводи та цеха комбінованої переробки картоплі на крохмаль та спирт, картопляного крохмалю, кукурудзяно-паточні та кукурудзяно-крохмальні заводи, заводи по переробці картоплі на сухий крохмаль та кукурудзи на сухий крохмаль.

Крохмале-патокова промисловість орієнтується на сировину. Підприємства галузі приурочені до районів вирощування картоплі, тому

знаходяться переважно на півночі України. Найбільшими виробниками крохмалю є Чернігівська та Житомирська області [15].

Стічні води мають велику кількість органічних забруднювачів, що розкладаються під впливом мікроорганізмів активного мулу, а також білків і завислих речовин. Для стічних вод характерними є кислий рН, бікарбонатносульфатний склад, високий вміст сполук азоту, калію, фосфору, кальцію та високе значення БСК.

Стічні води від виробництва крохмалю з кукурудзи, пшениці, рису на відміну від картопля-крохмального виробництва характеризуються більш високим вмістом солей натрію і органічних речовин. Попередня обробка може включати решітки та пісковловлювачі, та відстійники, а також коагуляцію перед подаванням на біологічні очисні споруди.

Стічні води підприємств крохмале-паточної промисловості, навіть при задовільній механічній очистці, при скиді у водойми утворюють умови, при яких спостерігається порушення кисневого режиму і порушення рівноваги у водного біоценозу.

При використанні стічних вод крохмального заводу на зрошення у вегетаційний період необхідним є усереднення, нейтралізація та розбавлення води в 1,5 – 2 рази. Найбільш ефективним способом очистки стічних вод картопле-крохмальних підприємств є утилізація їх на полях фільтрації.

2.4.8 Цукрова промисловість

Цукрова промисловість в розміщенні орієнтується на сировину, оскільки для виробництва 1 т цукру необхідно переробити 7 т буряків. Нині цукробурякова зона охоплює 19 областей. Проте найбільша концентрація підприємств цукрової промисловості склалася у правобережному лісостепу, де зосереджено 62 % посівів буряків. Там працюють більше сотні цукрових заводів та виробляється 2/3 цукру країни. Провідними виробниками цукру-піску в Україні є Вінницька, Полтавська, Черкаська, Київська, Тернопільська, Харківська області. На відходах цукрової промисловості працюють спиртові, вітамінні, дріжджові заводи.

На підприємствах цукрової промисловості основний обсяг стічних вод утворюється при гідротранспортуванні і митті сировини. Для стічних вод характерний високий показник завислих органічних речовин, БСК, ХСК. Співвідношення БСК до ХСК більше 70 %, що дає змогу успішно очищати стічні води біологічними методами [16].

2.4.9 Тютюнова промисловість

Стічна вода утворюється, як в основному, так і в допоміжному виробництвах. Вода використовується на господарсько-побутові та виробничі потреби, в тому числі на охолодження обладнання. У виробничих цілях вода використовується для приготування соусів, ароматизаторів, пом'якшувачів, клеїв, а також на приготування пари і водяного туману для зволоження тютюну. На підприємстві зазвичай є три системи каналізації: зливові, виробничі і госпфекальні.

Основний обсяг стічних вод утворюється від миття обладнання. Аналіз літератури [20] показав, що до основних речовин, що забруднюють виробничі стічні води відносяться залишки тютюнового пилу, миючих засобів, клею ПВА, розчинів для приготування соусів і ароматів. У результаті чого до виробничих стічних вод надходить значна кількість зважених завислих речовин, органічних сполук (олії, бензиловий і етиловий спирти, пропіленгліколь, гліцерин, сорбітол, інвертний цукор тощо), а також поверхнево-активні речовини, фосфати, амонійний азот та органічні речовини за ХСК, вміст яких зазвичай перевищує допустимі нормативні показники у стічній воді для скидання її в міську каналізацію. Стічна вода з таким складом забруднюючих речовин потребує очищення на локальних очисних спорудах підприємств. На основі літературних даних була встановлена перспективність використання біологічного методу очистки стічних вод тютюнового виробництва, що дасть можливість досягнути нормативних показників стічних вод для скидання на міські очисні споруди [20].

З урахуванням того, що на більшості заводів та підприємствах або відсутні локальні очисні споруди, або недосконалі системи оброблення стічних вод, актуальним питанням є впровадження нових методів та способів очищення виробничих стічних вод.

3 ПОВОДЖЕННЯ З ВІДХОДАМИ, ЩО УТВОРЮЮТЬСЯ ХАРЧОВИХ ПІДПРИЄМСТВАХ

Харчова промисловість відноситься до найбільш матеріаловмісних галузей, тому раціональне використання сировини має особливо важливе значення. Утилізація відходів виробництва поряд з комплексним використанням сировини є найважливішими напрямками зниження матеріаловмісності [17].

3.1 Рослинні відходи

На підприємствах цукрової, крохмале-патокової, консервної, виноробної галузей основний обсяг стічних вод утворюється при гідротранспортуванні і митті сировини. Для стічних вод цих галузей характерний високий показник вмісту завислих органічних речовин. Цей осад протягом багатьох років накопичується у відстійниках і на полях фільтрації, що призводить до переповнення карт полів фільтрації і потрапляння стічних вод у відкриті водойми. Рівень БСК (біологічного споживання кисню) коливається від 5,3 тис. мг O_2 /л в цукровій промисловості, до 1,4 тис. мг O_2 /л у консервній. Рівень ХСК (хімічної потреби в кисні) в цукровій промисловості становить відповідно 7,5 у крохмале-патоковому виробництві – 2,9 в пивоварінні – 1,2.

Основна маса відходів та побічних продуктів харчової промисловості використовується:

- близько 70% – безпосередньо на кормові цілі в тваринництві;
- близько 20% направляється на виробництво продуктів харчування та технічної продукції;
- близько 10 % як добриво та паливо.

Відходи харчових підприємств дуже об'ємні, містять багато вологи, малотранспортабельні і не можуть довго зберігатися.

З відходів харчової промисловості виготовляють такі продукти, як кормові та хлібопекарні дріжджі, спирт, господарське мило, молочна

сироватка, отримують пектин та фруктовий порошок, рослинні масла, лимонну та глютамінову кислоту.

У м'ясній промисловості повторні продукти переробки становлять 25,0% маси туші, що можуть бути використані на корм худобі. Відходи м'ясної промисловості використовуються переважно для виробництва сухих і варених тваринних кормів. Більш перспективним і економічним є виробництво сухих тваринних кормів, які зручно зберігати, транспортувати і вводити в кормові ємності.

Значну кількість кормових відходів включають в раціон курчат і курей-несучок. Іноді ці відходи використовують як додаток до корму хутрових звірів, свиней. Раціональне використання субпродуктів дозволить додатково отримати значну кількість варених ковбас, паштетів, збільшити виробництво сухого і вареного комбікорму.

У відходи виробництва картопляного крохмалю переходить біля 40,0% сухих речовин картоплі. Якщо використання картопляної мезги можна вважати задовільним, то клітинний сік і сокові води поки ще не знаходять застосування і забруднюють атмосферу. Клітинний сік можна використати для кормових дріжджів.

Відходами хлібопекарського і макаронного виробництва є пил і крихта. Середній їх вихід становить 0,15% до маси переробленої сировини – муки. Ці відходи в основному реалізуються на корми тваринам. З мірошницького пилу, витрясок і борошняного змету, які використовуються нераціонально, можна отримати кислотний декстрин.

Основними відходами шоколадного виробництва кондитерської промисловості є оболонка, паростки і інші відходи бобів какао. Оболонка бобів какао може використовуватися у виробництві безалкогольних напоїв як харчовий барвник.

Основними відходами плодоовочевої промисловості при виробництві консервів і соків є вижимки і витертки томатів, яблук, томатний м'якуш, вижимки моркви і буряка, відходи очищення різних плодів і овочів. В

асортименті фруктової сировини біля 70,0% припадає на яблука, вижимки яких складають до 35,0 – 40,0%. Яблучні вижимки можуть застосовуватися як добавка при виробництві пюре, отриманні оцту, спирту, пектинових препаратів.

Рослинні відходи займають значне місце серед загальної кількості відходів харчової промисловості. Морквяні відходи є цінним джерелом клітковини, пектинових речовин, вітамінного комплексу, зокрема каротину.

Як і більшість відходів технологічного характеру, відходи моркви швидко псуються під впливом мікроорганізмів, що ускладнює їх подальшу переробку з метою отримання харчових добавок, комбікормів для сільськогосподарських тварин і птиці, медичних препаратів тощо. Високоєфективним способом консервування відходів моркви є сушіння. З урахуванням подальших напрямків переробки відходів з метою їх повної утилізації сушіння є ще й найбільш доцільним методом зберігання кондицій цінної сировини, який дозволяє залучати потужності переробних заводів у міжсезонний період.

Морквяні відходи можна застосувати у свіжому вигляді як корм для великої рогатої худоби або як сировину для виготовлення спирту, поживного середовища для мікроорганізмів, зокрема плісневих грибів і вітамінних концентратів каротину. Проблема утилізації подібних відходів з одночасним вилученням цінних компонентів може бути успішно вирішена тільки за умов належного запасу сировини.

Аналіз морквяних відходів за загальноновживаними методиками показав їх високу цінність. Так, при перерахунку на абсолютно сухі речовини вміст у відходах становить (%): сахаридів – 10,2; клітковини – 68; жирів – 3,9. Очистки моркви мають у порівнянні із шкіркою більш високий вміст безазотистих екстрактивних речовин (до 65%), 8,5% протеїну. Середня проба сукупних морквяних відходів містить 125 мг% каротину, що свідчить про їх перспективність для отримання вітамінних концентратів. Уміст пектину у

відходах складає 2,0–2,2% на сиру масу, що також визначає їх як сировину для екстрагування цього полісахариду.

Сушіння у завислому шарі з попередньою грануляцією відходів є перспективним напрямком утилізації рослинних відходів коренеплодів із подальшим їх використанням як сировини для комбікормів, мікробіологічної, фармацевтичної та інших галузей народного господарства.

Зараз широко впроваджуються технології одержання фруктово-глюкозних порошоків з фруктових жмихів, які утворюються в процесі виробництва соків та екстрактів. Ця цінна сировина, яка містить багато білка, цукру, вітамінів, в основному йде на корм тваринам. Але з неї можна виробляти цукерки, мармелад та інші кондитерські вироби.

З усіх галузей харчової промисловості найбільшу масу відходів отримують в цукровому виробництві. Відходами цукрової промисловості при переробці буряка є жом, меляса, дефекат, жомопресова і дифузійна води, рафінадна патока. Тільки відходи жому становлять 83,0% до маси переробленого буряка (65–70 млн. т в рік). Жом є цінним кормовим продуктом, але в кислому вигляді він втрачає 50,0% сухих речовин. Сушці підлягає лише 10,0–12,0%. Збільшення питомої ваги сушеного жому дозволяє економити велику кількість грубих кормів і зерна.

Важлива утилізація бурякового жому – найбільшого за обсягом відходу харчової промисловості. Жом має багато амінокислот та азотистих речовин. У свіжому вигляді худобі згодовується 84%, сушеному – 16%. Така структура споживання призводить до великих втрат (при зберіганні жом втрачає до 50% цінних речовин). 20–25% корисних речовин втрачається при транспортуванні.

Найбільш раціональним способом зберігання жому з найменшими втратами цінних речовин є його сушіння. Для налагодження випуску сухого жому треба здійснити перехід на комбінування цукрового виробництва з жомосушильним.

Зараз майже всі харчові виробництва мають комбіновані підприємства, які випускають продукцію з відходів. В цукровій промисловості це сухий жом та добрива, в м'ясній – кормова мука та лікарські препарати, в молочній – замінники незбираного молока та молочний цукор, у спиртовій – вуглекислота, харчові та кормові дріжджі, в крохмалепатоковій – сухі білкові корми тощо.

Післяспиртову барду нині ферментують у технології кормових дріжджів або скидають у відстійники нагромаджувачі. Мелясна післяспиртова барда з вмістом сухих речовин 5–7% непридатна для згодовування великій рогатій худобі, оскільки переповнена зольними елементами, які порушують водносольовий обмін в організмі. Використання такої барди для поливання сільськогосподарських угідь часто призводить до забруднення ґрунтів, а скидання її на поля фільтрації, де барда розкладається, пов'язане із забрудненням біосфери. Як переконує світовий досвід, очищення мелясної післяспиртової барди – дорогий і не досить ефективний процес.

Наявність у барді гумінів, органічного азоту і всіх мікроелементів меляси зумовлює ще один високо ефективний метод її використання при виробництві в'язучих і бетонів. Дослідженнями встановлено високий технологічний ефект застосування упареної післяспиртової барди, як розріджувача цементного сировинного шламу на цементних заводах показало, її додавання сприяє зменшенню вологості шламу на 2–4 % і таким чином скороченню витрат палива на виробництво цементу. Додавання упареної післядріжджової барди в бетон і будівельний розчин дає змогу на 4–9% зменшити витрату цементу.

Цінний побічний продукт спиртового виробництва – головна фракція етилового спирту. Її використовують для виробництва побутових хімічних засобів, технічних цілей, піротехнічних виробів тощо.

Отже, найефективніший і реальний спосіб утилізації після спиртової й після ріжджової барди – упарювання з наступним використанням: післяспиртової упареної – на корм худобі й приготування комбікормів; після дріжджової – на виробництві цементу та залізобетонних виробів. Організувати виробництво упареної барди можна лише за умови, коли є високоефективне обладнання й оптимальна технологія.

3.2 Відходи тваринного походження

Переробка органічних відходів молокозаводів та жировмісних стічних вод.

Схема переробки відходів стічних вод молокозаводів на кормові добавки складається з кількох технологічних ліній: очищення ВСВ з відділенням жиро-білкових речовин, регенерації розсолу від соління сирів та сироватки; в сироробних цехах спостерігається значне забруднення стоків білковими речовинами за рахунок скидання розпиленних частинок згустку молока, що утворюються при обробці і лінії виробництва кормових добавок. До них також вводять наповнювач, який містить необхідні макро- та мікроелементи. Добавки мають білок, незамінні амінокислоти, ліпіди, мінеральні солі та біологічно активні речовини. За фізико-хімічними показниками кормові добавки містять 3,6% жиру й 32% білка в сухій речовині. Передбачено випуск кормових добавок пастоподібної консистенції та в сухому вигляді.

При розробці другого напрямку можливо використання відходів, що утворюються в процесі первинного очищення стічних вод у відстійниках, та активного мулу, який виникає при доочищенні стічних вод в аеротенках. Нині жиро-білкові відходи відстійників, жировловлювачів та інші органічні відходи очищення стоків не використовують, відсутня також технологія їх переробки. Основний метод знищення цих відходів – захоронення їх у землю або спалювання, що призводить до забруднення навколишнього середовища.

Дослідження відходів відстійників показали, що вміст жиру в них становить 77–95%, білка – 2–5% в сухій речовині. Активний мул з аеротенків містить 34% жиру й 12% – білка в сухій речовині. За результатами

досліджень розроблено технологію переробки органічних відходів від очищення стічних вод молокопереробних підприємств. У результаті переробки одержують екологічно чисті продукти – цінний кормовий білок та інші важливі для сільського господарства продукти. Основний забруднювач стічних вод молокопереробних заводів, що ускладняє процес біохімічного очищення – сироватка. Сироватка, яка потрапляє в стічні води, знижує рН середовища до величини $\leq 4,0$, а ХСК збільшує до 26000 і вище. Високі концентрації білка казеїну з сироватки інгібують процес окиснення активним мулом. Казеїн можна видаляти із стічних вод електрохімічним і біохімічним способом для подальшого його застосування в народному господарстві.

Таку технологію можна застосовувати також при переробці відходів стічних вод м'ясопереробних комбінатів, маргаринових заводів та відходів інших підприємств із значним вмістом жиру та білка. Таким чином запобігають забрудненню навколишнього середовища, одержують прибуток завдяки реалізації продукції з відходів стічних вод, а також поповнюють кормові ресурси сільського господарства.

Це дозволяє одержати добрива, додаткове паливо (біогаз) [21], а також кормовий протеїн з використанням спеціально підібраних для цієї мети продуцентів (США, Японія, Великобританія, Німеччина, Франція). У Японії очищають стічні води харчових виробництв з використанням також поверхнево активних речовин (ПАР), аніонообмінних смол, активної біомаси. У США очищають з застосування цеолітів, мембран, біотехнології.

За кордоном активно ведуться розробки по комплексному використанні сировини і безвідходній переробці утворених вторинних ресурсів із застосуванням мікробіологічної біотрансформації сировини, головним чином у напрямку збагачення його білком, що синтезуються бактеріями, дріжджами або грибами з метою отримання кормів, кормових і харчових добавок.

У Японії при виготовленні харчових продуктів використовують кістки риб, стебла конопель, шкірку цитрусових, висівки, макуху, спиртову барду і

пивну дробину. При одержанні кормів і добрив в Японії використовують панцирі креветок і крабів, рисове лушпиння, соєву макуху, барду і знежирені боби або залишки віджатого соєвого сиру «тофу».

У США при одержанні харчових продуктів використовують шкаралупу горіхів (мигдаль), цукрову мелясу, чайні залишки, макуху, залишки тіста і хліба, підсирну сироватку. Великобританія у виробництві продуктів харчування раціонально використовує лушпиння какао бобів та кормові білки з бурякового жому.

Проблема утилізації останнім часом стає особливо актуальною за кордоном, тому що велика кількість відходів, вторинних матеріальних ресурсів створює несприятливу обстановку в екологічному відношенні.

4 РЕЗУЛЬТАТИ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ АНАЛІЗІВ ПРОБ СТІЧНИХ ВОД ПІДПРИЄМСТВ ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ, ЩО ПРОВЕДЕНІ В УКРНДІЕП

В УКРНДІЕП проводились обстеження і аналізи стічних вод ряду підприємств харчової промисловості. Обстеження цих підприємств показало, що стічні води утворюються в основному від виробничих процесів, які пов'язані з миттям продукції і обладнання, під час водоочищення в системах тепlopостачання, а також від господарсько-побутової діяльності підприємств. Характерною особливістю всіх обстежених підприємств є велике споживання свіжої води та велика забрудненість стічних вод.

Результати фізико-хімічних аналізів стічних вод ряду підприємств, що були обстежені, надані у таблиці 4.1.

За результатами аналізів проб стічних вод підприємств харчової промисловості було визначено перевищення за такими показниками: зважені речовини на підприємствах ВАТ «Пивзавод «Рогань»» (виробництво пива), ВАТ «Житомирський маслозавод» (виробництво масла), ВАТ «Курганский бройлер» (пташина фабрика), ПрАТ «Вімм-Білл-Данн Україна» (виробництво молочних продуктів), АТ «БОГОДУХІВСЬКИЙ М'ЯСОКОМБІНАТ» (виробництво м'ясних і ковбасних виробів), ПрАТ «ФІЛІП МОРРІС УКРАЇНА» (виробництво сигарет), ПАТ «Харківська бісквітна фабрика» (виробництво кондитерських виробів). Також перевищення розчинених органічних сполук за ХСК спостерігалось в стічних водах тих самих підприємств.

Перевищення азоту амонійного відмічалось на тютюновому заводі ПрАТ «ФІЛІП МОРРІС УКРАЇНА» та АТ «БОГОДУХІВСЬКИЙ М'ЯСОКОМБІНАТ». Перевищення азоту нітритного характерно для підприємств, які у виробничому процесі використовують ці сполуки, або вони утворюються в технологічному ланцюгу: ВАТ «Житомирський маслозавод», ПрАТ «Вімм-Білл-Данн Україна», ПАТ «Хорольський МКК ДП» (молококонсервний комбінат дитячих продуктів).

Таблиця 4.1 – Результати фізико-хімічних аналізів стічних вод ряду підприємств харчової промисловості, що були обстежені фахівцями УКРНДІЕП

Назва харчових підприємств	Найменування показників													
	рН, од. рН	Завислі речовини, мг/дм ³	ХСК, мгО/дм ³	БСК ₅ , мгО ₂ /дм ³	N-NH ₄ , мг/дм ³	N-NO ₂ , мг/дм ³	N-NO ₃ , мг/дм ³	P-PO ₄ , мг/дм ³	Хлориди, мг/дм ³	Сульфати, мг/дм ³	Залізо заг., мг/дм ³	Жири, мг/дм ³	НП, мг/дм ³	АПАР, мг/дм ³
ВАТ «Пивзавод «Рогань»»	6,5	428	2040	1004	4,17	0,23	6,38	9,18	195	289	2,41	4,2	1,04	<0,01
ВАТ «Житомирський маслозавод» (зимовий період)	7,51	980	3937	1680	16,51	0,98	1,08	15,1	174	60,9	3,37	<0,5	-	530
ВАТ «Житомирський маслозавод» (літній період)	4,26	392	2534	765	1,41	6,39	16,2	15,5	27,8	62,3	<0,1	93,2	-	-
ВАТ «Крафт Фудз Україна»	6,9	-	176,0	85,0	7,68	0,074	1,29	-	-	-	-	-	-	6,38
ТОВ «Курганский бройлер»	7,55	352	760/1210	670	2,42	1,64	7,53	8,46	135	415	3,15	60	2,76	<0,01
АТ «БОГОДУХІВСЬКИЙ М'ЯСОКОМБІНАТ»	6,34	374	2100	1000	19,0	<0,03	5,07	66,0	995,5	75,32	2,4	<0,5	-	0,3
ПрАТ «Вімм-Білл-Данн Україна»	8,48	1134	6790	5700	7,6	4,61	17,54	42,3	120,4	40,33	2,1	61,2	0,07	0,052
Циркунівський м'ясокомбінат «Денвер»	7,25	110	1050	600	5,4	0,11	6,2	20,0	295	130	<0,1	60,0	-	<0,01
ПрАТ «ФІЛІП МОРРІС УКРАЇНА»	5,1	500	2300	1200	19,9	2,4	19,55	22,0	186,1	57,62	3,0	10,1	0,05	0,21
ПАТ «Харківська бісквітна фабрика»	4,9	489	1344	1000	13,9	0,3	5,4	5,6	281	527	1,9	68	0,16	0,43
ПАТ «Хорольський МКК ДП»	10,8	40	230	100	2,9	65,4	<0,5	<0,05	122	31	4,4	-	-	<0,01

За аналізом стічних вод розчинені ортофосфати надходять майже від всіх підприємств, крім ЖКГ «Курганське», ПАТ «Хорольський МКК ДП» та ПАТ «Харьковская бисквитная фабрика». В досліджуваних пробах стічних вод харчових підприємств в 10-12 разів перевищення такого показника, як жири та жиророзчинні речовини особливо характерні для маслосирзаводів, молочних комбінатів, м'ясокомбінатів, та бісквітної фабрики, а саме: ВАТ «Житомирський маслозавод», ТОВ «Курганский бройлер», ПрАТ «Вімм-Білл-Данн Україна», Циркунівський м'ясокомбінат «Денвер» (виробництво ковбасних виробів), ПАТ «Харківська бісквітна фабрика», незначні перевищення цього показника в ПрАТ «ФІЛП МОРРІС УКРАЇНА».

Хлориди, концентрація яких перевищувала допустимі значення, в пробах стічної води відмічались на виробництвах м'ясної та ковбасної продукції: АТ «БОГОДУХІВСЬКИЙ М'ЯСОКОМБІНАТ» та Циркунівський м'ясокомбінат «Денвер».

Щодо наявності значної кількості органічних речовин в пробах стічних вод, що досліджувались, свідчать великі показники БСК₅ і співвідношення ХСК до БСК₅. Стічні води майже всіх підприємств характеризуються високими концентраціями завислих речовин. Звертає увагу великі концентрації фосфатів, що як наслідок, негативно впливатиме на процес біологічного очищення в міських очисних спорудах.

Характерною особливістю більшості підприємств є нестабільний склад стічних вод і значне коливання кількості забруднюючих речовин (насамперед, органічних і завислих) протягом доби.

З проведених досліджень можна зробити висновки, що більшість показників стічних вод всіх підприємств, що обстежувались, перевищують допустимі вимоги для скидання стічних вод в каналізаційну мережу та потребують додаткового оброблення. Проведені обстеження і результати аналізів показали, що на підприємствах або взагалі відсутні очисні споруди, або очищення відбувається недостатньо ефективно.

5 АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Без попередньої очистки стічні води підприємств харчової промисловості не можуть бути спрямовані на міські очисні споруди або у природні водні об'єкти.

Очищення стічних вод на підприємствах здійснюється звичайно за наступними схемами:

- очищення стічних вод на заводських (локальних) очисних спорудах з подальшим скидом у водний об'єкт;
- очищення стічних вод на заводських (локальних) очисних спорудах з подальшим скидом до системи централізованого водовідведення та на міські очисні споруди;
- безперервне очищення промислових вод та розчинів на локальних очисних спорудах протягом певного часу, після чого вони передаються на регенерацію, і повертаються в оборот. Тільки при неможливості регенерації стічні води усереднюють і подають на заводські очисні споруди та утилізуються.

5.1 Традиційні методи очищення висококонцентрованих стічних вод

За даними [22] способи очищення висококонцентрованих стічних вод (ВСВ) можна об'єднати в групи (рис. 5.1).



Рисунок 5.1 – Класифікація способів очищення стічних вод

Як видно з рис. 5.1 існує багато способів очищення та їх комбінацій, але вибір оптимальних технологічних схем очищення стічної води насамперед обумовлено видом забруднюючих домішок, що містяться у воді, а також вимогами, яким повинна задовольняти очищена вода: при скиданні у поверхневі водні об'єкти – ГДС (гранично допустимі скиди) і ГДК (гранично допустимі концентрації) речовин, а при використанні очищених стічних вод у виробництві – тими вимогами, які необхідні для здійснення конкретних технологічних процесів [23].

5.1.1 Фізико-хімічні методи очищення

Механічне очищення у харчовій промисловості застосовують для виділення зі стічних вод нерозчинних у ній мінеральних і органічних домішок. Механічне очищення є попереднім етапом для підготовки стічних вод до фізико-хімічного, біологічного або іншого методу глибокого очищення. Цей метод забезпечує видалення завислих речовин на 90 – 95% і зниження органічних забруднень (за БСК) на 20 – 25% [24].

Основну масу забруднень органічного походження, які знаходяться у стічних водах в підвішеному стані осаджують у відстійниках.

Відстійники залежно від будови і характеру руху в них стічних вод бувають:

- горизонтальні;
- вертикальні [25].

Механічний метод дозволяє виділити із стічної води (60...80) % нерозчинних забруднень. Типова схема очисних споруд для механічного очищення стічних вод представлена на рисунку 5.2.



Рисунок 5.2 – Схема очисних споруд для механічного очищення стічних вод

Зважені речовини (домішки), що містяться в стічних водах харчових підприємств, можна віднести до грубодисперсних систем з частинками розміром більше 0,1 мм. Для видалення зважених часток із стічних вод найчастіше використовують гідромеханічні процеси проціджування, відстоювання (гравітаційне і відцентрове), фільтрування. Вибір методу залежить від розміру часток, їх фізико-хімічних властивостей і концентрації, витрати стічних вод і необхідного ступеня очищення.

Проціджування - первинна стадія очищення стічних вод призначена для виділення з стічних вод великих нерозчинних домішок розміром до 25 мм, а також більш дрібних волокнистих забруднень, які в процесі подальшої обробки стоків перешкоджають нормальній роботі очисного обладнання.

Проціджування стічних вод здійснюється пропусканням води через решітки і волокнууловлювачі.

Для видалення більш дрібних зважених речовин, а також цінних продуктів, застосовують сита, які можуть бути двох типів: барабанні або дискові. Сито барабанного типу являє собою сітчастий барабан з отворами 0,5-1,0 мм. При обертанні барабана стічна вода фільтрується через його зовнішню або внутрішню поверхню в залежності від підведення води зовні або всередину. Домішки які затримують змиваються з сітки водою і відводяться в жолоб. Продуктивність сита залежить від діаметра барабана і його довжини, а також властивостей домішок [8].

При очищенні стічної води від твердих та масляних забруднень процес здійснюється за одним з таких методів:

- подрібнення великих за розміром забруднень у менші за допомогою механічних дробарок;
- відстоювання забруднень за допомогою пісковловлювачів;
- вилучення механічних домішок за допомогою елеваторів, решіток, скребків та інших пристроїв;
- розділення води та забруднювачів за допомогою центрифуг та гідроциклонів;
- фільтрування стічної води через сітки, сита, спеціальні або піщані фільтри;
- освітлення води шляхом пропускання її через фільтри (пісок або спеціальні пристрої, наповнені композиціями або мінералами, здатними поглинати завислі частки);
- видалення із стічних вод нафтопродуктів та жирів за допомогою нафтовловлювачів та жироловлівачів.

Вибір схеми очищення води від завислих часток залежить від виду та кількості забруднень та необхідного ступеня очищення [22].

До фізико-хімічних методів очищення стічних вод належать також випарювання, виморожування, магнітна та електромагнітна обробка, опромінення, нагрівання та ін.

У харчовій промисловості ці способи застосовують для очищення мінералізованих стічних вод, для видалення з них солей та отримання умовно чистої води для оборотного водопостачання [22].

Процес розділення мінеральних речовин і води відбувається у два етапи: концентрування і виділення сухих речовин. Очищену воду з мінералізованих стічних вод отримують у випарювальних, виморожувальних (вакуумних) і кристалогідратних установках. Вибір способу очищення залежить від складу, концентрації, об'єму стічних вод, їхньої корозійної активності й необхідного ступеня очищення.

В установках виморожування процес концентрування мінералізованих вод ґрунтується на тому, що концентрація солей у кристалах льоду значно менша, ніж у розчині (теоретично утворюється прісний лід). Виморожування може здійснюватися у вакуумі або за допомогою спеціального холодильного агента.

Магнітна сепарація – це певна процедура, в ході якої магнітне поле служить для відділення металів з вмістом заліза, від продукції. У харчовій промисловості цій метод використовують для видалення заліза з сировини або осаду стічних вод, що утворюються під час виробництва. В цьому випадку магнітна сепарація використовується для вилучення найдрібніших частинок заліза з бункерів, жолобів або каналів, тощо.

Магнітні сепаратори для харчової промисловості поділяються на:

- пристрої для сипучої продукції. Пастки з магнітів служать для очищення від магнітних домішок різних сільськогосподарських культур.
- для рідких харчових продуктів. Призначені для молочних, фруктових, цукрових, яєчних і овочевих виробів.
- для продуктів, що злипаються. До таких відносяться родзинки, чорнослив, горіхи, комбікорм і насіння [26].

Фізико-механічні способи очищення базуються на флотації, зворотному осмосі, ультрафільтрації, мембранних методах очищення та ін. [27, 28, 29].

Флотація – процес молекулярного прилипання частинок забруднень до поверхні розподілу двох фаз (вода - повітря, вода - тверда речовина). Процес очищення флотацією являє собою утворення системи "частинки забруднень - бульбашки повітря", що спливає на поверхню та утилізується.

За даними [30] метод напірної флотації забезпечує високий ступінь очистки стічних вод від нерозчинних домішок, завислих речовин, жирів та АПАР, що присутні у значних концентраціях і є характерними для підприємств харчової промисловості [11].

Головна перевага даного методу – висока ефективність захоплення найдрібнішими бульбашками повітря частинок забруднення, а основним недоліком є недостатньо висока ступінь очищення за ХСК і БСК.

Мембранні технології (мікрофільтрація, ультрафільтрація, нанофільтрація та зворотній осмос) ґрунтуються на мембранному процесі розподілу розчинів, осмотичний тиск котрих малий. Застосовується для очищення стічних вод відвисокомолекулярних речовин, завислих частинок та колоїдів.

Промислова діяльність харчових підприємств, в тому числі і консервних, призводить до утворення значних об'ємів стічних вод, переважна більшість яких скидається неочищеними у природні водойми чи на поля фільтрації, створюючи серйозне екологічне навантаження на навколишнє середовище. Тому перспективним напрямком у вирішенні існуючої проблеми є очищення промислових стічних вод з метою повторного використання води у виробничому циклі. На відміну від ряду фізико-хімічних, хімічних та біологічних способів очищення води та стічних вод, мембранні технології не потребують значних територій та експлуатаційних витрат, вони є більш екологічно безпечними. Разом з тим, мембранні технології сьогодні ще не є досконалыми. Крім того, мембранні технології не завжди дозволяють отримати необхідний ефект через забруднення мембран осадами речовин різної природи та пов'язаного з цим погіршення показників роботи мембран.

З літературних джерел відомо, що застосування мембранних технологій без серйозного попереднього очищення стічних вод буде не ефективним і економічно не вигідним. Більш перспективним є очищення певних груп стічних вод, які є менш забрудненими і які є в достатній кількості. Наприклад на консервних заводах до таких стоків відносяться барометричні води (утворюються в процесі концентрування виноградного, яблучного та томатного соків), конденсати пари з теплообмінного обладнання, а також вода, яка використовується в якості теплоносія для охолодження чи нагрівання (через поверхню, що здійснює теплопередачу) технологічних рідин. Оскільки такі стічні води вважаються не дуже забрудненими, то на підприємствах частина їх без очищення використовується в оборотному водопостачанні, а частина зливається в каналізацію. Та використання неочищених стічних вод, навіть умовно чистих, в оборотному водоспоживанні з часом негативно відображається на ефективності роботи теплообмінного обладнання та скорочує термін його експлуатації, оскільки така вода може провокувати корозію обладнання та утворення осадів на теплопровідних поверхнях. А скидання теплих стічних вод в каналізаційну мережу є причиною підвищення середньої температури природних водоймищ, уповільнення процесу розчинення в їх водах кисню та процесу самоочищення водойми.

Конденсати пари та вода, що використовується як рідкий теплоносій в теплообмінному обладнанні, характеризується наявністю в ній іонів кальцію та магнію, окислів заліза, міді, цинку, алюмінію та інших елементів. Для очищення стічних вод з таким хімічним складом перспективним представляється використання зворотного осмосу (процес фільтрування стічних вод через напівпроникні мембрани під тиском) [31].

Також для демінералізації стічних вод, наприклад (молочної сироватки) молочних підприємств, застосовується електродіаліз (процес сепарації іонів солей в мембранному апараті, який здійснюється під впливом постійного електричного струму). Процес електродіалізу менш чутливий до наявності

білкових сполук, що значно розширює межі його застосування. До його переваг можна віднести наступне: невелика кількість стічних вод, одночасне видалення катіонів та аніонів, що не призводить до різких змін рН, можливість регулювання іонного складу та кислотності, висока продуктивність, менші питомі витрати енергії тощо. Проте, даний процес ефективний, якщо кінцевий вміст солей не менше $0,5\text{г/дм}^3$ [32].

До фізико-хімічних методів очищення стічних вод належать коагуляція, флокуляція, адсорбція, іонний обмін, екстракція й ін. Ці методи використовують для видалення зі стічних вод тонкодисперсних плаваючих частинок (твердих і рідких), розчинених газів, мінеральних і органічних речовин [33].

Фізико-хімічні методи очищення полягають в тому, що в стічну воду вводять реагенти (коагулянт, флокулянт). Вступаючи в хімічну реакцію з домішками, присутніми у воді, реагент сприяє виділенню нерозчинених речовин, колоїдів і частини розчинених речовин і тим самим зменшенню їх концентрації в стічній воді, переводить розчинні сполуки в нерозчинні або розчинні, але нешкідливі; змінює реакцію стічних вод, зокрема нейтралізує їх; знебарвлює кольорову воду тощо.

Коагуляція і флокуляція найбільш розповсюджені методи для локального очищення забруднюючих речовин на підприємствах харчової промисловості [34].

Коагуляція – процес з'єднання дрібних частинок забруднювачів в більші за допомогою коагулянтів. Для позитивно заряджених частинок коагулюючими іонами є аніони, а для негативно заряджених - катіони. Коагулянтами є вапняне молоко, солі алюмінію, заліза, магнію, цинку, сірчанокислого кальцію, вуглекислого газу тощо. Коагулююча здатність солей тривалентних металів в десятки разів вища, ніж двовалентних і в тисячу разів більша, ніж одновалентних. Відомо, що в процесі механічної очистки з стічних вод досить легко видаляються частинки розміром 10 мкм і більш, а дрібнодисперсні і колоїдні частинки практично не видаляються. Таким чином, стічні води після споруд механічної очистки є агрегативно

стійкою системою. Для їх очищення застосовують методи коагуляції, агрегативна стійкість при цьому порушується, утворюються більші агрегати частинок, які можуть вилучатися з стічних вод механічними способами [35].

Наприклад при обробці виробничих стічних вод молокозаводів використовують в основному процеси коагуляції електролітами з полівалентними іонами (Fe^{3+} , Fe^{2+}). Такі сполуки, взаємодіючи з водою, утворюють гідроксиди металів, що сорбують на своїй поверхні частинки жирів, СПАР та інших органічних забруднень, а також, в деякій мірі, – аніони мінеральних солей, порушуючи агрегативну стійкість колоїдної системи, що приводить до укрупнення дрібних часток та випадіння їх в осад. При такому методі обробки виробничих вод утворюються «залізни» нерозчинні мила та малорозчинні фосфати заліза. При цьому необхідно корегувати рН в залежності від початкової лужності стічних вод.

Ефективна очистка стічних вод від колоїдів, завислих часток емульсій жиру здійснюється при коагулюванні забруднень сульфатами заліза та хлоридом заліза, шляхом сорбції жирів та розвинутими в просторі пластівцями свіжоутворюваного гідроксиду металів. Сульфат заліза (III) гідролізує з випаданням осаду при рН 5-9, хлорид заліза (III) – при рН > 6,0. Для прискорення випадіння в осад гідроксидів металів з захопленими на їх поверхнях емульгованими та завислими частками використовують флокулянт, в присутності якого процес коагуляції протікає при менших дозах та з більшою швидкістю [36].

Флокуляція - процес агрегації дрібних частинок забруднювачів у воді за рахунок утворення містків між ними та молекулами флокулянтів. Флокулянтами є активна кремнієва кислота, ефіри, крохмаль, целюлоза, синтетичні органічні полімерії (поліакриламід, поліоксиетилен, поліакрилати, поліетиленаміни тощо).

Для освітлення стічних вод харчової промисловості одночасно використовуються коагулянти та флокулянти, наприклад, сірчаноокислий

алюміній та поліакриламід (ППА). Коагуляція та флокуляція здійснюються у спеціальних ємностях та камерах.

Реагенти для коагуляції та флокуляції виготовляються на єдиному в Україні спеціалізованому заводі ВАТ «Коагулянт», розташованому в м. Пологи Запорізької області [37]. За допомогою фахівців-технологів розробляється оптимальна схема «під ключ» видалення фосфатів і завислих речовин зі стічних вод [8]. На даному заводі також виготовляють антискалант вітчизняного виробництва, що застосовують в якості інгібітору відкладень на фільтрах в процесі зворотного осмосу, без вмісту фосфатів. Його готують з суміші спеціального складу за індивідуальним замовленням, наприклад:

- антискалант марки ENV903 - (кислотний очищувач мембран) розчин з низькими значеннями рН, що складається з суміші комплексують агентів, що розчиняють гідроксиди металів, карбонати кальцію ін.;

- антискалант марки KleenENV911 - (лужний очисник мембран) порошкова суміш з високими значеннями рН, що складається з розчиняючих комплексують агентів, що видаляють відкладення солей, органічних речовин і біоброства мікробіологічного походження.

Електрокоагуляція - процес укрупнення частинок забруднювачів під дією постійного електричного струму. За даними [38] застосування методів електрокоагуляції та електрофлотації є одними з перспективних та ефективних способів очищення висококонцентрованих стоків м'ясних виробництв поряд із загальноприйнятими методами механічного, біологічного й фізико-хімічного очищення.

Екстракція - вилучення зі стічних вод цінних речовин за допомогою екстрагентів, котрі повинні мати такі властивості: високу екстрагуючу здатність, селективність, малу розчинність у воді, мати густину, що відрізняється від густини води, невелику питому теплоту випаровування, малу теплоємність, бути вибухобезпечними та нетоксичними, мати невелику вартість [39].

Екстрагування речовин зі стічних вод здійснюється одним з методів: перехреснопотоковим, ступінчастопротивотоковим, неперервно-проти потоковим. Об'єм екстрагента, необхідного для екстракції (V_c) визначається за формулою 5.1:

$$V_c = m_c \cdot n \cdot V_{ст}, \quad (5.1)$$

де m_c - питома витрата екстрагента для однієї екстракції;

n - число екстракцій;

$V_{ст}$ - кількість стічних вод, що підлягають екстракції. Цей спосіб використовується для вилучення зі стічних вод фенолу.

Сорбція - процес поглинання забруднень твердими та рідкими сорбентами (активованим вугіллям, золою, дрібним коксом, торфом, силікагелем, активною глиною тощо). Адсорбційні властивості сорбентів залежать від структури пор, їхньої величини, розподілу за розмірами, природи утворення. Активність сорбентів характеризується кількістю забруднень, що поглинаються на одиницю їхнього об'єму або маси ($\text{кг}/\text{м}^3$). У харчовій промисловості використовують як метод доочистки на фільтрах з плаваючим завантаженням.

Пристрої для вилучення зі стічних вод або розчинів за цим методом виготовляють у вигляді фільтрів. Кількість затримуваних фільтром забруднень (M_3) визначається за формулою 5.2:

$$M_3 = (H - b) \cdot F \cdot a_d, \quad (5.2)$$

де H - висота шару сорбенту;

b - емпірична константа;

F - площа фільтра;

a_d - динамічна активність сорбенту.

Розрізняють три види сорбційних процесів очищення стоків: абсорбція, адсорбція, хемосорбція.

При абсорбції поглинання забруднень здійснюється всією масою (об'ємом) абсорбованої речовини.

При адсорбції поглинання забруднювачів відбувається тільки поверхнею адсорбенту за рахунок молекулярних сил двох тіл, що взаємодіють.

При хемосорбції поглинання забруднювачів сорбентом відбувається з утворенням на поверхні розподілу нового компонента або фази.

Вибір сорбенту визначається характером та властивостями забруднень. Процес очищення стоків різними видами сорбентів здійснюється в спеціальних колонах, заповнених сорбентами [39].

Іонний обмін, це ефективний метод видалення забруднюючих речовин, особливо, неорганічних сполук, а також поверхнево-активних речовин. За рахунок обміну іонами між домішками та іонами (іонообмінними смолами) на поверхні розподілу фаз "розчин - смола". Основною властивістю іонітів є їхня номінальна здатність - обмінна ємність. За знаком заряду іоніти поділяються на катіоніти та аніоніти, котрі мають відповідно кислі та лужні властивості. Іоніти можуть бути природними та синтетичними.

Іонний обмін використовують для демінералізації стічних вод (молочної сироватки) молочних підприємств. З молочної сироватки спочатку видаляють білкові сполуки, бо вони суттєво погіршують процес внаслідок блокування активних іоногенних груп, до того ж значна частина білків втрачається за рахунок різких змін рН. Потім сироватку пропускають через колони з іонообмінною смолою, яка адсорбує мінеральні речовини в обмін на інші типи іонів. В переважній більшості застосовують спочатку катіонний обмін, де катіони сироватки заміщуються іонами водню H^+ , утворюючи кислоти. Далі, на стадії аніонного обміну, заміщується кислотний залишок на іони OH^- . В результаті утворюються молекули води замість солей. Проте, внаслідок високого вмісту мінеральних речовин у молочній сироватці, необхідно досить часто проводити регенерацію іонообмінних колон, через що відбувається розбавлення розчину, він знесолюється, процес гальмується

і стає менш рентабельним. Однак, до переваг можна віднести високий рівень (до 99 %) демінералізації [32].

5.1.2 Хімічні методи очищення

Хімічне очищення у харчовій промисловості використовується як самостійний метод або як попередній перед фізико-хімічним та біологічним очищенням. Хімічне очищення стічних вод здійснюють переважно трьома способами: нейтралізацією, окисненням і відновленням.

Нейтралізацію проводять для доведення рН стічних вод до 6,5–9 [5], тобто близького до нейтрального. Отже, нейтралізувати потрібні стічні води з $\text{pH} < 6,5$ (з кислотою реакцією середовища) і з $\text{pH} > 9$ (з лужною реакцією середовища).

Нейтралізація здійснюється шляхом змішування кислих стічних вод з лугами, додаванням до стічних вод реагентів (вапно, карбонати кальцію та магнію, аміак тощо) або фільтруванням через нейтралізуючі матеріали (доломіт, магнезит, крейда, вапняк тощо).

Показник рН стічних вод харчової промисловості у значній мірі визначається видом перероблюваної сировини і застосуванням лужних засобів для миття обладнання. Для деяких підприємств він може коливатися у значних межах, виходячи за межі значень, рекомендованих для біологічної очистки (табл. 2.2), що вимагає попереднього корегування. У більшості випадків корегуванню підлягає також вміст у стічних водах біогенних елементів, який найчастіше виявляється недостатнім для нормального здійснення процесу біологічної очистки в аеротенках [11].

Обов'язково нейтралізація застосовується для очищення стічних вод харчової промисловості, де застосовуються харчові кислоти. До основних харчових кислот, що використовують відносяться [40].

метанова (мурашина) кислота (харчовий підкиснювач, консервант фруктових напівфабрикатів і соків, дезинфекант діжка тари для вина та пива);

етанова (оцтова) кислота (найдавніший хімічний консервант і регулятор смаку харчових продуктів для приготування майонезі, соусів, приправ і маринадів (фруктово-ягідних, овочевих, рибних), пригнічує ріст і розвиток бактерій, особливо роду *Clostridium*);

пропанова кислота та її солі (пропаноати), які додають у харчові продукти в невеликих кількостях (хліб, зерно, плавлені сири), запобігають утворенню плісняви;

сорбінова кислота – як консервант використовують у виробництві йогуртів, соків, соусів, безалкогольних напоїв, а також сиру, згущеного молока, маслин, хрусткої картоплі, сушених плодів, хлібобулочних виробів, м'ясних і рибних продуктів, у якості емульгатору – у жирно-емульсійних виробках (маргарин, плавлені сири);

карбонові кислоти у харчовій промисловості використовуються як запобіжний засіб проти злежування та грудкування твердих сипких харчових продуктів – сухого молока, розчинних концентратів супів, концентратів розчинних напоїв та інших продуктів швидкого приготування. Крім того їх додають у якості емульгаторів і стабілізаторів. Вільні жирні кислоти використовують у якості стабілізаторів піни у виробництві хліба, ігристих вин, пива, зефіру та суфле.

Кількість реагенту для нейтралізації стічних вод (M_p) визначається за формулою (5.3):

$$M_p = \frac{100}{k \cdot B \cdot V_{ст} \cdot m \cdot C_k}, \quad (5.3)$$

де k - коефіцієнт запасу реагенту;

B - кількість активної складової в стічній воді;

$V_{ст}$ - кількість стічних вод;

m - витрата реагенту для нейтралізації активних речовин;

C_k - концентрація кислоти та лугу.

5.1.3 Біологічні методи очищення

Стічні води харчових підприємств характеризуються високим вмістом органічних речовин і, як правило, не містять токсичних домішок. Більшість органічних сполук може окислюватися як хімічними реагентами, так і біологічно. Аналіз біоокислюваності органічних домішок показав, що стічні води переважної більшості підприємств харчової промисловості можуть бути очищені біологічними методами [41]. Біологічний метод заснований на здатності мікроорганізмів використовувати органічні речовини в процесі життєдіяльності – органічні речовини для мікроорганізмів є джерелом вуглецю [23]. Залежно від мікроорганізмів, які беруть участь у руйнуванні органічних речовин, розрізняють аеробне (окислювальне) та анаеробне (відновлювальне) біологічне очищення стічних вод. Аеробний метод заснований на використанні аеробних груп організмів, для життєдіяльності яких необхідні постійний приплив кисню і температура 20-40°C. При зміні кисневого і температурного режимів, види і кількість мікроорганізмів змінюються. Число родів бактерій та різноманітність їх видів надані в роботі [23]. Може досягати 5-10, а число видів – кілька десятків і навіть сотень. Анаеробні методи очищення відбуваються без доступу кисню; їх використовують в основному для знешкодження осаду [33].

Біологічне очищення стічних вод харчових підприємств може здійснюватися як у природних так і в штучних умовах. Біологічне очищення у природних умовах відбувається на полях фільтрації, біологічних ставках, землеробних полях зрошення, і широко використовуються підприємствами харчової промисловості, такими як цукрові заводи, спирткомбінати, крохмале-патокові підприємства. Широко використовують біоочищення на полях фільтрації. Так, на цукро заводах на поля фільтрації поступають 84 % стічних вод, у біологічні ставки – 6 %, на землеробні поля зрошення – 3 %. Поля фільтрації представляють собою ділянки землі, придатні для біологічного очищення стоків шляхом їх фільтрації в ґрунт. При цьому відбувається окиснення органічних забруднень стічних вод різноманітними

організмами ґрунту. Але використання даного методу очищення має недоліки:

- поля фільтрації потребують значних площ землі, яка має бути виведена із сільськогосподарського використання;
- ефективність очищення та умови експлуатації дуже залежать від гідрогеологічних, кліматичних умов та пори року;
- при тривалій експлуатації ґрунт частково або повністю втрачає свої фільтрувальні властивості і поля фільтрації фактично перетворюються на ставки-накопичувачі;
- використання таких споруд зумовлює забруднення атмосфери (особливо речовинами із неприємним запахом), ґрунтових вод, відкритих водоймищ тощо;
- втрачається значна кількість органічних та мінеральних речовин стічних вод.

Біологічні ставки – це штучні або природні неглибокі водойми (непроточні та проточні), у яких відбувається самоочищення стічної води під впливом біоценозу організмів (бактерій, фіто- та зоопланктону). Робота біологічних ставків, як і полів фільтрації, залежить від кліматичних умов, пори року тощо. Для підвищення ефективності очищення стічної води з метою зменшення вмісту біогенних елементів (азоту та фосфору) у біологічних ставках використовують вищу водну рослинність – очерет, рогіз, комиш тощо. Також у біоставки вносять штучно вирощені зелені водорості (*Chlorella*, *Scenedesmus* тощо) у вигляді пасти або суспензії.

Землеробні поля зрошення – це спеціалізовані комплексні водогосподарчі об'єкти, призначені для знешкодження стічних вод шляхом їх сільськогосподарського використання. На полях зрошення, крім організмів, що містяться в ґрунті полів фільтрації, до складу біоценозу входять також вищі рослини. Вони сприяють видаленню біогенних елементів; їх корені покращують структуру ґрунту; деякі рослини сприяють розвитку специфічної мікрофлори, що значно підвищує родючість ґрунтів. Зрошення

стічними водами має дві мети: очищення стічних вод та підвищення родючості ґрунтів. Існує класифікація стічних вод за цінністю їх для вирощування сільськогосподарських культур. До першої групи належать стічні води крохмале-патокових, маслосироробних заводів, м'ясокомбінатів, які характеризуються наступним складом елементів живлення, мг/л: азот – 100, фосфор – 30, калій – 70. До другої групи належать стічні води цукрових, дріжджових, консервних заводів тощо, які містять, мг/л: азот – 50 – 100, фосфор – 10 – 30, калій 30 – 70 [42]. Внесення таких стічних вод дозволить зекономити азотні, фосфатні, калійні добрива.

Як було наведено раніше виробничі стічні води, які утворюються на підприємствах, характеризуються неоднорідністю якісного та кількісного складу.

Це обумовлює необхідність диференційованого підходу до вибору способу їх обробки, а також визначення придатності стічних вод до біологічного очищення у штучних умовах [42].

– біологічне очищення можливе при співвідношенні ХСК : БСК $\leq 2,5$. Недотримання цього співвідношення свідчить про суттєву нестачу у стічних водах органічних компонентів і перевагу неорганічних речовин, які не можуть забезпечити метаболічні процеси організмів активного мулу;

– якщо ХСК стічних вод становить менше 2 000 мг О/л застосовують аеробне біологічне очищення; вищий показник зумовлює необхідність застосування анаеробних технологій;

– також важливим є вміст біогенних елементів (азоту та фосфору), які необхідні для організмів активного мулу. В аеробних умовах найоптимальніше співвідношення між загальним вмістом забруднюючих речовин за БСК та концентрацією азоту і фосфору повинне бути в межах БСК(С):N:P=100:5:1. В анаеробних умовах – БСК(С):N:P = (300÷500):7:1. Якщо вміст біогенних елементів суттєво відрізняється від оптимального, то для біогенного збагачення стічних вод застосовують суперфосфат,

ортофосфатну кислоту, амоній сульфат, карбамід, аміачну селітру, діамонійфосфат технічний тощо;

– важливе значення для функціонування очисних систем має рН середовища, який має бути в межах 6,5 – 8,5 і бажано стабільним;

– стічні води не повинні містити токсичних, шкідливих для життєдіяльності організмів активного мулу компонентів, які можуть сприяти пригніченню їх метаболізму або повній загибелі.

Під час біологічного очищення - відбувається видалення із стічних вод найбільш дрібних завислих частинок, які залишились після механічної обробки та основну частину колоїдних та розчинених органічних речовин (рис. 5.3).



Рисунок 5.3 – Типова схема очисних споруд для біологічного очищення стічних вод

Біотехнологія, яка передбачає попереднє вилучення із стічних вод крупних включень на решітках, піску – у піскоуловлювачах, корегування рН і вмісту біогенних елементів, флотаційне вилучення основної маси завислих речовин (за наявності – також і жирів), двоступінчасту біологічну очистку, доочистку на фільтрах з плаваючим завантаженням успішно впроваджена на діючих очисних спорудах більше ніж тридцяти підприємств харчової промисловості. При скиданні очищених стічних вод у міську каналізацію здійснюється лише попередня та неповна біологічна очистка [11].

5.2 Сучасні технології очищення стічних вод харчової промисловості

На сьогодні у всьому світі ведеться інтенсивний пошук найбільш раціональних і високоефективних методів та технологій очищення стічних вод підприємств харчової промисловості. У першу чергу це стосується локальних очисних споруд, які повинні мати високу ефективність, тобто очищати стічні води до нормативних показників для скиду в каналізаційну мережу або водний об'єкт; займати мінімальне необхідну територію під їх будівництво; мати невеликі розміри санітарно-захисної зони; високий рівень автоматизації; можливість віддаленого контролювання стану об'єкта.

Також рішення проблеми очищення стічних вод має відповідати таким критеріям, як якість очищення стічної води, надійність роботи у разі залпових скидів, компактність очисних споруд і економія ресурсів та енергії, разом з мінімальним утворенням вторинних відходів.

5.2.1 Сучасні фізико-хімічні методи очищення

5.2.1.1 Адсорбційні методи

Адсорбція розчинених речовин – це результат переходу молекули розчиненої речовини з розчину на поверхню твердого адсорбенту під дією силового поля поверхні. При цьому спостерігаються два види міжмолекулярної взаємодії: молекул розчиненої речовини з молекулами (або атомами) поверхні адсорбенту і молекул розчиненої речовини з молекулами води в розчині (гідратація). Адсорбційний метод застосовують для глибокого очищення стічних вод від розчинених органічних речовин після біохімічної очистки, а також в локальних установках, якщо концентрація цих речовин у воді невелика і вони біологічно не розкладаються або є дуже токсичними.

За даними авторів [43] потреба у розробці нових технологій очищення стічних вод молокозаводів обґрунтована зміною характеру та фазово-дисперсного стану забруднень стічних вод молокозаводів. За останні 10 років спостерігається зміна фазово-дисперсного складу стічних вод молокозаводів, пов'язана із зростанням попиту на кисломолочну продукцію та зменшенням обсягів виробництва пастеризованого молока, отже, зростає концентрація

нерозчинених органічних часток порівняно із вмістом розчинених сполук. Авторами розроблена технологія адсорбційного очищення стічних вод молокопереробних підприємств з використанням цеолітів, що дає змогу вирішити проблеми зниження агресивності середовища, також має низьку енергоємність, та може реалізовуватися в широкому діапазоні зміни складу стічних вод. Цеоліт за рахунок пористої структури здатний вбирати в свій об'єм агресивні та токсичні сполуки, володіє високими адсорбційними та іонообмінними властивостями, що встановлює можливість використання його для очищення стічних вод молокопереробних заводів. До того ж відпрацьований цеоліт має ряд мікроелементів, необхідних для росту рослинних і тваринних організмів. Застосування його у аграрній галузі забезпечить можливості екологічно чистого, у тому числі поливного землеробства, і дасть змогу підвищити родючість ґрунтів.

Переваги методу:

- відносно низькі витрати на будівництво очисних споруд;
- висока ефективність очищення від слабо концентрованих забруднень;
- невелика площа, яку займає установкою адсорбційної очистки;
- передбачаються стадії регенерації і утилізації активованого вугілля;
- одночасно з очищенням води відбувається її знебарвлення і видалення запаху;
- можливість адсорбції речовин багатоконпонентних сумішей.

5.2.1.2 Рідинно-екстракційні методи

Рідинно-екстракційне очищення – це спосіб вилучення забруднюючої речовини з розчину або сухої суміші за допомогою відповідного розчинника (екстрагента), яка полягає в перенесення одного (або більше) розчинних речовин, що містяться в стічній воді, в стан, що не змішується (екстрагент).

Наприклад, стічна вода підприємств виробництва рослинних олій є мікрогетерогенною системою, яку можна кваліфікувати як емульсію, в якій дисперсна фаза і дисперсне середовище перебувають у рідкому стані. Скид таких стічних вод без попереднього очищення у відкриті водойми є

неможливим. Руйнування емульсій можливе за умови усунення поверхнево активних речовин (ПАР) типу фосфоліпідів, які окисляються перекисом водню в кислому середовищі. У складі молекули фосфоліпідів у кислому середовищі нітроген міститься в амонійній формі NH_4^+ . Окислення амонійного катіону в кислому середовищі призводить до утворення нітритів та нітратів, з подальшим руйнуванням молекули фосфоліпиду загалом. Усунення із середовища основної маси ПАР спричиняє руйнування емульсій, утворення двох шарів (водного та жирового) з подальшим механічним їх розділенням. Нейтралізацію розчину стічної води до нейтрального значення проводять карбонатом кальцію. При цьому вуглекислий газ, що виділяється, сприяє розшаруванню водного шару від жирового. А сульфат, фосфат та інші іони усуваються у вигляді нерозчинних сполук із водної фази шляхом випадання в осад. Аналізуючи ці літературні дані, можна зробити висновок, що вже досягнуто певного результату в очищенні таких стічних вод. Проте умовно освітлена вода потребує істотнішого доочищення, яким, на думку авторів, є рідинна екстракція. Унаслідок експериментального дослідження авторами вибрано екстрагенти – суміш етилацетату та бутилацетату із спиртами (метанол, етанол, пропанол, бутанол, ізобутанол). Встановлено максимальний вміст спирту, який забезпечує гетерогенну область в екстракційній системі. А також визначено найоптимальнішу суміш екстрагенту для очищення стічних вод олійних виробництв – це суміш етилацетату чи бутилацетату із бутанолом. На основі досліджень встановлено, що найдоцільнішими для очищення стічних вод олійних виробництв є багатоступінчасті екстракційні установки [44].

5.2.1.3 Фотокатолітичне окиснення

Фотокатолітичне окиснення – це фотофентоновий процес очищення стічних вод заснований на фотолизі H_2O_2 і його каталітичного розкладу під впливом йонів Fe_2^+ (система Фентона), при цьому утворюються дуже сильні окислювальні радикали – $\text{OH}\cdot$.

В останній час фотофентоний процес (photo-Fenton system), очищення стічних вод є одним з найбільш ефективних сучасних методів окислення, який знаходить поширене застосування в країнах ЄС [45]. Але його застосування в якості очистки в повній мірі до теперішнього часу не був привабливим способом, тому що оптимальні умови при ньому зазвичай досягаються при кислотному рН. Удосконалий фотофентоноподібний процес, з використанням комплексу імінодісукцінової кислоти у якості каталізатора, який порівнювали з іншими процесами (УФ-С/Н₂О₂/Cu, УФ-С/Н₂О₂/Fe, Н₂О₂ и УФ-С) при знезараженні міських стічних вод. Проведені попередні випробування для оцінки мінералізації модельної сполуки (фенол, вихідна концентрація 25 мг·л⁻¹) у воді за допомогою УФ-С/Н₂О₂/ІДК-Cu. Практично повна мінералізація фенолу (95%) спостерігалася після 60-хвилинної обробці, тому цей процес більш ефективний, ніж всі інші досліджувані СПО. Було також доведено, що цей процес більш ефективний при інактивації кишкової палички (повна інактивація (3,5 log одиниці) протягом 10 хвилин) при природному рН (7,8 ± 0,5) в реальних стічних водах, у порівнянні з іншими досліджуваними процесами. На відміну від того, що спостерігається для інактивації *E.coli*, відповідно до значень, отриманих проточною цитометрією, досліджувані процеси тільки частково інактивували загальну бактеріальну популяцію (від 18% для УФ-С до 43% для УФ-С/Н₂О₂/Cu). Зокрема, процеси фото-фентона на основі міді привели до збільшення відсотка інактивованих загальних клітин, що узгоджується з результатами інактивації *E.coli*. При зменшенні Н₂О₂ був більш ефективним УФ-С/Н₂О₂/Cu-ІДК, ніж процес УФ-С/Н₂О₂/Cu.

5.2.1.4 Електрофентонові процеси

Електрофентонове (ЕФ) очищення стічних вод включає в себе безперервне утворення Н₂О₂ з розчиненого О₂, що безпосередньо додається в чисте газоподібне повітря. Відновлення Н₂О₂ відбувається на різних катодах (сітчастий вуглець, вуглецевий войлок, графіт-політетрафторетилен, вуглець-вуглець, РТФЕ (політетрафторетилен) тощо. Початковий рН стічних вод,

оброблених ЕФ, завжди регулюється до значення близько 3,0, близького до оптимального рН 2,8 для реакції Фентона, щоб забезпечити найшвидше утворення гомогенного ОН[·]. Щоб відрізнити цей процес від звичайного процесу Фентона, в якому використовується Н₂О₂, застосовується термін «електро-процес Фентона (ЕФ)». Крім того, основні переваги процесу електро-Фентона включають:

- Н₂О₂ може безперервно генеруватися на місці при необхідності, що виключає закупівлю, відвантаження і зберігання;
- розбавлений розчин Н₂О₂ підвищує безпеку при взаємодії з матеріалом;
- виробничий процес може здійснюватися просто при тиску і температурі навколишнього середовища;
- Fe²⁺ може бути електрохімічно регенерований на катоді, що зводить до мінімуму кількість шламу заліза;
- економія кисню або повітря підсилює перемішування реакційного розчину.

Одним з недоліків цього процесу є те, що Н₂О₂ буде накопичуватися на межі розділу катодного розчину і може бути частково розкладена.

Підвищення швидкості деградації цього процесу по відношенню до ЕФ (коли розчин опромінюється світлом УФ) добре відомо. У деяких випадках барвники можуть розкладатися на поверхні анода і в електролітичних середовищах, що генеруються реакцією Фентона. Економічно ефективна альтернатива полягає в використанні сонячного випромінювання в якості вільного і поновлюваного ультрафіолетового випромінювання/джерела енергії в так званому сонячному фотоелектронному процесі Фентона (ФЕПФ).

За даними авторів [45] під час електрофентонового очищення відбувається зниження ХСК в стічних водах лікєро-горілочного заводу на 66 %; в стічних водах птахофабриці – на 97 % в стічних водах маслобійні – на 80 %; в стічних водах виробництва кави – на 80 %.

На сьогоднішній день процеси окиснення (ПО) актуальні для очистки стічних вод харчової промисловості. Ці процеси ґрунтуються на утворенні гидроксильних радикалів, які є неселективними та екологічно чистими хімічними речовинами, окиснювачами, що діють на більшість органічних забруднень.

Методи фотокаталітичного окиснення мають багато переваг у порівнянні з іншими традиційними методами очищення стічних вод, до яких відносяться:

- висока швидкість реакції;
- зниження токсичності стічних вод;
- мінералізування органічних речовин;
- не утворюються відходи, які потребують подальшого оброблення та утилізування, як це відбувається у разі використання мембран або активованого вугілля;
- не утворюють осад, як у випадку фізичних, хімічних або біологічних процесів;
- неселективні властивості дозволяють одночасно обробляти різні органічні речовини;
- капіталомісткість, вартість відносно низька, тому що можуть бути спеціально визначені для конкретного застосування

Недоліком цих процесів є обов'язкові умови щодо дотримання кислотної реакції середовища (рН).

5.2.1.5 Електрохімічні методи

Для деструкції складних органічних речовин і диспергованих домішок, наприклад, жирів, що знаходяться в стічних водах харчової промисловості, доцільно використовувати електрохімічну технологію очищення стічної води.

Електрохімічні методи засновані на процесах анодного окислення і катодного відновлення, електрокоагуляції, електрофлокуляції і

електродіалізу. Всі ці процеси протікають на електродах при проходженні через стічну воду постійного електричного струму.

Перевагою цих методів є можливість витягати зі стічних вод цінні продукти за відносно простою технологічною схемою очищення і не потребує використання хімічних реагентів.

Основним недоліком цих методів є велика витрата електроенергії.

Сучасні методи для очищення органічних забруднювачів в стічних водах, засновані на використанні сумісних процесів електрохімічного окиснення, в тому числі анодного окиснення в електро-Фентонних, фотоелектро-Фентонних і фотоелектрокаталітичних системах [45].

У процесі електрокоагуляції відбувається видалення стійких органічних речовин з промислових стічних вод. Електрохімічні технології застосовують для знезараження промислових стічних вод від агропродовольчих процесів.

Під час анодного окиснення забруднюючих речовин, за даними [45] відбувається зниження ХСК в стічних водах лікєро-горілочного заводу на (80 – 90) %; в стічних водах з олічковим жмхом – на 83 %; в стічних водах виробництва мігдалю – на 70 %; в стічних водах виробництва лимонної кислоти на 85 %.

У всіх випадках ХСК поступово знижувалися зі збільшенням часу електролізу, і цей розпад залежав від характеру стічних вод, щільності прикладеного струму, площі електрода і вихідного рН. Для кожного типу стічних вод було більш високе розкладання ХСК, яке досягається через 2 або 3 години електролізу. Присутність NaCl збільшувало ефективність видалення органіки, як у випадку і, досягнувши повної мінералізації органіки в стічних водах маслозаводу.

5.2.1.6 Коагуляція

Одним методів фізико-хімічного оброблення розділу фаз в стічних вод, який широко використовують на підприємствах харчової промисловості перед скиданням у каналізаційну мережу або навколишнє середовище, є

хімічна коагуляція. У всьому світі харчова галузь використовує коагуляцію для очищення стічних вод. Коагуляція включає додавання коагулянтів, таких як іони Fe^{3+} або Al^{3+} , зазвичай у формі хлоридів, для осадження барвників.

Електрокоагуляція (ЕК) – один з передових фізико-хімічних методів очищення стічних вод. У цьому методі використовують струм для розчинення залізних (або сталевих) або Al анодів, занурених в забруднену воду, в результаті чого утворюються відповідні іони металів, які дають різні Fe (II) (і / або Fe (III)) або Al (III) види з гідроксид-іоном в залежності від рН середовища.

Таким чином, аноди Fe (або сталі) або Al утворюють нерозчинні пластівці $\text{Fe}(\text{OH})^{3+}$ і $\text{Al}(\text{OH})^{3+}$, видаляючи розчинені барвники шляхом поверхневого комплексоутворення або електростатичного тяжіння. Перший механізм вважає, що органічна забруднююча речовина може діяти як ліганд для зв'язування гідрокарбонатного фрагмента пластівцю з утворенням поверхневого комплексу.

У той час, як другий механізм передбачає, що пластівці $\text{Fe}(\text{OH})^{3+}$ з поверхневими комплексами містять області позитивного або негативного заряду, які притягують протилежні області барвника. Коагуляція цих пластівців утворює частинки, які відділяються зі стічних вод шляхом осадження або електрофлотації. Подібно ЕК з Fe, видалення забруднюючих речовин із стічних вод з використанням Al (або інших металів, таких як Cu або сплави Fe) може бути пояснено комплексоутворенням поверхні і електростатичним тяжінням, що є однією з чисельних переваг використання ЕК:

- більш ефективно і швидко відділення органічної речовини, ніж при коагуляції;
- контроль рН не потрібен, за винятком крайніх значень;
- кількість необхідної хімічної речовини, мала;
- кількість утвореного осаду менше в порівнянні з коагуляцією.

Наприклад, відстій, утворений в методі ЕК з Fe, містить більш високий вміст сухих і гідрофобних твердих речовин, які утворюються при коагуляції в результаті реакції FeCl_3 з подальшим додаванням NaOH або вапна;

– експлуатаційні витрати набагато нижче, ніж в більшості традиційних технологій.

Нелегко встановити конкретний механізм для процесу електрокоагуляції, особливо в разі промислових стічних вод. Проте, можливо описати етапи процесу в цілому для даного забруднювача, як недавно опубліковано Zaleschi et al. для електрокоагуляції органічного забруднювача.

Поширеними процесами в ЕК є:

- утворення (в реакційній суміші) коагулянту,
- адсорбція,
- комплексоутворення,
- флотація;
- осадження.

Органічні забруднювачі злипаються в пластівці, що утворюються під час електролізу. Електроди можуть бути розташовані в монополярному або біполярному режимі:

- монополярний, з двома електродами в контакті зі стічними водами, катодом і анодом, підключеним до джерела живлення;
- біполярний, з трьома або більше електродами, зануреними в розчин, підключеними чи ні до джерела живлення.

У процесі ЕК досягається майже повно видалення ХСК разом з повним знебарвленням і зниженням каламутності. Як присутність, так і додавання хлориду натрію (NaCl) в стічні води зменшують пасивацію робочих електродів і збільшують провідність середовища. У більшості випадків, показник ХСК зменшився на $> 70\%$ після 2 годин електролізу. Що стосується каламутності розчину, то протягом перших 20 хвилин регулярно спостерігається збільшення каламутності через утворення більш дрібних пластівців, як повідомляють Trompette et al.. Потім, каламутність

зменшується до тих пір, поки до кінця електролізу майже не зникне, що узгоджується з результатами знебарвлення і аналізу ХСК. Після процесу ЕК виходить обезбарвлена вода з низьким ХСК.

Монополярні і біполярні конфігурації були використані для очищення стічних вод за допомогою процесу ЕК. Sengil et al. обробили 0,65 л молочних стоків в біполярному електрохімічному реакторі залізними електродами 333 см². В електрохімічній осередку використовувалася мішалка для підтримки постійного складу та запобігання асоціації пластівців в розчині. Проведена очистка стічних вод цукрової промисловості в електрохімічній відкритій системі у монополярній конфігурації з використанням алюмінієвих анодів. Електроди були розташовані на відстані 20 мм для утворення пластівців. Знезаражені стічні води птахофабрики в термостатованому плексігласовому електрокоагуляторі з чотирма паралельними монополярними електродами: двома анодами і двома катодами з розмірами 46 мм і 55 мм 3 мм, виготовленими з алюмінієвих або сталевих пластин. Загальна ефективна площа електрода становила 80 см², а відстань між електродами становила 11 мм.

Під час електрокоагуляції забруднюючих речовин, за даними [45] відбувається зниження ХСК в стічних водах лікєро-горілочного заводу на (51 – 80) %; в стічних водах виробництва цукру – на (84 – 92) %; в стічних водах молочної промисловості (80–98) %; в стічних водах м'ясної промисловості на (80–93) %. У всіх випадках ХСК поступово знижувалися зі збільшенням часу електрокоагуляції, і цей розпад залежав від характеру стічних вод, виду катоду та аноду та вихідного рН. Для кожного типу стічних вод високе розкладання ХСК досягалось навіть без додавання підтримуючого електроліту.

5.2.1.7 Комбіновані фото-хімічні методи та їх поєднання з традиційними процесами

Для складних багатокомпонентних стічних вод застосовують комбіноване очищення, наприклад, біологічне та фізико-хімічне. Наприклад

використання імпульсного електричного струму й озонування для деструкції органічних й неорганічних сполук. Технологія очищення базується на використанні принципу електролізу рідини із застосуванням розчинних електродів. Цей процес супроводжується рядом електрохімічних явищ і реакцій. При цьому в оброблюваній рідині внаслідок електрокоагуляції відбувається агрегація колоїдних і зважених частинок дисперсної системи, їх взаємодія з гідроксидами металів, одержаними електрохімічним шляхом. У цьому випадку рівновага дисперсної системи зміщується, частинки випадають в осад і виводяться із системи. Очищену рідину піддають озонуванню, завдяки чому можна одночасно досягти знебарвлення, усунення присмаку, запаху й знезараження (внаслідок окислювального впливу на деякі органічні й неорганічні сполуки). Даний спосіб рекомендовано для досягнення високих показників очищення концентрованих стічних вод спиртових заводів, причому цей метод можна використати для глибокого доочищення стічних вод після біологічного [21].

Сьогодні одним з найбільш поширених в промисловому масштабі нових методів глибокого окислення і знезараження води є технології, об'єднані терміном AOPs-процес (Advanced Oxidation Processes). Ці технології охоплюють великий діапазон комбінованих фізичних та хімічних методів, здатних окисляти в воді домішки до дуже низьких концентрацій. Ці методи засновані на використанні у різних комбінаціях природних окиснювачів – УФ і O_3 , УФ і H_2O_2 , УФ і O_3/H_2O_2 , УФ і TiO_2 тощо [46].

За допомогою цих методів досягається дуже висока ефективність знезараження, обумовлена синергічним ефектом, тобто взаємопосиленням окремих впливів кожного із засобів/ У результаті реакцій з окиснювачами утворюється високо реактивний гідроксильний радикал OH^\cdot . Спільне застосування озону і пероксиду водню поліпшує масоперенос озону з газової в рідку фазу і підвищує ступінь деструкції домішок. Озон розкладається в складному процесі при впливі високих концентрацій гідроксид-іонів або перекису водню. Ультрафіолетове світло можна використовувати як

каталізатор для руйнування озону і перекису водню для руйнування атомних зв'язків [47].

В результаті комбінування AOPs-процесів з фотосистемою Фентону досягається висока ефективність знезараження та окислення, що обумовлено синергічним ефектом, тобто взаємопосиленням окремих впливів кожного із засобів, що застосовують для окиснення органічних та неорганічних забруднюючих речовин і інактивації мікроорганізмів при знезараженні води [48].

До недоліків способу відноситься чутливість ультрафіолету і озонування до високих концентрацій домішок в стічній воді, тому що ці поглинувачі знижують ефективність окиснення, блокуючи випромінювання.

У всьому світі переважна більшість промислових водоочисних споруд використовують біологічну очистку, щоб зменшити вміст органічних речовин у стічних водах харчового виробництва. Щоб процес аеробного очищення був ефективним, мікроорганізмам потрібен кисень для видалення органічних речовин, перетворюючи вихідні органічні сполуки в діоксид вуглецю, або органічні сполуки з низькою молекулярною масою. Однак біохімічне оброблення не здатно розкласти залишкові біорезистентні органічні речовини в стічних водах. Крім того, хімічні процеси, такі як окиснення або фотоліз, використовуються в якості третинної обробки при дезактивації фільтрату або стічних вод з агропромислового комплексу або харчової промисловості. Щоб скоротити час традиційних водних процесів або прискорити видалення забруднюючих речовин, в останні роки поєднання традиційних процесів з електрохімічними методами стало цікавим варіантом видалення органічних речовин із стічних вод з харчової промисловості, а також з фільтрату звалищ. Як видно з таблиці 5.1, застосування електрохімічних технологій до, після або під час очищення промислових стічних вод призводить до зниження органічного складу в великих відсотках (в середньому > 70%). У разі АО (анодне окиснення), ЕФ (Електро-Фентон) або ФЕФ (фотоелектронний процес Фентона), мінералізація органічних сполук

відбувається через утворення більш сильних окислювачів, таких як гідроксильні радикали і хлор-активні речовини. Ці окислювачі перетворюють забруднюючі речовини в CO_2 і органічні сполуки з низькою молекулярною масою.

Таблиця 5.1 – Відсоток видалення ХСК з промислових стічних вод з допомогою комбінації традиційних процесів з електрохімічними технологіями

Процеси	Тип виробництва	Час електрохімічного очищення стічної води, хв	Начальна концентрація ХСК мгО/дм^3	% ХСК видалення
Біологічне очищення- SPEF	Скотобійня	180	480	97
ЕК-АО	Очисні споруди	180 хвилин для ЕК та потім 300 для АО	21,700	95
Біологічне очищення -АО	Відходи оливкового масла	420	25,000-30,000	100
АО та УФ-випромінювання	Очисні споруди	240	480-640	≈ 50
АО та H_2O_2	Масло	840	5500	73
ЕК, ЕФ	Очисні споруди	30	2000	67
Біологічне очищення - SPEF	Винний завод	240	12,000	86
Біологічне очищення - АО	Очисні споруди	60	6500-8000	85
АО - ЕФ	Очисні споруди	24 години для АО та 8 годин для ЕФ	9900	60
Фентонне окислення - АО	Очисні споруди	400	4430	≈ 90

При використанні технології ЕК органічний вміст видаляється шляхом утворення пластівців з подальшою стадією поділу. У всіх випадках комбінація між традиційним процесом і електрохімічним способом збільшує знезараження води більше, ніж процеси без електрохімічної обробки. Так

само, як раніше описані електрохімічні обробки, пов'язані процеси можуть бути ефективними без додавання допоміжних електролітів, тому що при попередніх обробках води додають сульфат або хлорид. Нещодавно Vidal et al. вивчали комбінацію анаеробного зброджування з процесом SPEF (фотоелектроно – фентоновий процес) при очистці стічних вод з бійні. У цій роботі було можливо видалити > 90% ХСК шляхом анаеробної обробки після 22 днів інкубації з 90 мл CH_4 . Після анаеробної біологічної очистки воду обробляли методом SPEF, застосовуючи щільність струму 30 mA/cm^2 . Результати цих процесів надані в таблиці 5.1. В очищеній безбарвній воді показник ХСК знизився на 99%. Крім того, також було досягнуто повне зниження каламутності розчину і присутніх твердих частинок, що підтверджує високу ефективність комбінованого оброблення стічної води. Таке високе зниження ХСК пояснюється розкладанням сполук з високою молекулярною масою під час біологічних процесів, які перетворюють їх в нижчі з'єднання, які легше окислюються гідроксильними радикалами в процесі SPEF [45].

Таким чином універсальність і ефективність електрохімічних технологій дозволяють застосовувати їх для очищення стічних вод з різним вмістом забруднюючих речовин і різного походження, наприклад, при оброблюванні стічних вод від агропромислового комплексу та харчової промисловості, а також від вилуговування рідкого осаду на звалищах.

Застосування анодного окислення, електро-фентоновських процесів і методу електрокоагуляції, підтвердило життєздатність цих технологій для видалення багатьох забруднювачів, таких як промислові хімікати. Цими екологічно чистими методами були виявлені: висока мінералізація і повне знебарвлення. За допомогою цих технологій можна очистити промислові стічні води агропромислового комплексу та харчової промисловості, а також на звалищах, без додавання нових хімічних сполук в стічні води і без коригування рН. Це робить процес простим, безпечним і легко масштабується до промислових рівнів з використанням рециркуляційних

потоків або підключення до традиційних процесів. Генерація гідроксильних радикалів і інших більш сильних окислювачів за допомогою цих методів очищення, які вступають в реакцію з органічними речовинами, присутніми в промислових стічних водах, забезпечує повну і ефективну мінералізацію до CO_2 і неорганічних іонів. За рахунок електрокоагуляції досягається швидке і ефективно видалення органічних речовин з промислових стічних вод за короткий час електролізу, що знижує вартість процесу.

Ультрафіолетові процеси окислення (УФ-ПО), які ефективно видаляють органічні забруднювачі під час очищення води, були предметом численних досліджень. Більшість органічних забруднювачів в повному обсязі мінералізуються під час УФ-ПО, але частково окислюються в продукти перетворення (ПП), що ускладнює обробку очищеної води і створює загрозу для людей, екологічних систем та навколишнього середовища. У той час, як динаміка деградації і механізми забруднення широко нормовані, є мало інформації про ризики, пов'язані з ПП. У цьому огляді зібрано актуальні відомості про шкідливі ПП, які генеруються в УФ/ H_2O_2 і УФ/фотокаталізі, двох УФ-ПО, які були ретельно вивчені. Токсичні ПП спостерігалися повсюдно в більш ніж 80% УФ-ПО органічних забруднювачів, з яких рівні токсичності змінювалися в залежності від умов реакції, таких як ультрафіолетове випромінювання і дозування окислювача. Попередні дослідження і модельні оцінки показали, що токсичні і засвоєвані ПП можуть генеруватися під час гідроксилювання, деалкілювання, декарбоксілювання та дезамінування. Серед різних реакцій ПП, що утворюються в результаті деалкілювання і декарбоксілювання, були, як правило, менш і більш токсичними, ніж вихідні забруднювачі, відповідно; ПП, отримані в результаті декарбоксілювання і дезамінування, як правило, були менш і більш засвоєними, ніж вихідні забруднювачі, відповідно. Існує також потенційна загроза сенсорно-неприємних ПП, що генеруються окисленням і подальшим метаболізмом мікроорганізмів. У цьому огляді наголошується на необхідності включення як концентрацій органічних

забруднювачів, так і оцінок ризиків від ПП для оцінки якості води, очищеної за допомогою УФ-ПО [49].

5.2.1.8 Метод напірної флотації

Напірна флотація – це процес очищення стічних вод від завислих речовин, таких як нафта, жири або тверді речовини, шляхом розчинення повітря у воді або стічних водах під тиском та його вивільнення при атмосферному тиску в корпусі флотатора.

Метод напірної флотації, який дозволяє забезпечити високу ступінь очищення від нерозчинених домішок, зважених речовин, жирів і ПАР, що містяться у високих концентраціях і є характерними для підприємств даної галузі. Відмінність даного методу - у високій ефективності захоплення найдрібнішими бульбашками повітря частинок забруднень, які утворюються та добре видаляються флотокомплексами. Для інтенсифікації швидкості флотаційного вилучення частинок за рахунок їх укрупнення доцільно застосування коагуляції і флотації. Тип і дози реагентів підбираються на підставі результатів попередніх експериментальних робіт, що дозволяє збільшити ефективність очищення стоків на 15-20%.

Напірна флотація має більш широкий діапазон застосування, оскільки дозволяє регулювати ступінь пересичення у відповідності з необхідною ефективністю очищення стічних вод при початковій концентрації забруднень до 4...5 г/л і більше.

Флотація з механічним диспергуванням повітря полягає в наступному. При переміщенні струменя повітря у воді в останній створюється інтенсивний вихровий рух, під впливом якого повітряний струмінь розпадається на окремі бульбашки. Енергійне перемішування стічної води у флотаційних імPELLЕРНЫХ установках створює в ній велика кількість дрібних вихрових потоків, що дозволяє отримати бульбашки певної величини. Застосування імPELLЕРНЫХ установок доцільно при очищенні стічних вод з високою концентрацією нерозчинених забруднень (більше 2...3 г/л) і містять нафту, нафтопродукти, жири.

Флотація з подачею повітря через пористі матеріали відрізняється простотою апаратурного оформлення процесу і відносно малими витратами енергії. Повітря під флотаційну камеру подається через дрібнопористі фільтросні пластини, труби, насадки, укладені на дні камери. Величина отворів повинна бути 4...20 мкм, тиск повітря 0,1...0,2 МПа, тривалість флотації 20... 30 хв.

Електрофлотація полягає у перенесення забруднюючих частинок рідини на її поверхню за допомогою пухирців газу, що утворюються при електролізі стічної води. У процесі електролізу стічної води на катоді виділяється водень, а на аноді - кисень. Основну роль у процесі флотації частинок грають бульбашки, що виділяються на катоді.

При застосуванні розчинних електродів (зазвичай залізних або алюмінієвих) на аноді відбувається анодне розчинення металу, в результаті чого у воду переходять катіони заліза або алюмінію, що призводять до утворення пластівців гідроксиду. Одночасне утворення пластівців коагулянту і бульбашок газу створює передумови для надійного закріплення газових бульбашок на пластівцях та інтенсивної коагуляції забруднень, що забезпечує ефективність флотаційного процесу. Такі установки називаються електрокоагуляційно-флотаційними.

Біологічну та хімічну флотацію застосовують для ущільнення осадів стічних вод. У процесі флотації стічних вод утворюється піна, що має різну будову, зазвичай плівково-структурний, і містить значну кількість води, особливо в нижніх шарах; стійкість і рухливість її змінюються в залежності від кількості та характеру матеріалів, що флотують. Процес ущільнення шламу найбільш інтенсивно йде в перші 2 год, далі він сповільнюється, а після 4 год практично припиняється.

Напірна флотація широко використовується при очистці промислових стічних вод, у тому числі, м'ясопереробних, молочних заводів, заводів по виготовленню пива, пекарень тощо.

Перевага даного методу полягає у високому ступені очищення та безперервності процесу. У свою чергу, простота і компактність установки дозволяє істотно скоротити будівельно-монтажні роботи і розміщувати її на території підприємства. Основним недоліком даного рішення є недостатньо висока ступінь очищення за ХСК і БСК, так як більшість біогенних елементів в стічних водах знаходиться в розчиненому вигляді. Крім цього, в процесі очищення утворюється велика кількість флотошлама, що вимагає подальшої стабілізації і зневоднення, на що витрачаються дорогі реагенти. Використання даного методу самостійно не дозволяє в повній мірі забезпечити задану ступінь очищення, тому необхідно застосування біологічних аеробних і анаеробних методів.

5.2.1.9 Методи зворотнього осмосу з використанням наномембран

Метод зворотнього осмосу дуже ефективний при видаленні із стічних вод фосфатів, які присутні у складі стічних вод більшості підприємств харчової промисловості. Авторами [50] доказана ефективність очищення стічних вод від фосфатів зворотнім осмосом низького тиску сумісно з нанофільтрацією. Показано, що для очищення стічних вод, де вміст фосфат-іонів не перевищує 130 мг/дм^3 , слід рекомендувати використання нанофільтраційної мембрани, що має більшу питому продуктивність. При концентрації фосфат-іонів від 130 до 400 мг/дм^3 доцільно проводити зворотноосмотичне очищення, тоді як при більших вихідних концентраціях зворотному осмосу повинен передувати процес, здатний істотно знизити вміст фосфатів, наприклад, реагентний з отриманням мінерального добрива.

Мембранний метод очищення стічних вод, який відноситься до фізико-хімічних способів, ґрунтується на властивості матеріалу пропускати об'єкти, що відповідають заданим параметрам, тобто на переважній проникності компонентів рідкої фази, а також колоїдної системи через розділову перегородку-мембрану. Мембранні процеси обумовлені градієнтами тиску (баромембранні процеси), електричного потенціалу (електромембранні

процеси), концентрацією (дифузійно-мембранні процеси) або комбінацією декількох чинників.

Мембранний метод знаходить застосування під час аеробного біологічного очищення. При цьому мембрани використовують для відокремлення очищених стічних вод від мулового осаду. Подібні процеси проводять в мембранних біореакторах. Розділовий мембранний модуль може бути занурений всередину біореактора або перебувати поза ним.

Прямий осмос (ПО) може бути ефективною технологією для видалення слідів органічних сполук (СОС) із забруднених стічних вод.

Автори [51] досліджували нові тонкоплівкові композитні (ТПМ) мембрани з більшою водопроникністю і селективністю, ніж еталонна триацетатна мембрана целюлози (ТМЦ), порівнювали в лабораторних умовах з точки зору проникності СОС. За результатами досліджень зроблені висновки. По-перше, стеричні перешкоди є основним механізмом обмеження транспорту СОС через мембрани ТПМ, якщо негативний поверхневий заряд мембрани не є значним, в цьому випадку електростатичні взаємодії можуть домінувати над стеричними перешкодами. По-друге, збільшення іонної сили, викликане розчином поблизу і, можливо, всередині мембрани, сприяє відторгненню СОС шляхом «усадки» пор мембрани або шляхом «екранування» негативного поверхневого заряду. Нарешті, під час роботи ПО поляризація концентрації розчиненої речовини стає шкідливою при роботі при високих потоках води, тоді як зворотний потік розчиненої речовини не має прямого впливу на транспорт СОС через мембрану.

Автори [52] застосували метод мембранного очищення для стічних вод птахофабрики.

Стічні води на цьому підприємстві утворюються від мийки обладнання і сирієї продукції у виробничих цехах, від забійного цеху, де проводиться патрання, обскубування птиці, оброблення м'яса для різних виробничих цілей. Стічні води дуже концентровані за забруднюючими речовинами. Тому технологічна схема очищення стічних вод птахофабрики включає в себе

механічне очищення, усереднення, фізико-хімічне очищення і біологічне очищення на основі наномембран, з послідовним механічним зневодненням осаду. Мембранні волокна розміщені в двох модульних касетах, які занурюються в мембранні резервуари. Номінальний і дійсний розміри пір відповідно становлять 0,04 і 0,1 мікрона і забезпечують практично 100% поділ очищаються стічних вод і активного мулу. Після біологічного очищення якість стічної води може досягати показників припустимих для скидання у поверхневий водний об'єкт.

Поєднання традиційних методів очищення стічних вод (механічного, хімічного, біологічного) з інноваційними (біомембранною технологією) дозволяє досягти високих показників очищення.

5.2.2 Сучасні біологічні методи очищення

5.2.2.1 Біосорбційний метод з використанням іммобілізованої біоплівки

Недоліком застосування анаеробно-аеробних технологій біологічного очищення стічних вод є низька концентрація біомаси бактерій, які беруть участь у трансформації сполук азоту в очисних спорудах і, відповідно, значні витрати на рециркуляцію активного мулу. Цю проблему можна вирішити з допомогою використання інертних носіїв для іммобілізації мікроорганізмів. Одним з перспективних шляхів інтенсифікації процесу нітрифікації-денітрифікації є використання прикріплених мікроорганізмів у вигляді біоплівки.

Наприклад, автори [53] таку технологію очищення пропонують реалізувати в біореакторах з різними кисневими умовами: анаеробними і аеробними, і за прямиоточною схемою руху води. На кожному ступені очистки стічних вод утворюється певний біоценоз мікроорганізмів, який здатний виконувати свої функції саме в даних умовах. Для прикріплення і розміщення біоценозу в усіх секціях багатоступінчастої схеми влаштовані спеціальні носії. Технологія може застосовуватися як при проектуванні нових очисних спорудах, так і при реконструкції існуючих.

Оброблення стічних вод можливо з використанням мікробних агрегатів
3 типів:

- статичних (в біофільтрах);
- у вигляді макрочасток (в реакторах з псевдозрідженим шаром);
- флокули (в активному мулі) [54].

Для прискорення процесів очищення необхідно використовувати досить великі концентрації біомаси. На цей час існують різні системи очищення стічних вод від з використанням прикріпленого активного мулу. Вони відрізняються один від одного принципом роботи. Так, існують біореактори з рухом води щодо нерухомого матеріалу завантаження, а також з рухом завантаження щодо води. Рух води може забезпечуватися як зверху вниз, так і знизу вгору. Європейське покоління затоплених біофільтрів з багат шаровим фіксованим завантаженням успішно застосовується для 2-й і 3-й ступенів очищення [55].

Біоплівки являють складні асоціації мікроорганізмів, які прикріплюються до поверхні будь-якого носія. Ці біоценти складаються з різних видів, які знаходяться в симбіотичних відношеннях один до одного і можуть руйнувати складні органічні сполуки. На зовнішній поверхні біоплівок знаходяться аеробні мікроорганізми, які виділяють гідролітичні ферменти. До складу глибших шарів біоплівок входять мікроорганізми, що генерують і споживають водень, а також мікроорганізми бродіння [56]. Для формування біоплівок великий вплив мають геометрія і структура поверхні. Утворення біоплівки прискорюється на гідрофобній поверхні. Полімерні носії високої щільності (полістирол, поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид і поліметілметакрілат) мають гарну гідрофобність і полярність поверхневого заряду, що сприяє формуванню біоплівок [57]. Але вітчизняні дослідники [58] пропонують для іммобілізації використовувати капроновий носій «Вія», який має ряд переваг: більшу питому поверхню для закріплення й утримання мікроорганізмів (до 5000 м² на 1 м³ об'єму очисних споруд), нерозчинність у воді, високу міцність і стійкість до мікробної деструкції.

Мікроорганізми, що іммобілізовані, мають стійкі властивості до стресу. Так, біомаса на носіях в біореакторах, звільнених від води, здатна до швидкого відновлення своєї життєдіяльності (вже в перші 3-7 днів) з відповідним розвитком та збільшенням чисельності нових мікроорганізмів (навіть при низьких температурах зовнішнього повітря - до 30°C). Для найбільш повної біодеградації органічних сполук необхідно використовувати спеціально підібрані асоціації мікроорганізмів. Сьогодні актуальним та перспективним способом очистки висококонцентрованих стічних вод є біосорбційне очищення на біодискових фільтрах. Біодискові установки це ємності, які наповнена інертним носієм. На поверхні дисків іммобілізуються мікроорганізми з застосуванням просторової сукцесії. Велика концентрація мікроорганізмів у біоплівці (8 – 13) г/л сприяє швидкому окисненню органічних сполук [59].

5.2.2.2 Технологія з використанням мембранних біореакторів

Очищення стічних вод в біореакторах в останній час успішно реалізується при поєднанні мембранного методу з біологічним очищенням. Сьогодні мембранні біореактори вважаються однією з найбільш перспективних технологій з очищення стічних вод. Поєднання біологічних і мембранних методів (для видалення активного мулу з очищеної води) в одній з споруд має великі перспективи [60]. При цьому відбувається видалення з води завислих речовин і частини колоїдних сполук і ніякого впливу на параметри роботи біологічного реактору не чинять. На сучасному етапі мембранне розділення включається безпосередньо в процес біологічного очищення замість вторинних відстійників, будучи безпосереднім елементом технології очищення і істотно впливаючи на параметри і умови функціонування біоценозу.

Результати досліджень аналітичної компанії «BCC Research» [60] показали, що світової ринок мембранних біореакторів в 2010 р. склав \$ 337 млн, в 2014 г. – \$ 425,7 млн і за прогнозами в 2019 р. повинен наблизиться до \$780 млн. Щорічно в експлуатацію впроваджується більш 1000 нових станцій

на базі мембранних біофільтрів, а сукупна продуктивність установок по всьому світу складає 4,2 млн м³/сут і постійно збільшується [61].

Автори [62] розробили пакет інженерних рішень («МУ MBR») для очищення стічних вод харчової промисловості на основі біосорбційної технології з використанням пакету фільтраційних мембран в автоматичному режимі управління технологічними процесами. Технологія вважається високоефективною щодо якості очищення води, використанням малої займаної площі, високого рівню автоматизації технологічних процесів і низьких експлуатаційних витрат. Технологічна схема очищення стічних вод складається з механічного очищення, усереднення, фізико-хімічного очищення, мембранних біореакторів і вузла механічного зневоднення осадів. З метою зниження концентрацій зважених речовин, жирів, фосфатів, ХСК і БСК передбачена напірна реагентна флотація. Для видалення органічних сполук, азоту амонійного, нітритів, нітратів та інших забруднень передбачені мембранні біореактори з реалізацією процесів нитри-денітрифікації. Фактична доза мулу в біореакторі – 8 г/л.

Біореактор має зону деаерації, аноксидну зону, аеробну зону і вузол мембранної ультрафільтрації, що складається з мембран, виконаних з армированого полого волокна з порами, що мають розмір 0,1 мк і нижче і здатні забезпечити 100 % розділення очищених стічних вод від активного мулу. Така вода після знезараження повністю відповідає нормативам для скидання у водний об'єкт.

Українськими авторами [63] розроблена інноваційна гібридна біособційна технологія з використанням половолоконних ультрафільтраційних мембран для очищення стічних вод харчових підприємств. Встановлено, що біомембранна технологія на стадії доочищення стічних вод ефективно видаляє сполуки і очищена вода відповідає вимогам нормативної документації. При цьому концентрація завислих речовин знизилася до 0,1 мг/л, забруднюючих речовин за

показником ХСК зменшилося на (22-45)%, кольоровості – на 62%, амонійного азоту – на 89%.

5.2.2.3 Анаеробно-аеробна ферментація

На сьогодні для очищення стічних вод харчової промисловості актуально використання технологій, що забезпечують повне вилучення забруднень. Саме такою є комплексна технологія, що поєднує різні принципи - механічне, фізико-хімічне та біохімічне очищення стоків від забруднюючих речовин [64].

Універсальним способом біохімічного (біологічного) очищення є застосування мікроорганізмів в спеціальних очисних спорудах - метантенках чи аеротенках, в залежності від показників забруднення стоків. Концентрація забруднюючих речовин в стічних водах залежить від асортименту продукції. При невеликій забрудненості стічних вод (близько 1000-1500 мг О/дм³ за ХСК) можна застосовувати традиційну аеробну ферментацію. У випадку масло- та сироробних підприємств (більше 2000 мг О/дм³ за ХСК) доцільно використовувати комплексну анаеробно-аеробну ферментацію із застосуванням метанового бродіння на першій стадії біологічного очищення. Особливо у разі висококонцентрованих стічних вод, які формуються на підприємстві, або лише його найбільш концентровану частину, оскільки малозабруднені води можуть розбавляти загальний стік. Попередньо очищена вода після метанового бродіння направляється в загальний стік, який очищається в типових аеротенках. У разі застосування метанового бродіння, як основного засобу ферментації органічних речовин, і основного етапу технологічного процесу очищення, ефект зниження концентрації органічних сполук може досягнути 60-95 % (залежності від субстрату та умов проведення процесу).

Перевагою метанового бродіння є анаеробний процес, що здійснюється з меншим використанням біогенних елементів, що важливо при обробці стоків. Так, стоки з співвідношенням БСК₅:N:P = (300-500):7:1 придатні для анаеробної обробки. Аеробна ж технологія потребує додавання біогенних

елементів з доведенням цього співвідношення до 100:5:1. Крім того складність біохімічного очищення стічних вод наприклад молокозаводів методом аеробної ферментації може полягати в тому, що вони містять лактозу і білки, які погано розкладаються асоціаціями аеробних мікроорганізмів.

Для досягнення високої ефективності процесу метанового зброджування необхідно застосовувати технології двоступінчастого метанового бродіння з рециркуляцією активного мулу, а стабільність процесу підтримувати за рахунок мікрофлори, іммобілізованої на носіях. Економічність процесу залежить від глибини зброджування органічних сполук, тривалості оброблення стоків та утилізації корисних продуктів метанового бродіння – використання отриманого біогазу як палива та застосування забродженої біомаси як сировини для виробництва білкових вітамінних концентратів (БВК) [21].

Проведеними дослідженнями встановлено, що високий ступінь очищення стоків – 83,4% БСК (з 11700 до 1940 мгО₂/л) та 85,1% за ХСК (з 11700 до 1746 мг О/л) – може бути досягнутий за умов ведення процесу відповідно при 37 та 55 +2° С.

Метанове бродіння дозволяє отримати біогаз, що містить 50-80 % метану та є газоподібним паливом, яке можна використовувати для отримання електричної енергії, що дає можливість створення власної енергетичної бази, яка покриває 40-50 % загальних витрат енергії [7].

Українськими авторами [57] розроблено технологія анаеробно-аеробного очищення стічних вод від сполук азоту з використанням іммобілізованих мікроорганізмів, яка була апробована в умовах діючого виробництва на ВАТ «Славутський солодовий завод». Дослідження проводились у в біореакторах з іммобілізованими мікроорганізмами перпендикулярного руху струменів повітря відносно напрямку руху стічних вод. Така технологія позитивно впливала на ефективність процесу очищення, що забезпечувало збільшення окисної потужності на 30-40% на початковій

стадії аеробного процесу з ефективністю видалення азоту 98,4-99,6% при гідравлічному навантаженні 5,5-5,8 м³/(м³·доб) у порівнянні із поздовжнім розміщенням аераторів при таких же умовах очищення, що дозволяє знизити об'єми споруд. Тривалість очищення при цьому складала 20-22 год; тривалість на кожній стадії – 4-4,4 год; навантаження за амонійним азотом в аеробних біореакторах – 8-20 мг/(г доб); швидкість окиснення за амонійним азотом – 4-12 мг/(г доб), при початкових концентраціях амонійного азоту на аеробній стадії 11 – 32 мг/дм³. В результаті дослідження іммобілізованої на волокнистому носії біоплівки за допомогою оптичного мікроскопіювання було встановлено, що при використанні запропонованої технології забезпечується створення біоценозу гідробіонтів в анаеробних, аеробних умовах на різних стадіях очищення, які забезпечують не тільки очищення стічних вод від сполук азоту а й зменшення концентрації надлишкової біомаси до 50-70 г/м³.

Біоценоз біореакторів з іммобілізованими на носіях мікроорганізмами спроможний до періодичної роботи та зберігає здатність до очищення стічних вод навіть при досить низьких зимових температурах (-30) – (-32) °С.

Якість очищених стічних вод відповідає ГДС у р. Горинь. Одержано високі значення окисної потужності за амонійним азотом – 80-110 г/(м³·доб) за рахунок створення послідовних анаеробно-аеробних умов, влаштування носіїв «ВІА» з питомою масою волокон 500 – 600 г/м³.

Таким чином, як показує практика застосування анаеробно-аеробних технологій біологічного очищення стічних вод, одним з основних перешкод в їх широкому використанні є низька концентрація біомаси в споруді і значні витрати на рециркуляцію активного мулу і стічних вод. Отже цю проблему дозволяє вирішити іммобілізація мікроорганізмів на інертних носіях.

Значний вплив на очищення стоків мають мезофільний і термофільний режими очищення. Так, за даними [21] при 53 °С очищення відбувалося гірше, ніж при 35°С. Анаеробне очищення здійснюють методом складного біоценозу бактерій і з біохімічного погляду його проводять за 2 фази.

Бактерії першої фази розщеплюють складні органічні речовини до більш простих (органічних кислот, спиртів тощо), бактерії ж другої фази перетворюють ці речовини в метан.

Накопичений позитивний досвід використання анаеробного біохімічного очищення стічних вод свідчить, що цей процес більш стійкий до інгібуючих речовин, ніж аеробний. Крім того, анаеробний процес придатний для очищення висококонцентрованих стічних вод без попереднього їх розбавлення і має такі переваги:

- мала витрата електроенергії на очищення;
- низький приріст надлишкової біомаси;
- можливість підтримування у реакторі високої концентрації біомаси;
- мінімальний об'єм анаеробних біореакторів не обмежений, на відміну від аеробних установок, експлуатація невеликих установок простіша [21].

Проте анаеробним установкам властиві деякі недоліки:

- неможливість очищення стічних вод до визначених норм скидання у водойми;
- для ефективного очищення бажано підтримувати оптимальну температуру стічних вод;
- тривалий пусковий період.

Аналізуючи переваги й недоліки анаеробного та аеробного процесів, можна зробити висновок: для очищення стічних вод підприємств малої потужності найбільш доцільна двоступенева схема з анаеробним очищенням на першому ступені та аеробним на другому [21]. Установки для анаеробного очищення стічних вод поділяються на біореактори з завислоседиментуючим біоценозом і біореактори з прикріпленим біоценозом, які, у свою чергу, можуть бути з рухомим та нерухомим завантаженням. Існують, також, комбіновані установки. Найбільш стійкі до коливань гідравлічного та органічного навантаження установки з прикріпленим біоценозом. Біореактори з нерухомим завантаженням мають простішу конструкцію, вони

доступніші в експлуатації, ніж біореактори з рухомим завантаженням. Важлива проблема при використанні анаеробного методу очищення стічних вод – вибір температурного режиму та способу його підтримання. За сучасними даними швидкість анаеробного процесу зростає із збільшенням температури. Оптимальна температура для очищення стічних вод – 30–35 °С, для чого потрібно додатково їх підігрівати, що не завжди можливо й доцільно.

Встановлено, що граничний ступінь очищення стічних вод спиртових заводів в анаеробних реакторах за БСК 2000–3000 мг/л, тому потрібне ще аеробне доочищення метанової бражки. Подальші дослідження виявили, що стічну воду після анаеробної обробки, яка містила неокиснені органічні речовини (до 4000 мг/л) можна очистити, не розбавляючи в аеротенках-змішувачах за двоступінчастою схемою [21].

5.2.2.4 Біохімічна технологія з отриманням біогазу

Висококонцентровані стічні води харчових підприємств, наприклад, молокозаводів, м'ясокомбінатів, кондитерських фабрик, виробництва дріжджів тощо, містять багато органічних речовин: білків, жирів, вуглеводів. Ці речовини є субстратом для мікроорганізмів, які, у присутності кисню, здатні окислювати їх до CO_2 і H_2O . Але великі концентрації цих речовин є токсичними для аеробного активного мулу, а жири розкладаються повільно і лише не в значних концентраціях. Але в умовах відсутності кисню, анаеробний біоценоз здатний розкласти органічні речовини, що знаходяться у високих концентраціях, до низькомолекулярних сполук і при цьому утворюються гази (молекулярний азот, оксиди азоту і сірки, сірководень і метан). Певні технології дозволяють у процесі метаногенезу отримати великі концентрації саме метану. Наприклад, автори [65] розробили інноваційну енергозберігаючу технологію очистки висококонцентрованих стічних вод підприємства молочної з видобуванням біогазу, який використовують, як джерело енергії.

Схема поєднує механічне, хімічне, фізико-хімічне оброблення з біологічним очищенням: стічні води звільнюються від грубих дисперсних частинок, усереднюються і нейтралізуються, подальше у флотаційної установці видаляються завислі речовини та жири і підготовлені стічні води поступають в анаеробний біореактор. В цьому реакторі створюються оптимальні умови для життя метаногенних бактерій, в результаті життєдіяльності яких розкладаються органічні забруднення і виділяється біогаз. Після метантенку стічна вода доочищається в аеробному біореакторі, який являє собою мембранний модуль. Після додаткового знезараження ультрафіолетом, такі стоки відповідають нормам скидання у водойми рибогосподарського призначення.

Осад, що утворюється в процесі очищення, подається в метановий реактор для бродіння, в процесі якого також виділяється біогаз.

Біогаз з вмістом метану 70-85% з метанового анаеробного реактора під постійним тиском надходить на когенераційну установку, де в процесі спалювання виробляється тепла і електрична енергія. Або газ може просто спалюватися на власній котельні для потреб підприємства.

Впровадження даної технології на підприємстві дозволить довести його стоки до норм скидання у водойми рибогосподарського призначення, що робить можливим скидання очищених стічних вод у водойму або впровадження схем оборотного водопостачання [65].

Автори [66, 67, 68] пропонують використовувати термофільний метаногенез осаду стічних вод харчових підприємств. В результаті деструкції складних органічних речовин в анаеробних умовах утворюється біогаз, який можна використовувати, як біопаливо. Таким чином, процес зброджування осаду в метантенках є екологічних спосіб утилізації відходу и, одночасно, ресурсозберігання – отримання сировини і переробляння її в паливо.

Авторами [69] встановлено високий вміст, активності і різноманітності процесу анаеробного окислення амонію в реакторі з анаеробним блоковим осадом з вихідним потоком, призначений для очищення стічних вод з

низькою концентрацією амонійного наповнювача, і показано, що оптимальні параметри гранульованого осаду при анаеробному окисненні амонію. Такий спосіб значно знижує викид окисних форм азоту в атмосферне повітря. Збільшення кількості, активності та питомої активності бактерій було досягнуто при оптимальному розмірі гранул від 0,5 до 0,9 мм для декількох видів «Jettenia», «Brocadia» і «Anammoxoglobus». При таких розмірах гранульованого мулу кількість і активність бактерій істотно не зменшувалися, але викид N_2O значно збільшувався. Високопродуктивне анаеробне окислення амонію забезпечують бактерії з наявністю функціональних генів N_2O -продуцента і N_2O -редуктора. Неповна денітрифікація і недостатнє джерело вуглецю сприяли утворенню N_2O в гранульованому мулі.

5.2.2.5 Фітотехнологія

Фітотехнології це — метод очищення стічних вод, заснований на використанні процесів природного самоочищення водних систем, з використанням ВВР (вищі водянні рослини), водної мікрофлори та мікроорганізмів. У Східній Європі цей метод отримав назву «Constructed wetlands» і набув широкого застосування в Франції, Данії, Великій Британії, Польщі, США та в інших країнах світу. Найпростішими спорудами цього типу, що використовуються людиною вже більше п'яти століть, є поля зрошення і фільтрації. На території країн СНД поля зрошення вперше – з'явилися в Одесі (1887), потім в Києві (1894) і в Москві — Люблінські поля зрошення (1898). На сьогодні, вже відомо понад 2,5 тис. експлуатуючих біоінженерних споруд у різних країнах світу, включаючи Україну. В Данії, Німеччині, Англії вже успішно діють понад 200 біоінженерних споруд. У США лише за період 1988– 1993 рр. було побудовано кілька сотень гідрофітних споруд і спеціально розроблені технологічні регламенти очищення стічних вод для спорудження типу біоплато «Constructed wetland». З 1998 р. в Україні діє найбільша в Європі біоінженерна споруда типу Constructed Wetlands [70].

Здатність ВВР видаляти з води забруднюючі речовини — біогенні елементи (азот, фосфор), калій, кальцій, магній, сірку, важкі метали, сульфати — і зменшувати забрудненість нафтопродуктами, фенолами, синтетичними поверхневоактивними речовинами, що контролюється такими показниками органічного забруднення середовища, як БСК і ХСК, дозволила використовувати їх в практиці очищення і доочищення промислових, господарсько-побутових стічних вод і поверхневого стоку як в Україні, так і в усьому світі. Вищі водяні рослини використовуються також в Росії для очищення стічних вод харчової промисловості. У Франції ВВР також успішно використовуються для потреб харчової промисловості, зокрема, молокозаводів.

Інститутом цитології і генетики розроблена технологія очищення забруднених вод з використанням водного гіацинту [70]. Очищення здійснювалося в біоставках. Концентрація азоту амонійного знижувалась від 30–50 мг/л до 4–5 мг/л, БСК₅ — від 150 мг/л до 20–30 мг/л, ХСК — від 300 мг/л до 25–30 мг/л. Концентрація розчиненого кисню зростала від 0,5 мг/л до 2–5 мг/л. За результатами експериментальних досліджень процесу очищення побутових стічних вод з використання водного гіацинту в США ступінь очищення за БСК₅ досягає 97–98 %. До того ж автори стверджують, що запропонований метод повністю дозволить відмовитися від використання сорбційних методів очищення. Гідрофітні споруди з вищою водною рослинністю (ВВР) широко використовують і в Україні, переважно, це інженернобіологічної споруди на основі закритого біоплато гідропонного типу. Ці гідрофітні споруди Інституту гігієни та медичної екології визнані як такі, що забезпечують нормативну якість зворотних вод для водойм господарсько-питного та рибогосподарського використання. В основу технології закритого біоплато гідропонного типу покладено використання як природніх процесів самоочищення, властивих водним та околководним екосистемам, так і управління цими процесами на основі розрахунків, що базуються на обліку зовнішніх чинників (температури води і повітря, рН і Eh

середовища, періоду року, гідравлічного навантаження на споруди, початкової концентрації розчиненого у воді кисню і забруднюючих речовин), а також технологічних параметрів біоплато (площі та матеріалу ефективних поверхонь як субстрату прикріплення для різноманітних водних організмів — бактерій, актиноміцетів, грибів, найпростіших і одноклітинних водоростей, ракоподібних, черв'яків, комах; внесення в період запуску біо- [70] препаратів з селективно підібраними гідробіонтами-біодеструкторами).

Найбільш важливими характеристиками штучно сформованого біоценозу макрофітів і мікроорганізмів в біоплато є загальна площа біоплато, яку займають рослини, їх видовий склад і чисельність на 1 м²; час контакту потоку води з біоценозом, режим експлуатації біоплато. В основу аквафітодезактиваційного способу очищення стічних вод покладено біохімічні процеси окиснення, фільтрування, поглинання, накопичення органічних і неорганічних речовин, мінералізації, детоксикації, адсорбції, хемосорбції. Високий очисний ефект ВВР досягається там, де вода протікає через співтовариство напівзанурених, плаваючих та занурених у воду рослин. При виборі ВВР для використання її в подальшому, необхідно враховувати властивості очищення води від існуючих забруднювачів, присутніх у стічних водах, і умов їх зростання. Необхідно використовувати занурену у воду рослину, що не вимагає для свого росту і розвитку ґрунт. Ці умови виконуються для того, щоб здійснювалось очищення води від розчинених у ній забруднювачів, і не відбувалося забруднення завислими речовинами. Гідробіотехнологічні системи в Україні в основному призначені для глибокого очищення і водовідведення заздалегідь очищених господарсько-побутових, виробничих і дощових вод в потік ґрунтових вод або в поверхневі водойми.

5.2.2.6 Технологія гібридного фотосинтезу

Технологія (НАРІХ) заснована на поєднанні процесу фотосинтезу водоростей та іонного обміну у присутності природного цеоліту, в якості якого використовують хабазит [71]. У процесі очищення високі концентрації

іони амонію адсорбуються з рідини на цеоліт. При цьому відбувається зниження концентрації вільного аміаку в стічній воді, що знижує рівень інгібування росту водоростей, з одного боку, і з другого боку, адсорбовані іони амонію, згодом, повільно вивільнюються і використовуються як біогенний елемент для безперервної життєдіяльності водоростей, які очищують стічну вод від органічних сполук. Процес очищення за даною технологією відбувається в реакторах НАРІХ, де поєднується аеробний і анаеробний процеси. При цьому, під час анаеробного процесу, без додаткового розведення, відбувається зниження амонійного азоту з 1180 мг/л до 10 мг/л і нижче. Дослідженням встановлено, що при дозах хабазіта 60 г/л утворюється більше біомаси водоростей з більш високим вмістом білка, крохмалю і жирних кислот (67-70% жирних кислот в водоростевій біомасі були ненасичені), ніж при дозах 150 г/л і 250 г/л. Прогнозувати утворення біомаси водоростей і вивільнення амонійного азоту зі стічних вод в реакторах НАРІХ можна з допомогою математичної моделі, яка поєднує гомогенну модель поверхневої дифузії з моделлю спільного кінетичного зростання водоростей. Процес НАРІХ потенційно може використовуватися для очищення стічних вод з високим вмістом $\text{NH}_4^+\text{-N}$ в харчовій промисловості.

Аналіз вище наданих методів і технологій показав, що для очищення стічних вод харчової промисловості, у всьому світі досліджують і впроваджують технології, які забезпечують максимальне вилучення забруднень та скороченні утворення відходів. Тому ефективно і раціонально використовувати сучасні комплексні технології, що поєднують різні принципи - механічне, фізико-хімічне та біохімічне очищення стічних вод від забруднюючих речовин.

6 ВИЗНАЧЕННЯ НАЙКРАЩИХ ДОСТУПНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ПІДПРИЄМСТВ ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ СТОСОВНО ДО ЕКОНОМІЧНИХ І ЕКОЛОГІЧНИХ УМОВ УКРАЇНИ

Зростання забруднення води неочищеними або недостатньо очищеними стічними водами вимагає вживання невідкладних заходів. Традиційні методи оброблення найчастіше неефективні для очищення промислових стічних вод. На підставі аналізу і систематизації вітчизняної та світової науково-технічної літератури в сфері очищення стічних вод підприємств харчової промисловості обрані сучасні методи, які, у разі застосування, мають високий ефект очищення і дозволяють отримати якість обробленої води, що відповідає нормативним вимогам.

Враховуючи, що стічні води підприємств харчової промисловості є складною полідисперсною системою, з високим вмістом забруднюючих речовин, для їх ефективного очищення потрібен комплекс заходів, що включають різні способи оброблення.

На наш погляд, таким вимогам відповідають заходи, які засновані на технологіях:

- фотокаталітичного окиснення (у тому числі, photo-Fenton system);
- процесах широкого окиснення – AOPs-технології (Advanced Oxidation Processes);
- мембранного очищення;
- біологічного анаеробного очищення з отриманням біогазу;
- біосорбційного очищення.

Всі способи очищення стічних вод, що розглядаються, мають свої переваги та недоліки.

6.1 Фотокаталітичне окиснення (у тому числі, на основі реакції Фентону (photo-Fenton system))

Засноване на отриманні гідроксильних радикалів, які є потужними окиснювачами речовин, що важко розкладаються, наприклад, детергентів і високомолекулярних білків. Окиснення відбувається за допомогою кисню, який розчинений у воді. Гідроксильні радикали виділяються при фотостимулюванні за рахунок енергії квантів видимого і ультрафіолетового світла. Фотокаталізаторами є сполуки титану або, при photo-Fenton system, сполуки заліза. На поверхні фотокаталізаторів відбуваються процеси окиснення органічних речовин до вуглекислого газу і води.

Переваги методу: простота, економічність, можливість використання сонячного світла, не утворюються відходи, які потребують утилізації.

Недоліки методу: умови здійснення ефективних процесів – кисла реакція середовища (рН від 2,0 до 5,0).

6.2 Процеси широкого окиснення – AOPs-технології

Технології AOPs (Advanced Oxidation Processes), або розширені процеси окиснення, засновані на використанні сильних окислювачів, які руйнують сполуки, що біологічно не розкладаються і важко окислюються. Окислювальний ефект заснований на сумарному синергічному взаємопоєднанню впливу окремих природних окиснювачів: ультрафіолету (УФ), озону (O_3), перекису водню (H_2O_2) і їх комбінацій, наприклад – УФ і O_3 , УФ і H_2O_2 , УФ і O_3/H_2O_2 тощо. У результаті реакцій з окиснювачами утворюється високо реактивний гідроксильний радикал OH^\cdot , який поліпшує масоперенос окиснювачів з газової в рідку фазу і підвищує ступінь деструкції домішок.

Переваги методу:

- використання природних окиснювачів;
- дуже ефективне окиснення складних органічних речовин;
- насиченість води киснем;
- відсутність потреби в додаткових реагентах;

- велика ступінь знезараження стічних вод.

Недоліки методу:

- енергозатратність процесу;
- може лімітуватися високим вмістом завислих речовин;
- недостатньо вивчений вплив процесів AOPs щодо утворення побічних продуктів окиснення.

6.3 Біомембранна технологія

Процес зворотного осмосу із застосуванням мембран нового покоління широко використовуються в Сполучених Штатах Америки і країнах Євросоюзу. Метод заснований на властивості матеріалу мембран пропускати компоненти рідкої фази, а також колоїдної системи через розділову перегородку-мембрану. Для цього використовують ультрамікрофільтраційні і поволоконні мембрани, у тому числі, мембрани, що виготовлені з наноматеріалів. Мембранне оброблення води дуже ефективно поєднують з біологічним очищенням.

Переваги методу:

- очищення і знезараження води до нормативів водних об'єктів рибогосподарського призначення;
- мінімальна площа, яка потрібна;
- мінімальні витрати електроенергії;
- нечутливість до залпових скидів;
- нечутливість до низьких температур;
- запобігання спуханню і гниттю активного мулу та піноутворенню.

Недоліки методу: висока собівартість матеріалів мембран; велика витрата води для власних потреб.

6.4 Біосорбційне очищення в реакторі дискового типу

Біосорбційне очищення стічних вод засноване на утворенні іммобілізованої біоплівки, яка складається з мікроорганізмів-деструкторів забруднюючих речовин. Стічні води харчової промисловості, зазвичай, містять всі необхідні поживні речовини для життєдіяльності мікроорганізмів

біоплівки. У разі дотримання оптимальних умов роботи біосорбційних споруд, відбувається ефективно і екологічно безпечно окиснення органічних забруднюючих речовин до вуглекислого газу, води і невеликого вмісту залишкових органічних сполук. Ефективна реалізація біосорбційного очищення можлива в реакторах дискового типу за прямою схемою руху води. На кожному етапі очищення стічних вод утворюється певний біоценоз мікроорганізмів, який здатний виконувати свої функції окиснення або відновлення забруднюючих речовин в стічній воді. Завдяки спеціально підібраному носію в біореакторі створюються різні кисневі умови (аеробні і анаеробні).

Ефективність біосорбційного методу очистки стічних вод в горизонтальному реакторі дискового типу визначається процесами іммобілізації та формуванням біоплівки на носії, вибором необхідного матеріалу носія (залежно від завдання проблеми очищення), адгезійно-сорбційним вилученням забруднюючих речовин та їх окисненням мікроорганізмами біоплівки.

Аналіз літературних даних і досвід власних досліджень УКРНДІЕП, дозволив сформулювати переваги методу:

- більш ефективні (у 2 – 4 рази) процеси деструкції забруднюючих речовин, ніж в умовах традиційного біоокиснення;
- скорочення часу очищення;
- стабільність роботи в умовах «залпових» скидів;
- підтримання в зоні біоокиснення високих концентрацій біомаси;
- можливість здійснення в одній ємності сумісно аеробних і анаеробних процесів деструкції;
- поліпшення седиментаційних властивостей активного мулу і зменшення утворення осаду після біологічного очищення;
- скорочення витрат електроенергії, яка при традиційному способу очищення потрібна для здійснення процесу аерації.

Недоліки методу :

- необхідність попереднього видалення зі стічних вод високих концентрацій завислих речовин;
- лімітування процесу біологічного очищення вмістом в стічній воді токсичних компонентів і речовин, що важко розкладаються.

Аналіз вітчизняної та світової науково-технічної літератури і досвід власних досліджень у сфері очищення стічних вод показав, що немає єдиного універсального способу очищення складно-компонентних стічних вод, що утворюються на підприємствах харчової промисловості. Але за останні роки у світі розроблено багато нових, інноваційних високоефективних методів оброблення складних стічних вод. Ці методи і, розроблені на їх підставі, технології дозволяють очистити та знезаразити стічні води до якості, що відповідає нормативам скидання в поверхневі водні об'єкти. Практично всі методи і технології, що застосовують, вимагають певних досить великих матеріальних і фінансових витрат.

Але розвинені країни для отримання найкращих результатів щодо очищення стічних вод впроваджують саме вартісні високоефективні, нові технології, які дозволяють забезпечити безпеку життєдіяльності населенню і зберегти від забруднення водні екосистеми та ресурси.

На сьогодні, у сформованих в Україні економічних умовах, дуже складне застосовувати вартісні технології, тому для обрання найкращих доступних методів очищення стічних вод харчової промисловості, ми використовували наступні критерії:

6. Критерії вибору методів очищення стічних вод:

- ефективність очищення, що ґрунтується на відповідності показників концентрацій забруднюючих речовин дозволених до скидання їх у каналізаційну мережу, або у поверхневий водний об'єкт;
- екологічність методів: безпечні процеси відносно довкілля, які не впливатимуть на рівновагу біологічних систем і мінімізують обсяги відходів, які утворюються в процесі очищення стічних вод;

– економічність методів, що ґрунтується на зменшенні витрат енергоресурсів і капітальних витрат.

Таким критеріям, на наш погляд, відповідає застосування комбінованого методу, заснованого на використанні технології AOPs і біосорбційного очищення в біодисковому реакторі. При цьому, спочатку відбувається окиснення складних, високомолекулярних сполук, розкладання токсичних речовин, що містяться в стічних водах, з подальшим біохімічним очищенням в дисковому реакторі з іммобілізованим біоценозом.

В результаті такого оброблення стічна вода буде очищуватися від органічних речовин різного походження, сполук азоту і фосфору, ряду важких металів і патогенних мікроорганізмів. Очищена за такою технологією вода, залежно від умов подальшого її надходження, буде відповідати нормативним вимогам для скидання або на каналізаційні очисні споруди, або у водний об'єкт.

7 РОЗРОБЛЕННЯ ПРОГРАМИ МОНІТОРИНГОВОГО СПОСТЕРЕЖЕННЯ У МІСЦІ СКИДУ СТІЧНИХ ВОД

Мета Програми моніторингу є спостереження за станом водного об'єкту, куди скидають зворотні води, які утворюються у процесі господарської діяльності підприємства харчової промисловості, а також ступенем техногенного впливу на водний об'єкт цих стічних вод до і після їх очищення за розроблюваною технологією.

Програма спостереження передбачає комплекс заходів для визначення факторів можливого негативного впливу на стан річки Мерло під час скидання неочищених або недостатньо очищених стічних вод від місцевого м'ясокомбінату і оцінку якості поверхневих вод у разі застосування розроблених заходів для очищення згаданих стічних вод з метою запобігання або зменшення антропогенного навантаження скиду на поверхневий водний об'єкт.

До завдання Програми відноситься відбір і аналізування проб стічної води з м'ясокомбінату, яка скидається в річку, в містах (точках) скиду, а також на відстані не далі 500 м нижче і вище точок скиду за хімічними, гідрохімічними, гідробіологічними і мікробіологічними показниками та аналізування проб стічних вод, до очищення і після очищення за хімічними і мікробіологічними показниками. За отриманими показниками буде проведена інтерпретація результатів дослідження, розраховано ГДС для стічних вод і визначено ступень впливу впровадження технології очищення стічних вод на екологічний стан водного об'єкту.

Моніторинг (кілька разів на рік) передбачає два рівня спостережень: оглядовий (візуальний) і аналітичний (інструментальний).

Візуальний контроль дозволить оцінити природний стан поверхневого водного об'єкту і можливі відхилення від природних змін за конкретною ситуацією в містах спостереження.

Аналітичний контроль дозволить отримати кількісну характеристику екологічного стану водного об'єкту за визначеними показниками і отримати інформацію щодо наявності або відсутності відхилення їх від нормативних значень.

На підставі отриманих даних можна прогнозувати і оцінити стан водного об'єкту у разі зменшення антропогенного навантаження на нього стічних вод після їх очищення запропонованою технологією.

Інформаційні дані моніторингу дозволять спрогнозувати вплив застосованого методу очищення стічних вод на водний об'єкт.

7.1 Пункти спостереження (відбирання проб)

Принцип вибирання пунктів спостереження базується на потребі отримання достовірної інформації щодо хімічних, гідробіологічних, мікробіологічних характеристик проб стічної води або води поверхневого водного об'єкта.

Проби стічної води повинні відбиратися:

- на вході в біологічний реактор;
- на виході із біологічного реактора;
- з труби в місці скиду води в поверхневий водний об'єкт.

Проби води з поверхневого водного об'єкта повинні відбиратися в зонах:

- безпосереднього скидання очищеної стічної води (зона скиду очищених стічних вод);
- на відстані 500 м нижче точки безпосереднього скиду (зона можливого впливу скиду очищених стічних вод);
- відсутності безпосереднього антропогенного впливу (фонова зона).

7.2 Показники контролю якості стічної води і води поверхневого водного об'єкта

Контроль складу стічних вод, які утворюються у виробничому процесі та надходять для очищення в біореактор і контроль якості очищеної в

біореакторі воді повинен здійснюватися за наступними хімічними і мікробіологічними показниками:

- органолептичні;
- величина рН;
- ХСК;
- БСК;
- сполуки азоту (амонійній, нітриту, нітрата);
- фосфати;
- завислі речовини;
- розчинений кисень;
- індекс БГКП (для очищеної води).

7.3 Контроль якості води з поверхневого водного об'єкта повинен здійснюватися за наступними показниками:

органолептичними:

- запах, кольоровість, мутність

хімічними:

- величина рН;
- ХСК;
- БСК;
- сполуки азоту (амонійній, нітриту, нітрата);
- фосфати;
- завислі речовини;
- розчинений кисень

мікробіологічними:

- індекс БГКП;
- автохтонні і алохтонні мікроорганізми

Гідробиологічними: сапробність.

У таблиці 7.1 надана програма моніторингового спостереження водних екосистем у місцях скиду зворотних вод до і після очищення

Таблиця 7.1 – Програма моніторингового спостереження водних екосистем у місцях скиду зворотних вод до і після очищення

№ п/п	Параметри, що контролюють	Пункт спостереження (відбору проб)			Примітки		
		для стічної води					
<i>Хімічні показники:</i>							
1	величина рН	на вході в біологічний реактор	на виході із біологічного реактора	точка скиду очищеної води в поверхневий водний об'єкт			
2	ХСК						
3	БСК5						
4	азот амонійний						
5	нітрити						
6	нітрати						
7	фосфати						
8	завислі речовини						
9	розчинений кисень						
<i>Мікробіологічні показники:</i>							
10	Індекс-БГКП						
<i>для води поверхневого водного об'єкта (орієнтовно р. Мерло)</i>							
<i>Органолептичні показники:</i>							
1	запах	місце скиду зворотної води в поверхневий водний об'єкт	вище місця скиду (фонова)	нижче місця скиду (не далі за 500 м)			
2	кольоровість						
3	мутність						
<i>Хімічні показники:</i>							
4	величина рН						
5	ХСК						
6	БСК5						
7	азот амонійний						
8	нітрити						
9	нітрати						
10	фосфати						
11	завислі речовини						
12	розчинений кисень						
<i>Мікробіологічні показники:</i>							
13	БГКП						
14	автохтонні і алохтонні мікроорганізми						
<i>Гідробіологічні показники:</i>							
15	сапробність						

ВИСНОВКИ

1. Харчова промисловість України є однією з провідних галузей, що динамічно розвивається і в загальному обсязі промислової продукції складає більш 20 %. Підприємства харчової промисловості знаходяться на одному з перших місць серед галузей народного господарства за витратами свіжої води на одиницю продукції і це, відповідно, обумовлює великі обсяги стічних вод, що утворюються на підприємствах. Стічні води харчової промисловості мають високу ступінь забруднення, є небезпечними для довкілля і, в першу чергу, для водних об'єктів.

2. Аналіз літературних даних і власні дослідження показали, що стічні води харчової промисловості – це складні полідисперсні системи, які містять високі концентрації забруднюючих речовин, у вигляді білків, поліпептидів, вуглеводів, жирів, а також сполук азоту і фосфору.

Характерними особливостями складу стічних вод переробки продукції тваринництва є значний діапазон величини рН (від 3,0 до 9,4) великий вміст швидко загниваючих органічних речовин – білків, поліпептидів, жирів (за ХСК від 1800 до 12500 мгО/дм³; за БСК – від 650 до 42000 мгО₂/дм³, а також амонійного азоту (до 19 мг/дм³) і сульфатів (до 415 мг/дм³).

Характерними особливостями складу стічних вод переробки продукції рослинництва є великий вміст завислих речовин (до 45000 мг/дм³), вуглеводів (за БСК₅ до 30000 мг/дм³), а також рослинних жирів і хлоридів.

Органічні речовини переважно, піддаються біологічному розкладанню, але в стічній воді можуть міститися токсичні речовини, миючі засоби, а також сульфідів і важкі метали.

3. Без попереднього очищення стічні води підприємств харчової промисловості не повинні скидатися у комунальну систему водовідведення і природні водні об'єкти. Якщо неочищені або недостатньо очищені стічні води, потрапляють в поверхневі водні об'єкти, то можуть викликати порушення

кисневого режиму, видові зміни біоценозу та, як наслідок, руйнування природних екосистем.

4. Різноманітний склад висококонцентрованих стічних вод підприємств харчової промисловості обумовлює необхідність застосування різних технологічних схем очищення, які включають механічні, фізико-хімічні, хімічні і біологічні методи. Але традиційні методи не забезпечують достатній рівень очищення, що вимагає впровадження нових високоефективних технологій.

5. Аналіз сучасних методів очищення стічних вод, прийнятних для виробництв харчової промисловості, показав, що у світовій практиці застосовують комбіновані методи, засновані на інноваційних технологіях та матеріалах.

До таких відносяться методи, які засновані на природних процесах, наприклад, поєднання процесів хімічних AOPs (Advanced Oxidation Processes) і фотохімічних (photo-Fenton system) з біологічними. При цьому відбувається деструкція забруднюючих речовин, що важко розкладаються, з послідовним окисненням в біохімічних системах. Ефект зниження забруднюючих речовин за БСК, ХСК і амонійним азотом досягає 99 %, ступінь знезараження води відповідає нормативам для скиду в водний об'єкт.

Другий сучасний напрямок в очищенні стічних вод заснований на біосорбційно-мембранній технології, яка поєднує біологічний метод з використанням мембран, у тому числі, нового покоління (наприклад, ультрамікрофільтраційних і половолоконних). Ефект зниження забруднень за основними показниками і ступінь знезараження води відповідають нормативам для скиду в каналізаційну мережу або водний об'єкт.

6. Критерії вибору методів очищення стічних вод:

– ефективність очищення, що ґрунтується на відповідності показників концентрацій забруднюючих речовин дозволених до скидання їх у каналізаційну мережу, або у поверхневий водний об'єкт;

– екологічність методів: безпечні процеси відносно довкілля, які не впливатимуть на рівновагу біологічних систем і мінімізують обсяги відходів, які утворюються в процесі очищення стічних вод;

– економічність методів, що ґрунтується на зменшенні витрат енергоресурсів і капітальних витрат.

7. Для подальших досліджень за договором щодо очищення висококонцентрованих стічних вод харчової промисловості обрано комбінований метод оброблення, заснований на використанні фізико-хімічних методів AOPs Advanced Oxidation Processes і біосорбційного в реакторі дискового типу з іммобілізованим біоценозом.

8. Для подальших досліджень розроблена програма моніторингового спостереження водних екосистем у місцях скиду зворотних вод до і після очищення.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Харчова промисловість у 2008 році. Новини Департаменту харчової промисловості : панорама / М-во аграрної політики України. URL: <http://www.minagro.gov.ua> (дата звернення 10.11.2019)

2. Розвиток харчової переробної промисловості за 2018 рік : підсумки діяльності харчової та переробної промисловості / М-во аграрної політики України. URL: <https://minagro.gov.ua/ua/napryamki/prodovolstvo/pidsumki-diyalnosti-pidpriyemstv-harchovoyi-ta-pererobnoyi-promislovosti/rozvitok-harchovoyi-pererobnoyi-promislovosti-za-2018-rik> (дата звернення 10.11.2019)

3. Про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2017 році : національна доповідь / М-во регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України. URL: <http://www.minregion.gov.ua/wp-content/uploads/2017/12/Proekt-Nats.-dop.-za-2016-rik.pdf> (дата звернення 10.11.2019)

4. Щодо прогресу впровадження Протоколу про воду і здоров'я в Україні у 2016 – 2018 рр. : короткий звіт / М-во енергетики та захисту довкілля України. URL: <https://menr.gov.ua/news/33428.html> (дата звернення 10.11.2019).

5. Правила приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення та Порядок визначення розміру плати, що справляється за понаднормативні скиди стічних вод до систем централізованого водовідведення : наказ від 01 груд. 2017 р. № 316 / М-во регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0056-18> (дата звернення: 11.11.2019).

6. Проведение мониторинга качества сточных вод от промышленных предприятий для определения необходимости установки стационарных и переносных пробоотборников КП «Харковводоканал» на канализационных выпусках предприятий с разработкой соответствующих рекомендаций : звіт про науково-дослідну роботу по договору № 022/1.6 /358 від 01.03.2016.

7. Определение узлов образования сточных вод ОАО «Пивзавод «Рогань», изучение их состава на основании среднесуточных данных и разработка рекомендации по улучшению их качества при сбросе вод в канализацию : отчет по научно-исследовательской работе по х/д 2.4-067.

8. Изучение состава сточных вод, сбрасываемых в канализацию ЧАО «ФИЛИП MORRIS УКРАИНА» : отчет о научно-исследовательской работе по договору от 29.03.2018 г. № 4507662/846/1.6.

9. Моніторинг очищення стічних вод на очисних спорудах м. Суми за гідробіологічними і хімічними показниками : анований звіт щодо надання послуг за договором 1104/1.6 від 24.07.2019.

10. Куць О.І., Куць Т.В. Сучасний стан та проблеми розвитку підприємств харчової промисловості України. *Економіка та управління АПК*. 2013. № 10. С. 17–22.

11. Корчик Н.М. Технологии очистки сточных вод предприятий пищевой промышленности. *Сотрудничество для решения проблемы отходов* : сб. материалов IV междунар. конф. Харьков : 2007. С. 251–254.

12. Маркитанова Л.И. Мониторинг загрязненности водных систем органическими веществами. *Процессы и аппараты пищевых производств*. 2006. №2. С. 8–11.

13. Анализ методов очистки высококонцентрированных сточных вод предприятий пищевой промышленности / Г. И. Благодарная и др. *Коммунальное хозяйство городов*. 2011. №93. С. 176–182.

14. Храмов А. Г. Технология продуктов из молочной сыворотки : монография. Москва : ДеЛипринт, 2004. 587 с.

15. Харчова промисловість. *Навчальний сайт з географії, всесвітньо історії та історії України* : веб-сайт. URL: <https://geomap.com.ua/uk-g9/923.html> (дата звернення 12.11.2019).

16. Поштаренко А. В. Вплив харчової промисловості на екологічну безпеку природних вод. *Проблеми екологічної біотехнології*. 2015. № 2. URL: <http://nbuv.gov.ua/UJRN/peb> (дата звернення: 11.11.2019).

17. Утилізація відходів харчової промисловості. *Бібліотека онлайн* : веб-сайт. URL: <https://cinref.ru/razdel/00800ecologia/07/211009.html> (дата звернення 12.11.2019)
18. Самофатова В. А., Паньків Ю. П. Основні тенденції виробництва та споживання риби та рибної продукції в Україні. *Економіка харчової промисловості*. 2016. № 2. С. 29–33.
19. Березуцкий В.В., Горбенко В.В., Мезенцева И. А. К вопросу о возможности утилизации жиросодержащих сточных вод, образующихся на предприятиях масложировой промышленности. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2011. № 8, т. 6. С. 57–60.
20. Бабіч О.В., Саввова О.В., Цитлішвілі К.О., Зінченко І.В., Шостенко О.Ю. Перспективність використання нових методів очищення виробничих стічних вод тютюнового виробництва. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення* : зб. наук. статей XIV Міжнар.наук.-практ. конф., 10-14 верес. 2018 р. Харків : ФОП Столярова І.П., 2018. С. 834.
21. Гертман Л.Н. Очистка сточных вод с получением биогаза. *«Экология на предприятии»*. 2014. № 10 (40).
22. Шматько В.Г., Нікітін Ю.В. Екологія і організація природоохоронної діяльності : навч. посіб. Київ, 2005. 304 с.
23. Сологаев В. И. Водоснабжение и водоотведение : конспект лекций. Омск : СибАДИ, 2010. 44 с.
24. Новиков А.В., Женихов Ю.Н. Улучшение качества природных и очистка сточных вод : учебн. пособ. Ч.1, 1-е изд. Тверь, 2006. 112 с.
25. ДБН В.2.5 - 75: 2013. Каналізація. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування. [Чинний від 2014-01-01]. Київ, 2012. 211 с. (Інформація та документація).
26. Магнитные сепараторы в пищевой промышленности. *ООО «ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ КОМПАНИЯ ММТ»* : веб-сайт. URL: <https://www.magnitrade.ru/news/magnetic-separators-industry> (дата звернення 10.11.2019).

27. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии : монография. Москва : Химия, 1987. 272 с.
28. Долина Л.Ф. Проектирование и расчет сооружений и установок для физико-химической очистки производственных сточных вод : учебн. пособие. Днепропетровск : Континент, 2004. 127с.
29. Запольский А.К., Мешкова-Клименко Н.А. Физико-химические технологии основы очистки сточных вод : учебн. пособ. Киев, 2000. 204 с.
30. Шило Ар. С., Почекайлова Л. П. Проблемы очистки сточных вод предприятий пищевой промышленности. *Вода в харчовій промисловості* : матеріали Всеукр. наук.-практ. конф., 2011 р. Одеса : ОНАХТ, 2011. С.10.
31. Патік Т.П., Мочернюк Д.В., Коваленко О.О. Проблеми та перспективи застосування мембранних технологій при очищенні стічних вод консервних виробництв. *Вода в харчовій промисловості* : матеріали Всеукр. наук.-практ.конф., 2011 р. Одеса : ОНАХТ, 2011. С. 164.
32. Король А.О., Літвінець В.О., Нагорний О.В., Мирончук В.Г., Змієвський Ю.Г. Демінералізація стічних вод молочних підприємств. *Вода в харчовій промисловості* : матеріали Всеукр.наук.-практ.конф., 2011 р. Одеса : ОНАХТ, 2011. С. 89.
33. Хижняк О.О. Проблема знезаражування природної води. *Наук. вісті НТУУ «КПІ»*. 2007. Вип. 5. С. 129–135.
34. Аналіз перспектив очищення стоків харчових виробництв / М. С. Мальований та ін. *Екологія довкілля та безпека життєдіяльн.* 2008. № 5. С. 72–75.
35. Ветошкин А.Г. Теоретические основы защиты окружающей среды : учеб. пособ. Пенза: ПГАСА, 2002. 290 с.
36. Миронюк Ю.О. Коцар О.М. Дослідження технології очищення зворотних вод молокозаводу для скиду в водоймище культурно-побутового водокористування. *Вода в харчовій промисловості* : матеріали Всеукр.наук.-практ. конф., 2011 р. Одеса : ОНАХТ, 2011. С. 96–98.

37. Каталог продукції. *Пологівський хімічний завод «Коагулянт»* : веб-сайт. URL: <http://coagulant-producer.com/> (дата звернення 10.11.2019).
38. Електрофлоотокоагуляційне очищення стічних вод підприємства ТОВ «Коломийський м'ясокомбінат» / Угляр Ю.М. та ін. *Вост.-Европ. журн. передових технологій*. 2014. № 2/10. С. 30–34.
39. Джигирей В. С. Екологія та охорона навколишнього природного середовища : навч. посіб. Київ : Знання, 2000. 203 с.
40. Шульга С.І., Майборода О.І., Сімурова Н.В., Попова І.В., Мазур Л.М., Зінченко Н.Ю. Харчова хімія : конспект лекцій. Київ : НУХТ, 2014. 160 с. URL: <https://documentbase.net/777585/> (дата звернення 12.11.2019).
41. Стан водних ресурсів і методи очищення води. *Виробничо-практичний щомісячний журнал «ECOBUSINESS. Екологія підприємства»* : веб-сайт. URL: <http://ecolog-ua.com/articles/stan-vodnih-resursiv-i-metodi-ochishchennya-vodi> (дата звернення 10.11.2019).
42. Семенова О.І., Бублієнко Н.О., Ткаченко Т.Л. Природоохоронні технології та обладнання (Природоохоронні технології) : курс лекцій. Київ : НУХТ, 2011. 73 с. URL: <http://dspace.nuft.edu.ua/jspui/handle/123456789/2444> (дата звернення 12.11.2019).
43. Проблема очищення стічних вод молокопереробних підприємств / Гивлюд А.М. та ін. *Наукові праці ОНАХТ*. 2017. №1, т. 80. С. 138–143.
44. Водні ресурси України. *Аграрний тиждень. Україна* : веб-сайт. URL: <https://a7d.com.ua/novini/29266-vodn-resursi-ukrayini.html> (дата звернення: 11.11.2019).
45. Suresh C. Ameta, Rakshit Ameta Advanced oxidation processes for wastewater treatment (Emerging Green Chemical Technology). *Electrochemical Water and Wastewater Treatment* / Edited by Manuel Andres Rodrigo. Oxford/Cambridge, 2018. p. 414.
46. Petrenko N. F., Mokienko A. V., Platov C. M. New technologies of water oxidation and disinfection advanced oxidation processes (literature review). *Actual*

problems of transport medicine. 2018. Vol.2, № 52. P. 22–38. URL: <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.1319485> (Last accessed: 12.11.2019).

47. Образование и разложение пероксида водорода при УФ-облучении, озонировании и O₃/УФ-обработке речной воды / В.В. Гончарук и др. *Химия и технология воды*. 2008. №6, т. 30. С. 589 – 602.

48. Четыре заблуждения АОП для очистки сточных вод. *Genesis Water Technologies* : веб-сайт. URL: <https://ru.genesiswatertech.com/blog-post/4-misconceptions-of-advanced-oxidation-for-wastewater-treatment/> (дата звернення 12.11.2019).

49. Wang W., Wu Q., Huang N. Potential risks from UV/H₂O₂ oxidation and UV photocatalysis: A review of toxic, assimilable, and sensory-unpleasant transformation products. *Water Research*. 2018. Vol. 141. P.109–125. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=Potential+risks+from+UV%2FH2O2+oxidation+and+UV+photocatalysis%3A+A+review+of+toxic%2C+assimilable%2C+and+sensory-unpleasant+transformation+products> (Last accessed: 12.11.2019).

50. Семінська О.О., Кучерук Д.Д., Балакіна М.М., Гончарук В.В. Використання зворотного осмосу та нанофільтрації в очищенні стічних вод від фосфатів. *Доповіді Національної академії наук України*. 2015. № 7. URL: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/96951> (дата звернення: 12.11.2019).

51. Sauchelli Marc, Pellegrino Giuseppe, D'Haese Arnout, Rodríguez-Roda Ignasi, Toappearin Wolfgang Gernjak Transport of trace organic compounds through novel forward osmosis membranes: Role of membrane properties and the draw solution. *Water Research*. 2018. Vol. 141. P. 65–73. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135418303658?via%3Dihub> (Last accessed: 12.11.2019).

52. Ромашко А.В. Опыт реализации локальных очистных сооружений предприятий пищевой промышленности по технологии «MY DAF». *НДТ*. 2017. №5. URL: http://myproject.msk.ru/assets/files/files_downloads/Booklets/sborik-statey-mp.pdf (дата звернення: 12.11.2019).

53. Максимова Ю.Г. Микробные биопленки в биотехнологических процессах. *Биотехнология*. 2013. Вып. 4. С. 9–23.
54. Комплектно-блочная модульная очистная установка заводского изготовления : пат. 94568 РФ : МПК C02F 3/00, B09B 3/00, E04H 5/00. Заявл. ;опубл. 2010, Бюл. № 1.
55. Donlan R.M. Biofilms: Microbial Life on Surfaces. *Emerg Infect Dis*. 2002. Vol. 8, № 9. P. 881–890. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12194761> (Last accessed: 12.11.2019).
56. Лыков И.Н., Шестакова Г.А. Микроорганизмы. Биология и экология : монография. Калуга : Захаров С.И. («СерНа»), 2014. 400 с. URL: <http://www.iprbookshop.ru/32840.html> (дата звернення: 12.11.2019).
57. Жукова В.С. Очищення стічних вод від сполук азоту з використанням іммобілізованих мікроорганізмів : дис. к-та техн. наук : 05.17.21 / НТУУ «КПІ». Київ, 2013. 145 с.
- 58, Кулишов С. А., Лыков И. Н. Инновационные подходы к очистке сточных вод от соединений азота в локальных очистных сооружениях. *Молодой ученый*. 2016. №14. URL: <https://moluch.ru/archive/118/32798/> (дата звернення: 13.11.2019).
59. Цитлишвили Е.А. Удаление соединений азота и фосфора из сточных вод предприятий пищевой промышленности. *«ЭКОЛОГИЯ И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ»*. 2018. Вып. 3-4. С. 51–56.
60. Membrane Bioreactors: Global Markets. *A BCC Research* : веб-сайт. URL: <https://www.bccresearch.com/market-research/membrane-and-separation-technology/membrane-bioreactors-global-markets-report-mst047d.html> (Last accessed: 12.11.2019).
61. Faisali. Hai, Kazuo Yamamoto, Chung Hak Lee. Membrane biological reactors. Theory, Modelling, Desing, Managementand Applications to Wastewater Reuse : book. London: IWA Publishing, 2014. 600p. URL: <https://iwaponline.com/ebooks/book/585/Membrane-Biological-Reactors-Theory-Modeling> (Last accessed: 12.11.2019).

62. Есин М.А., Ромашко А.В. Отечественный опыт реализации мембранных биореакторов по технологии «МУ МБР» для очистки производственных сточных вод. *НДТ*. 2017. № 6.

URL: http://myproject.msk.ru/assets/files/files_downloads/Booklets/sborik-statey-mp.pdf (дата звернення: 13.11.2019).

63. Бондарь С.Н., Чабанова О.Б. Інноваційні методи очищення стічних вод підприємств харчової промисловості. *Харчова наука і технологія*. 2013. № 4(25). С. 94 – 98 с.

64. Забруднення стічних вод підприємствами легкої та харчової промисловостей. *База знанійstud.wiki* : веб-сайт. URL: http://stud.wiki/ecology/2c0b65625a3ad69a4d43a89521216d36_0.html (дата звернення: 13.11.2019).

65. Очистка стічних вод підприємств харчової промисловості з виробленням біогазу. *Промислова група ЕКОТОН* : веб-сайт. URL: <https://ua.ekoton.com/articles/ochstka-stochnyih-vod-predpryaty-pschevoy-promyishlennost-s-vyirabotkoj-bogaza/> (дата звернення: 13.11.2019).

66. Чудаков О.Г., Бескровний Д.В. Метантенк как аппарат для получения биотоплива из промышленных отходов. *Вестник технологического университета*. 2016. № 18, т.19. С. 62–64.

67. Найман С.М., Тунакова Ю.А. Экологические и экономические аспекты применения биогазовых установок для переработки органических отходов. *Вестник Казан. технол. ун-та*. 2013. № 17, т. 16. С. 191–196.

68. Чудакова О.Г., Бескровный Д.В. Анализ и оценка сточных вод пивоваренного производства. *Вестник технологического университета*. 2015. № 16, т.18. С. 293–295.

69. Zhu G., Wang S., Ma B. Anammox granular sludge in low-ammonium sewage treatment: Not bigger sizedriving better performance. *WaterResearch*. 2018. Vol. 142. P. 147–158. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=Anammox+granular+sludge+in+low>

ammonium+sewage+treatment%3A+Not+bigger+size+driving+better+performance (Last accessed: 12.11.2019).

70. Мадж С. М. Досвід експлуатації гідрофітних споруд в Україні та світі. *Наукоємні технології*. 2016. Вип. 2 (30). С. 228–231.

71. Wang Meng, Payne Karl A., Tong Shuang, Ergas Sarina J. Hybrid algal photosynthesis and ion exchange (HAPIX) process for high ammonium strength wastewater treatment. *Water Research*. 2018. Vol. 142. P. 65–74. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135418304159?via%3Dihub> (Last accessed: 12.11.2019).



Гриценко А.В.

201_ р.

ТЕХНІЧНЕ ЗАВДАННЯ **на виконання прикладної наукової роботи** **за темою № 30**

1. Найменування прикладної наукової роботи

«Розроблення рекомендацій щодо попередження забруднення водних екосистем концентрованими стічними водами харчової промисловості».

2. Підстава виконання

Тематичний план прикладних наукових досліджень і науково-технічних (експериментальних) розробок за бюджетною програмою КПКВК 2401040 «Прикладні наукові та науково-технічні розробки, виконання робіт за державними цільовими програмами і державним замовленням у сфері природоохоронної діяльності, фінансова підтримка підготовки наукових кадрів» на 2019-2021 роки.

Водна рамкова Директива (2000/60/ЄС); Директива про очистку міських стічних вод (91/271/ЄЕС); Закон України «Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2020 року»; Закон України «Про питну воду, питне водопостачання та водовідведення» (в редакції від 01.05.2019)

3. Основні завдання

Розробити пропозиції щодо найкращих доступних технологій з очищення висококонцентрованих стічних вод харчової промисловості з метою попередження негативних наслідків від забруднення ними водного середовища.

Буде проаналізовано наукову і нормативно-технічну базу у сфері предмета роботи та визначені найкращі доступні технології очищення стічних вод підприємств харчової промисловості стосовно до економічних і екологічних умов України; розроблена програма моніторингового спостереження водної екосистеми у місцях скиду зворотних вод харчового підприємства; проведені дослідження на експериментальному біореакторі з метою відпрацювання оптимальних параметрів очищення за розробленою технологією; проведено натурні моніторингові спостереження стану водних об'єктів в які скидаються стічні води до і після очищення.

4. Вихідні данні

Дана прикладна наукова робота продовжує та доповнює результати попередніх досліджень.

Постанова «Про затвердження Правил охорони поверхневих вод від забруднення зворотними водами» КМУ від 25 березня 1999 р. N 465 (із змінами від 07.08.2013).

Наказ Мінрегіонбуду «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» від 01.12.2017 № 316.

5. Основні результати

Будуть розроблені рекомендації щодо попередження забруднення водних екосистем концентрованими стічними водами харчової промисловості.

Результати роботи можуть бути впроваджені під час модернізації існуючих локальних очисних споруд, а також під час проектування, будівництва, реконструкції локальних очисних споруд підприємств харчової промисловості, у тому числі в сільській місцевості.

6. Етапи прикладної наукової роботи та терміни виконання

Робота буде виконуватися протягом трьох років.

Орієнтована дата складання проміжного звіту за першим етапом – 01.12. 2019 року.


Презентація проміжного звіту за першим етапом – грудень 2019 року.

Орієнтована дата складання проміжного звіту за другим етапом – 01.12. 2020 року.

Презентація проміжного звіту за другим етапом – грудень 2020 року.

Заключний звіт має бути складено і презентовано до 20.12. 2021 року.

Науковий керівник,
завідувач лабораторії міських
та виробничих стічних вод



І. В. Зінченко

РЕЦЕНЗІЯ

на звіт (проміжний) про НДР
«Розроблення рекомендацій щодо попередження забруднення водних екосистем концентрованими стічними водами харчової промисловості»
за темою № 30/1.6-19

Наданий на рецензію звіт про науково-дослідну роботу є підсумком виконання досліджень за першим етапом роботи, яка розрахована на три роки. Кінцева мета НДР – розроблення сучасної технології очищення стічних вод підприємств харчової промисловості, яка забезпечить високу ефективність видалення забруднюючих речовин за умови забезпечення чинних нормативів.

Зміст звіту за першим етапом присвячений проблемі забруднення водних об'єктів стічними водами, які утворюються на підприємствах харчової промисловості і визначенню найкращих доступних технологій для їх очищення.

Стічні води, що утворюються на підприємствах харчової промисловості, є складними полідисперсними системами, з високим вмістом забруднюючих речовин, які не можуть бути очищені до нормативних показників існуючими традиційними методами. Тому необхідний комплексний підхід до вирішення цієї проблеми.

Авторами визначений склад виробничих стічних вод харчової промисловості за основними показниками забруднюючих речовин (залежно від підгалузі) на підставі аналізу статистичних даних і результатів власних фізико-хімічних досліджень, проведених в УКРНДІЕП.

Також автори детально проаналізували існуючі методи очищення стічних вод, що утворюються на підприємствах галузі та сучасні інноваційні технології, які впроваджуються на даний час, в основному, за кордоном. Визначені переваги та недоліки методів і, з урахуванням екологічних вимог та економічних особливостей України, обрані найкращі доступні методи, які можуть бути застосовані на вітчизняних підприємствах для ефективного очищення стічних вод галузі. Також обрані та обґрунтовані методи, які надалі будуть основою для розроблення ефективної технології очищення стічних вод харчової промисловості відповідно до мети даної НДР.

Зауважень до звіту немає. Робота що виконана за першим етапом теми «Розроблення рекомендацій щодо попередження забруднення водних екосистем концентрованими стічними водами харчової промисловості» відповідає технічному завданню і рекомендована для ухвалення на Вченій раді інституту.

В.о. завідувача лабораторії проблем формування
та регулювання якості вод, к.т.н.



Брук В.В.

РЕЦЕНЗІЯ

на проміжний звіт про НДР за темою № 30/1.6-19

«Розроблення рекомендацій щодо попередження забруднення водних екосистем концентрованими стічними водами харчової промисловості»

Прикладна наукова робота «Розроблення рекомендацій щодо попередження забруднення водних екосистем концентрованими стічними водами харчової промисловості» виконана на підставі Тематичного плану прикладних наукових досліджень за бюджетною програмою КПКВК 2401040 «Прикладні наукові та науково-технічні розробки, виконання робіт за державними цільовими програмами і державним замовленням у сфері природоохоронної діяльності, фінансова підтримка підготовки наукових кадрів» НАУКОВО-ДОСЛІДНОЇ УСТАНОВИ «УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ЕКОЛОГІЧНИХ ПРОБЛЕМ» на 2019 рік № 30.

Мета роботи спрямована на розроблення рекомендацій щодо попередження забруднення водних екосистем концентрованими стічними водами харчової промисловості використовуючи існуючий досвід УКРНДІЕП.

На сьогоднішній день стрімкий розвиток підприємств харчової промисловості в Україні (на 2018 рік посідала провідне місце серед галузей) впливає на збільшення об'ємів забруднених стічних вод. Аналіз наукової літератури показав, що на сьогодні очисні споруди не можуть в повному обсязі справлятися з навантаженнями за ступенем забруднення стічних вод. Таким чином недостатньо очищені стічні води харчової промисловості попадають до водних об'єктів, в наслідок чого змінюються фізичні і органолептичні властивості води, збільшується вміст органічних речовин, сульфатів, хлоридів, біогенних елементів тощо, а також патогенних мікроорганізмів, що призводить до негативних наслідків. Тому розроблення рекомендацій щодо попередження забруднення водних екосистем концентрованими стічними водами харчової промисловості є актуальною задачею, а визначення найкращих доступних технологій з очищення стічних вод підприємств харчової промисловості стосовно до економічних і екологічних умов України забезпечить стабільність екологічної безпеки водних об'єктів України.

Звіт містить: вступ, сім розділів, висновки. У першому розділі представлений стан питання. У другому розділі на підставі опрацювання сучасної вітчизняної та зарубіжної літератури наведено дані щодо складу виробничих стічних вод харчової промисловості за основними показниками забруднюючих речовин залежно від підгалузі промисловості. Висвітлено основні джерела утворення забруднюючих речовин, та

наведено методи очистки з урахуванням технологічних особливостей. У третьому розділі наведені дані стосовно поводження з відходами, що утворюються на виробництвах харчових підприємств. Над вирішенням цього питання працюють науковці усього світу, що спрямоване на раціональне та безпечне використання відходів. Результати фізико-хімічних аналізів проб стічних вод підприємств харчової промисловості, що проведені в УКРНДІЕП, наведені у четвертому розділі. Аналіз традиційних і сучасні технологій очищення стічних вод детально наданий у п'ятому розділі. У шостому розділі з урахуванням специфіки кожного підприємства (щодо сировини, технологія виробництва тощо) визначено найкращі доступні технології очищення стічних вод стосовно до економічних і екологічних умов України. У сьомому розділі розроблена програма моніторингового спостереження у місцях скиду стічних вод, яка передбачає комплекс заходів для визначення факторів можливого негативного впливу на стан водного об'єкту.

На підставі викладеного вважаю, що перший етап прикладної наукової роботи «Розроблення рекомендацій щодо попередження забруднення водних екосистем концентрованими стічними водами харчової промисловості» виконаний на високому науковому рівні та відповідає технічному завданню.

Звіт про прикладну наукову роботу за темою «Розроблення рекомендацій щодо попередження забруднення водних екосистем концентрованими стічними водами харчової промисловості» рекомендується до ухвалення на Вченій раді УКРНДІЕП.

Професор кафедри хімії та інтегрованих технологій

ХНУМГ ім. О.М. Бекетова, д.т.н



Саввова О.В.

Саввова О.В.



20.11.2019



**МІНІСТЕРСТВО ЕНЕРГЕТИКИ ТА ЗАХИСТУ ДОВКІЛЛЯ УКРАЇНИ****НАУКОВО-ДОСЛІДНА УСТАНОВА
«УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ
ЕКОЛОГІЧНИХ ПРОБЛЕМ»
(УКРНДІЕП)****ВИТЯГ ІЗ ПРОТОКОЛУ**

05.12.2019 № 5

м. Харків

засідання вченої ради

Склад Вченої ради науково-дослідної установи «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем» затверджено директором установи Гриценком А. В. від 30.01. 2019 р. у складі 27 осіб.

ПРИСУТНІ:

1. Голова Вченої ради – Гриценко Анатолій Володимирович – д-р геогр. наук, проф., директор
2. Заступник голови Вченої ради – Васенко Олександр Георгійович – канд. біол. наук, старш. наук. співроб., доц., перший заступник директора з наукової роботи, завідувач лабораторії досліджень екологічної стійкості об'єктів довкілля та природних територій особливої охорони
3. Заступник голови Вченої ради Дмитрієва Олена Олексіївна – д-р екон. наук, старш. наук. співроб., заступник директора з наукової роботи та маркетингу наукових досліджень, завідувач лабораторії екологічно безпечного природокористування, засобів і методів моніторингу довкілля
4. Секретар Вченої ради – Савченко Наталя Володимирівна – вчений секретар
5. Брук Володимир Вікторович – канд. техн. наук, в.о. завідувача лабораторії проблем формування та регулювання якості вод
6. Варламов Євгеній Миколайович – канд. техн. наук, старш. наук. співроб., завідувач сектору засобів і методів моніторингу навколишнього природного середовища лабораторії екологічно безпечного природокористування, засобів і методів моніторингу довкілля
7. Гутков Георгій Валентинович – завідувач сектору дослідження технологічних викидів забруднюючих речовин та еколого-енергетичного аудиту лабораторії охорони атмосферного повітря та систем управління відходами; голова первинної профспілкової організації
8. Жуковський Тимофій Федорович – канд. техн. наук, старш. наук. співроб., завідувач лабораторії охорони атмосферного повітря та систем управління відходами

9. Зінченко Ірина Василівна – завідувач лабораторії міських і виробничих стічних вод
10. Калініченко Олена Олексіївна – завідувач лабораторії еколого-аналітичних досліджень
11. Квасов Володимир Андрійович – канд. техн. наук, старш. наук. співроб., провідн. наук. співроб. сектору засобів і методів моніторингу навколишнього природного середовища лабораторії екологічно безпечного природокористування, засобів і методів моніторингу довкілля
12. Клімов Олександр Васильович – канд. геогр. наук, завідувач сектору досліджень територій особливої охорони лабораторії досліджень екологічної стійкості об'єктів довкілля та природних територій особливої охорони
13. Коваленко Григорій Дмитрович – д-р фіз.-мат. наук, проф., старший науковий співробітник лабораторії радіоекологічної безпеки та радіаційного моніторингу
14. Козловська Оксана Вікторівна – науковий співробітник лабораторії радіоекологічної безпеки та радіаційного моніторингу; голова Ради молодих вчених
15. Крайнюкова Алла Миколаївна – д-р біол. наук, проф., завідувач лабораторії біологічних досліджень та біотестування
16. Маркіна Надія Кузьмівна – завідувач лабораторії екологічної гідрогеології та оцінювання екологічного стану територій
17. Палагута Оксана Анатоліївна – канд. техн. наук, старший науковий співробітник сектору засобів і методів моніторингу навколишнього природного середовища лабораторії екологічно безпечного природокористування, засобів і методів моніторингу довкілля; член Ради молодих вчених
18. Пісня Леонід Андрійович – канд. техн. наук, провідн. наук. співроб. лабораторії оцінки впливу на навколишнє середовище та екологічної експертизи
19. Саввова Оксана Вікторівна – д-р. техн. наук, доц., старший науковий співробітник лабораторії радіоекологічної безпеки та радіаційного моніторингу
20. Свердлов Борис Соломонович – старший науковий співробітник лабораторії оцінки впливу на навколишнє середовище та екологічної експертизи
21. Ткачова Олена Володимирівна – завідувач сектору розробки систем управління відходами лабораторії охорони атмосферного повітря та систем управління відходами
22. Уберман Володимир Ілліч – канд. техн. наук, провідн. наук. співроб. лабораторії проблем формування та регулювання якості вод
23. Хабарова Ганна Володимирівна – канд. техн. наук, старший науковий співробітник лабораторії радіоекологічної безпеки та радіаційного моніторингу, член Ради молодих вчених
24. Цапко Наталія Сергіївна – канд. техн. наук, начальник відділу міжнародного співробітництва та науково-технічної інформації; вчений секретар спеціалізованої вченої ради К 64.812.01
25. Шевченко Людмила Петрівна – завідувач сектору оцінювання екологічного стану територій лабораторії екологічної гідрогеології та оцінювання екологічного стану територій
26. Юрченко Анатолій Іванович – завідувач лабораторії природоохоронних заходів в агропромисловому та паливно-енергетичному комплексах

ЗАПРОШЕНІ:

Пшенічнова О.Л. – старший науковий співробітник, канд. техн. наук, УКРНДІЕП;

Карцев В.Г. – науковий співробітник, УКРНДІЕП;

Торчій В.М. – провідний інженер, УКРНДІЕП;

Шостенко О.Ю. – науковий співробітник, УКРНДІЕП;

Овчарова І. В. – старший науковий співробітник, канд. техн. наук, УКРНДІЕП;

Свиридов Ю. В. – аспірант, УКРНДІЕП.

ПОРЯДОК ДЕННИЙ

3. Про розгляд звіту про науково-дослідну роботу № 30 «Розроблення рекомендацій щодо попередження забруднення водних екосистем концентрованими стічними водами харчової промисловості» (проміжний звіт) на замовлення Мінприроди України.

Науковий керівник: Зінченко Ірина Василівна

Доповідач: Бабіч Олена Вікторівна

Рецензент внутрішній: Брук Володимир Вікторович

Рецензент зовнішній: Саввова Оксана Вікторівна, професор кафедри хімії та інтегрованих технологій Національного технічного університету міського господарства ім. О.В. Бекетова, д-р техн. наук, доц.

3. СЛУХАЛИ:

Бабіч О. В. – виступила з доповіддю про розгляд науково-дослідної роботи № 30 «Розроблення рекомендацій щодо попередження забруднення водних екосистем концентрованими стічними водами харчової промисловості» (проміжний звіт) на замовлення Мінприроди України У своїй доповіді він розповів, що актуальність роботи полягає у тому, що на сьогоднішній день харчова промисловість займає перше місце в Україні за обсягом реалізації продуктів і є одним з найбільших водоспоживачів, внаслідок чого утворюються велика кількість стічних вод, у тому числі висококонцентрованих. Міські очисні споруди почасти не можуть впоратися з такими навантаженням. Недостатньо очищені стічні води харчової промисловості, що потрапляють у водні екосистеми, негативно впливають на зміну фізичних і органолептичних властивостей води, сприяють збільшенню вмісту органічних речовин, сульфатів, хлоридів, біогенних елементів тощо, а також патогенних мікроорганізмів, що призводить зменшення біорізноманіття і біопродуктивності та впливає на зниження рекреаційного значення водних об'єктів.

Тому розроблення рекомендацій щодо попередження забруднення водних екосистем концентрованими стічними водами харчової промисловості є актуальним завданням спрямованим на охорону навколишнього природного середовища і захист здоров'я людини.

Основні завдання роботи:

1. Вивчення стану питання.

2. Аналіз існуючих методів очищення стічних вод харчової промисловості.

3. Визначення складу виробничих стічних вод харчової промисловості за основними показниками забруднюючих речовин залежно від підгалузі промисловості.

4. Визначення найкращих доступних технологій очищення стічних вод підприємств харчової промисловості стосовно до економічних і екологічних умов України.

5. Проведення фізико-хімічних аналізів проб стічних вод підприємств харчової промисловості.

6. Розроблення програми моніторингового спостереження у місцях скиду стічних вод.

Висновки:

1. Виконана наукова робота повністю відповідає ТЗ.
2. За результатами аналітичного огляду визначено, що харчова промисловість України є однією з провідних галузей, що динамічно розвивається і в загальному обсязі промислової продукції складає більш 20 %. Підприємства харчової промисловості знаходяться на одному з перших місць серед галузей народного господарства за витратами свіжої води на одиницю продукції і це, відповідно, обумовлює великі обсяги стічних вод, що утворюються на підприємствах. Стічні води харчової промисловості мають високу ступінь забруднення, є небезпечними для довкілля і, в першу чергу, для водних об'єктів.
3. Аналіз літературних даних і власні дослідження показали, що стічні води харчової промисловості – це складні полідисперсні системи, які містять високі концентрації забруднюючих речовин, у вигляді білків, поліпептидів, вуглеводів, жирів, а так же сполук азоту і фосфору.
4. Встановлено, що без попереднього очищення стічні води підприємств харчової промисловості не повинні скидатися у комунальну систему водовідведення і природні водні об'єкти. Якщо неочищені або недостатньо очищені стічні води, потрапляють в поверхневі водні об'єкти, то можуть викликати порушення кисневого режиму, видові зміни біоценозу та, як наслідок, руйнування природних екосистем.
5. Різноманітний склад висококонцентрованих стічних вод підприємств харчової промисловості обумовлює необхідність застосування різних технологічних схем очищення, які включають механічні, фізико-хімічні, хімічні і біологічні методи. Але традиційні методи не забезпечують достатній рівень очищення, що вимагає впровадження нових вискоелективних технологій.
6. Аналіз сучасних методів очищення стічних вод, прийнятних для виробництв харчової промисловості, показав, що у світової практиці застосовують комбіновані методи, засновані на інноваційних технологіях та матеріалах.

До таких відносяться методи, які засновані на природних процесах, наприклад, поєднання процесів хімічних (Advanced Oxidation Processes) і фотохімічних (photo-Fenton system) з біологічними. При цьому відбувається деструкція забруднюючих речовин, що важко розкладаються, з послідовним окисненням в біохімічних системах. Ефект зниження забруднюючих речовин за БСК, ХСК і амонійним азотом досягає 99 %, ступінь знезараження води відповідає нормативам для скиду в водний об'єкт.

Другий сучасний напрямок в очищенні стічних вод заснований на біосорбційно-мембранній технології, яка поєднує біологічний метод з використанням мембран, у тому числі, нового покоління (наприклад, ультра- мікрофільтраційних і половолоконних). Ефект зниження забруднень за основними показниками і ступінь знезараження води відповідають нормативам для скиду в каналізаційну мережу або водний об'єкт.

7. Визначені критерії вибору методів очищення стічних вод:
 - ефективність очищення, що ґрунтується на відповідності показників концентрацій забруднюючих речовин дозволених до скидання їх у каналізаційну мережу, або у поверхневий водний об'єкт;
 - екологічність методів: безпечні процеси відносно довкілля, які не впливатимуть на рівновагу біологічних систем і мінімізують обсяги відходів, які утворюються в процесі очищення стічних вод;

- економічність методів, що ґрунтується на зменшенні витрат енергоресурсів і компактності очисних споруд.

8. Для подальших досліджень щодо очищення складних стічних вод харчової промисловості обраний комбінований метод оброблення, заснований на використанні фізико-хімічних методів Advanced Oxidation Processes і біосорбційного в реакторі дискового типу з іммобілізованим біоценозом.

9. Розроблено програму моніторингового спостереження у місцях скиду стічних вод.

ВИСТУПИЛИ:

Клімов О. В. – запитав на якому водному об'єкті ви плануєте експериментально впровадити обрану технологію.

Жуковський Т.Ф. – поцікавився чи є данні використання інноваційних технологій очищення стічних вод харчової промисловості в Україні?

Брук В. В. – спитав з якою метою була розроблена програма моніторингового спостереження?

Дмитрієва О. О. – поцікавилася яка суть фізико-хімічних методів AOPs?

Уberman В. І. – запитав чи обрана вами технологія дозволить очистити стічні води харчової промисловості до норм скиду у комунальну систему водовідведення або у природні водні об'єкти?

Доповідач відповіла на питання у повному обсязі.

Васенко О. Г. – зазначив, що подана робота цікава. Запропонував ухвалити роботу та рекомендувати представити для розгляду до Мінекоенерго України.

Гриценко А.В. – відмітив, що робота відповідає технічному завданню та виконана у повному обсязі. Запропонував ухвалити звіт про науково-дослідну роботу, рекомендувати представити роботу для розгляду до Мінекоенерго України та приступити до відкритого голосування.

При відкритому голосуванні було подано 26 голоси:
«ЗА» – 26; «ПРОТИ» – немає; «УТРИМАЛИСЬ» – немає.

УХВАЛИЛИ:

Заслухавши інформацію Бабіч Олени Вікторівни про розгляд науково-дослідної роботи **№ 30 «Розроблення рекомендацій щодо попередження забруднення водних екосистем концентрованими стічними водами харчової промисловості»** (проміжний звіт) на замовлення Міністерства згідно Тематичного плану прикладних наукових досліджень за бюджетною програмою КПКВК 2401040 «Прикладні наукові та науково-технічні розробки, виконання робіт за державними цільовими програмами і державним замовленням у сфері природоохоронної діяльності, фінансова підтримка підготовки наукових кадрів» УКРНДІЕП на 2019-2021 роки, Вчена рада прийняла рішення звіт ухвалити та рекомендувати представити роботу для розгляду до Мінекоенерго України.

Голова Вченої ради

Вчений секретар



А. В. Гриценко

Н. В. Савченко