

**КОВАЛЕНКО О.О., д-р. техн. наук, доцент, БЕЗУСОВ А.Т., д-р. техн. наук, професор,
ПАТІК Т.П., аспірант, МОЧЕРНЮК Д.В., магістр**
Одеська національна академія харчових технологій

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ МЕМБРАННОГО ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД КОНСЕРВНИХ ВИРОБНИЦТВ

В статті показана перспективність використання мембранних технологій для очищення стічних вод консервних виробництв. Представлені експериментальна установка, методика та наведені результати експериментальних досліджень впливу технологічних умов процесу очищення стічних вод від барометричних конденсаторів за допомогою зворотньоосмотичної мембрани на показники ефективності процесу.

The article shows the promising use of membrane technology for wastewater treatment cannery. The presented experimental setup and methods. The results of experimental studies of the impact of technological conditions of process waste water from barometric condensers by reverse osmosis membrane performance process.

Ключові слова: стічні води консервних виробництв, очищення, мембранні технології, показники ефективності роботи мембран.

Вступ. На консервних виробництвах використовується значна кількість питної води для здійснення технологічних процесів переробки сировини в готову продукцію, забезпечення необхідних санітарних умов на виробництві та підтримання режимів роботи паросилового і теплообмінного обладнання. Структура витрат води на таких виробництвах (в залежності від виду продукції і потужності технологічної лінії) наступна: миття сировини, тари, обладнання – 45...50 %; використання води як рецептурної складової харчового продукту (заливки, маринади, сиропи, тощо) – 25...40 %; забезпечення роботи технологічного обладнання – 15...25 %; забезпечення санітарних вимог виробництва – 3 – 5 %; інші витрати – 2 – 3 % [1].

Значна частина води, використаної в технологічному процесі, одразу перетворюється на стічні води, які разом із іншими типами стічних вод (господарсько-побутовими, ливневими) спрямовуються, як правило, в одну загальну каналізацію і відводяться на очисні споруди. Зворотно використовуються переважно стічні води, які утворюються в ході експлуатації теплообмінного обладнання, для якого характерна відсутність контакту води з харчовою сировиною (пастеризатори, охолоджувачі, тощо). Такі стічні води вважаються умовно чистими, оскільки для них характерний підвищений, порівняно з вихідною водою, вміст іонів кальцію та магнію, окислів заліза, міді, цинку, алюмінію та інших елементів. Використовуються вони повторно і без очищення для забезпечення роботи компресорів, кондиціонерів, барометричних конденсаторів, холодильних установок і вакуум насосів з охолодженням води на градирні, гідротранспортерів і стерилізаторів, а також для забезпечення санітарних вимог виробництва [2 – 4].

Розрахунки показників ефективності використання води при виробництві різних видів консервованої продукції показали, що вони є низькими і знаходяться в межах 16...38 % в залежності від виду продукції [1]. Очевидно, що така ситуація не сприятиме вирішенню важливої для України проблеми дефіциту та низької якості питної води. В умовах постійного зростання тарифів на воду [5], нерациональне її використання негативно відобразиться на вартості

консервованої продукції. Тому відношення до використання водних ресурсів на консервних підприємствах потребує коректування.

Перспективним напрямком є більш широке застосування на виробництвах локальних систем очищення стічних вод. Це дозволить збільшити частку зворотно використаної води не лише для забезпечення роботи теплообмінного обладнання і санітарних умов на підприємстві, а і для технологічних потреб. Так, наприклад, для консервних підприємств доцільним представляється використання мембранних технологій для очищення стічних вод, що утворюються при концентруванні соків і уварюванні пюре у вакуум-випарних установках в результаті конденсації сокової пари в барометричних конденсаторах. Питомі витрати води в них коливаються в межах від 20 до 200 кг на 1 кг готової продукції і є найвищими серед аналогічних витрат іншого обладнання консервних виробництв (в стерилізаторах – 1...5 кг/кг; в охолоджувачах – 2...8 кг/кг; мийних машинах – 0,5...3,5 кг/кг; сортувальних транспортерах з ополіскуванням – 0,1...1 кг/кг; бланшувачах – 2,5...4,5 кг/кг; пастеризаторах – охолоджувачах – 2...2,5 кг/кг) [6].

Кількість стічних вод, що утворюється в барометричних конденсаторах, залежить від продуктивності випарної установки, ступеню концентрування харчового продукту, вакууму в апараті та температури охолоджуваної води. Хімічний склад таких стічних вод залежить від хімічного складу сировини, що концентрується, та хімічного складу води, що використовується для охолодження і конденсації сокової пари. А це може бути вода і з артезіанських шпарин, із міського водогону, і зворотна вода від теплообмінного обладнання.

Вибір мембранних технологій, а саме зворотного осмосу, для очищення стічних вод від барометричних конденсаторів обумовлено тим, що інші способи очищення (хімічні, на біофільтрах, за допомогою активного мулу) в даному випадку малоефективні [4]. Крім того, застосування мембранних технологій дозволить отримувати не тільки питну воду для технологічних потреб, а і концентрати біологічно-активних речовин харчової сировини.

Визначення технологічних умов експлуатації мембранної установки, які б забезпечили ефективне та економічно вигідне очищення стічних вод, пов'язане з вирішенням ряду задач. Однією з них є дослідження впливу технологічних параметрів процесу розділення на робочі характеристики мембранної установки.

Матеріали і методи. Для виконання експериментальних досліджень на кафедрі технології питної води ОНАХТ у співпраці з компанією "Вотермарк" (м. Одеса) була створена експериментальна установка для дослідження процесу очищення стічних вод за

допомогою зворотньоосмотичної мембрани рулонного типу. Вибір такого типу мембранного елементу обумовлений тим, що він має найкращі техніко-економічні характеристики серед інших типів мембран. А саме, відрізняється значною площею фільтрації, займає меншу виробничу площу, має найнижчу вартість, а установка з таким мембранним елементом характеризується низьким рівнем енергоспоживання в процесі розділення. Крім того, мембранні елементи рулонного типу стійкі до забруднень [7, 8]. Загальний вигляд експериментальної установки наведено на рис. 1. А технічні характеристики використаного в установці мембранного елементу представлено в табл. 1.

Характеристики мембранного елементу

Характеристика	Значення
Марка мембрани	TW30-1812-50
Матеріал мембрани	Композитний поліамід тонких плівок
Площа фільтраційної поверхні мембрани, м ²	1,2
Діаметр вхідного каналу мембрани, м	0,017
Довжина вхідного каналу мембрани, м	0,030
Діаметр рулонного елементу, м	0,0445
Довжина рулонного елементу, м	0,239
Середня селективність, %	85
Діапазон зміни параметрів експлуатації мембрани : - тиск вихідного розчину (p , МПа); - температура вихідного розчину (t , °C); - рН вихідного розчину	до 1,0; до 45; 2 – 11
Допустимий вміст вільного хлору у вихідному розчині, мг/л	до 0,1

На рис. 1 цифрам відповідають наступні конструктивні елементи установки: 1 – ємності для вихідного розчину, пермеату, концентрату та розчину для промивки мембрани; 2 – крани для подачі розчину в

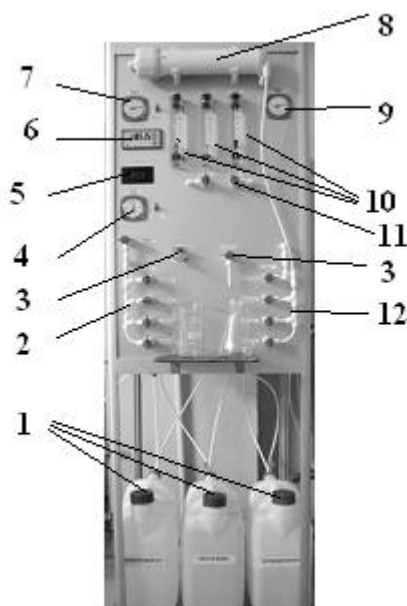


Рис. 1. Загальний вигляд установки

систему; 3 – крани для відбору проб пермеату та концентрату; 4, 7, 9 – манометри для визначення тиску розчину безпосередньо перед мембраною, а також на

лінії відводу концентрату; 5 – термометр електричний; 6 – амперметр; 8 – мембранний елемент; 10 – ротаметри для визначення витрат вихідного розчину, концентрату і розчину на рецикл; 11 – важелі регулювання режиму рециклу та витрат концентрату; 12 – крани для розподілу потоків із системи. Крім зазначених елементів, в установці також є два насоси: перший забезпечує подачу вихідного розчину з ємності до мембрани, а другий забезпечує створення тиску, необхідного для прокачування розчину через мембрану. В установці передбачена можливість використання мембран з характеристиками іншими, ніж ті, що наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Задачею експериментальних досліджень процесу мембранного очищення стічних вод було встановлення впливу тиску розчину на вході в мембрану, концентрації забруднюючих речовин та температури розчину, що розділяється, тривалості процесу розділення на показники ефективності роботи мембранної установки – продуктивність, селективність та конверсію [9, 10]. Ці показники розраховувались на основі експериментальних даних по витратах вихідного розчину та концентрату в залежності від умов експлуатації мембрани, а також на основі результатів по зміні концентрації розчинних речовин в розчині в процесі його очищення на зворотньоосмотичній мембрані. Розрахунки виконувались за наступними формулами:

$$G_{\Pi} = \frac{V_{\Pi}}{\tau}, \quad (1)$$

де G_{Π} – продуктивність установки за пермеатом (фільтратом), дм³/год; V_{Π} – об'єм пермеату, дм³; τ – тривалість процесу отримання пермеату, год.

$$\varphi_i = \frac{C_{1i} - C_{2i}}{C_{1i}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

де φ_i – селективність за i -тим компонентом, %; C_{1i} , C_{2i} – концентрації i -того компоненту у вихідному розчині та пермеаті відповідно, мг/дм³.

$$K = \frac{G_{\Pi}}{G} \cdot 100\%, \quad (3)$$

де K – конверсія (тобто ступінь використання води), %; G – продуктивність установки за вихідним розчином, дм³/год.

Для проведення експериментальних досліджень використовувались модельні розчини. Визначення показників якості розчинів, що моделюють хімічний склад стічних вод, здійснювалось згідно діючих державних стандартів.

Результати і їх обговорення. Як було зазначено вище, експериментальні дослідження процесу мембранного очищення стічних вод від барометричного конденсатору здійснювались на модельних розчинах. Їх застосування обґрунтовано наступним: такий підхід виключає обмеження для досліджень, викликані сезонним характером виробництва концентрованих продуктів на консервних заводах; забезпечується

Таблиця 2

Показники якості конденсату сокової пари (при $t = 20^\circ\text{C}$)

№ з/п	Показник, одиниця вимірювання	Значення показника для конденсату сокової пари від виробництва концентрованого соку		
		яблучного	томатного	виноградного
1	Кольоровість, град	20	0	15
2	Запах 20/60 °C, бали	1	2	2
3	Водневий показник, од. pH	4,23	4,24	3,73
4	Азот амонійний, мг/дм ³	0,0075	0,0036	0,0065
5	Жорсткість загальна, мг-екв/дм ³	1,9	відсутнє	1,5
6	Залізо загальне, мг/дм ³	відсутнє		
7	Сухі речовини (за рефрактометром), %	5	1,5	3
8	Титрована кислотність, %	0,058	0,0059	0,0117
9	Леткі кислоти, %	0,0416	0,00169	0,0197

отримання вихідних розчинів стабільної якості; враховується вплив різних факторів на зміну хімічного складу стічних вод.

Оскільки дані щодо хімічного складу стічних вод від барометричних конденсаторів відсутні, то були виконані експериментальні дослідження, спрямовані на їх отримання. Відомо, що стічна вода від барометричного конденсатору представляє собою суміш охолоджуючої води і конденсату сокової пари (або вторинну пару вакуум-випарного апарату). Хімічний склад води для охолодження дуже залежить від джерела водозабору, і діапазон коливань значень концентрації компонентів у воді при цьому є більш відчутним, ніж у соковій парі, отриманій з різних сортів однієї і тієї ж сировини. Тому експериментально визначались показники якості саме конденсату сокової пари, отриманої при концентруванні таких соків як яблучний, томатний та виноградний. А хімічний склад модельних розчинів, які моделюють барометричні конденсати, розраховувався з використанням даних про хімічний склад конденса-

маси модельного розчину, конденсату сокової пари та води для охолодження конденсату, мг.

З врахуванням результатів досліджень (табл. 2) та розрахунків за формулою 4 готувались модельні розчини. Для цього в очищену (за допомогою зворотньоосмотичної мембрани) водопровідну воду додавалась низка розчинних у воді речовин (CaSO_4 , NaHCO_3 , $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, NaCl , $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ та інші) у визначених кількостях. Показники якості одного з таких модельних розчинів наведено в табл. 3.

При розрахунку модельного розчину, наведеного в табл. 3, виходили з таких умов: в барометричному

Таблиця 3

Показники якості модельного розчину

№ з/п	Показник, одиниця вимірювання	Значення показника	№ з/п	Показник, одиниця вимірювання	Значення показника
1	Кольоровість, градуси	5,63	6	Азот амонійний, мг/дм ³	0,49
2	Каламутність, мг/дм ³	0,5	7	Хлориди, мг/дм ³	30,0
3	Водневий показник, од. pH	6,41	8	Залізо загальне, мг/дм ³	0,05
4	Жорсткість загальна, мг-екв/дм ³ , в т.ч. Ca^{2+} , мг-екв/дм ³	2,81 1,12	9	Сухий залишок, мг/дм ³	218,0
5	Лужність загальна, мг-екв/дм ³ , в т.ч. HCO_3^- , мг-екв/дм ³	0,5 0,14	10	Титрована кислотність, %	0,007
			11	Сухі речовини (за рефрактометром), %	0,62

ту сокової пари (табл. 2) та хімічний склад води, що використовується для охолодження пари. Конденсати сокової пари отримували в лабораторних умовах. Для конденсації пари застосовувався поверхневий конденсатор.

В розрахунку також враховувалось кількісне співвідношення між соковою парою і охолоджуємою водою. Воно визначалося за показником питомих витрат охолоджуємої води для барометричних конденсаторів вакуум-випарних установок, який, в свою чергу, розраховувався для конкретних умов виробничого процесу (потужності вакуум-випарного апарату, температури охолоджуємої води, тиску сокової пари). Для визначення концентрації i -того компонента в модельному розчині використовувалась формула, отримана на основі рівняння матеріального балансу за розчинною речовиною:

$$C_{\text{II}} = \frac{C_{\text{EI}} \cdot m_{\text{Ki}} + C_{\text{AI}} \cdot m_{\text{Bi}}}{m_{\text{Mi}}}, \quad (4)$$

де C_{Mi} , C_{Ki} , C_{Bi} – концентрації i -того компонента в модельному розчині, в конденсаті сокової пари та в охолоджуємій воді, мг/дм³; m_{Mi} , m_{Ki} , m_{Bi} –

конденсаторі сконденсувалась сокова пара, яка утворилася при уварюванні яблучного соку; для охолодження сокової пари використовувалась вода із мережі централізованого водопостачання м. Одеси; вода, що подавалась на охолодження, мала температуру в межах (14...18) °C; тиск сокової пари знаходився в межах 0,015...0,02 МПа. При таких умовах для конденсації 1 кг сокової пари витрачається близько 7 кг охолоджуємої води.

Результати експериментальних досліджень процесу мембранного очищення стічних вод, отримані при розділенні модельного розчину, характеристика якого наведена в табл. 3, представлені на рисунках 2 – 5.

Аналіз отриманих залежностей дозволив сформулювати наступні закономірності процесу:

- найбільш ефективно процес мембранного очищення барометричних стічних вод відбувається протягом перших 15...30 хвилин експлуатації мембрани. Далі ефективність видалення забруднюючих речовин різко зменшується і вже після 60...90 хвилин концентрації розчинних речовин в концентраті змінюються

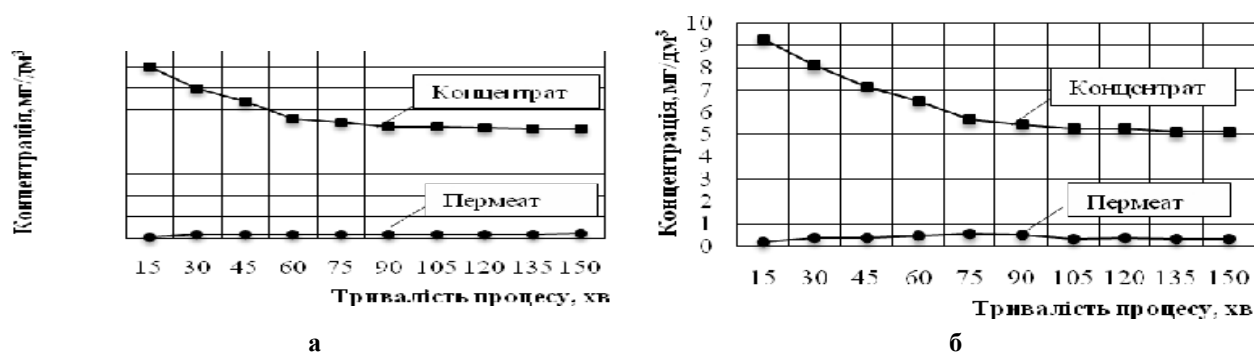


Рис. 2. Зміна концентрації хлоридів (а) та кальцію (б) у пермеаті та концентраті ($p=800$ кПа, $t=35$ °C)

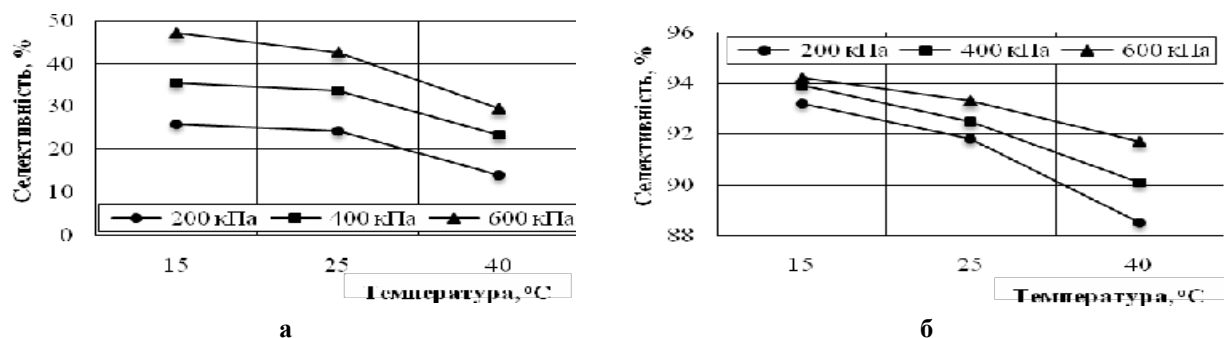


Рис. 3. Зміна селективності мембрани за показниками: азот амонійний (а); залізо (б)

не значно і наближуються до значень їх концентрації у вихідному розчині (рис. 2);

- ефективність вилучення із стічних вод забруднюючих речовин залежить від природи цих речовин. Так, селективність мембрани в зазначених вище умовах експлуатації за гідрокарбонатами знаходиться в межах 91...95 %, за кальцієм – 93...99 %, за залізом – 88...94 %, а за азотом амонійним – 15...48 %. Слід зазначити, що зростання селективності мембрани за вказаними компонентами спостерігається при зменшенні температури вихідного розчину та збільшенні тиску на вході в мембрану (рис. 3);

- на продуктивність та конверсію мембранної установки впливають умови її експлуатації. Покращення цих показників відбувається при зростанні тиску та температури розчину, що розділяється (рис. 4 – 5). Значення показника конверсії в межах 20...35 % свідчить про необхідність здійснення рециркуляції концентрату в установці (рис. 5).

Підсумовуючи вище сказане, слід зазначити, що виконані експериментальні дослідження дозволили виявити характерні закономірності процесу мембранного розділення барометричних вод консервного виробництва. Але для визначення доцільних технологіч-

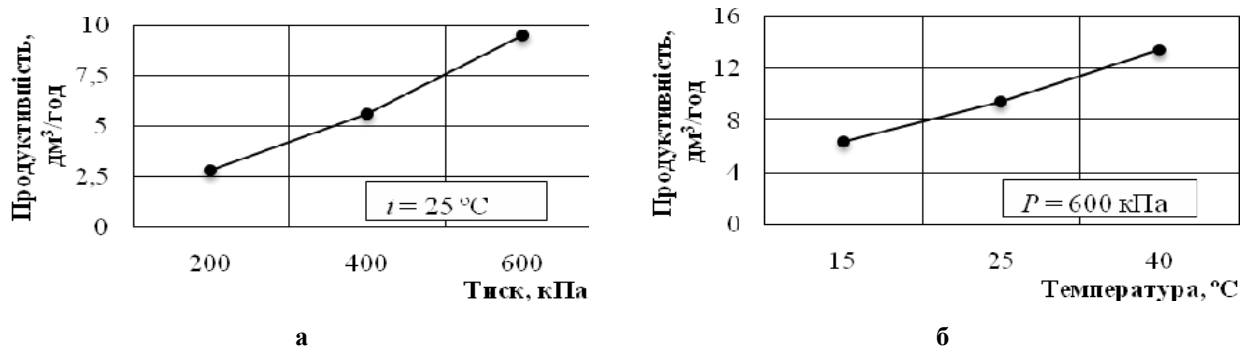


Рис. 4. Залежність продуктивності мембрани від тиску (а) і температури (б)

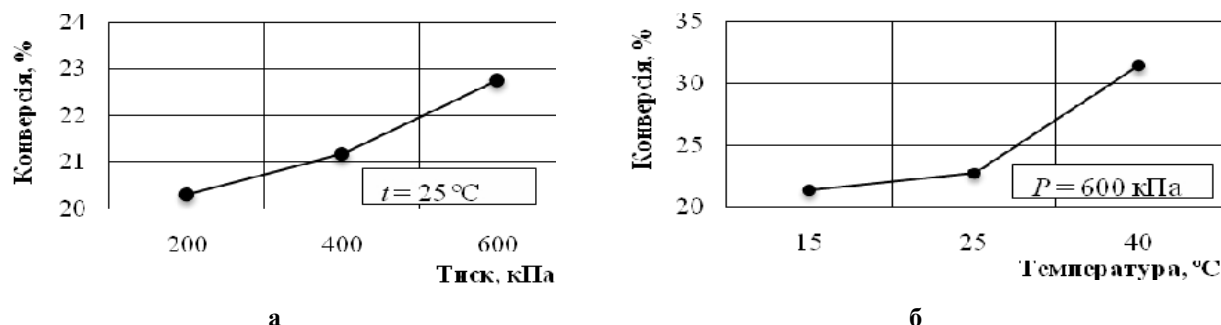


Рис. 5. Залежність конверсії мембрани від тиску (а) і температури (б)

них умов експлуатації мембран при очищенні таких стічних вод необхідно розширити базу експериментальних досліджень, визначити тривалість гідроциклу і промивки, схему рециркуляції в установці та виконати оптимізацію процесу.

Висновки

1. Показано, що очищення стічних вод консервних виробництв, зокрема вод після барометричних конденсаторів, за допомогою зворотньоосмотичних мембран – перспективний напрямок підвищення ефективності використання води на цих підприємствах.

2. Визначено хімічний склад конденсатів сокової

пари, яка утворюється при концентруванні випаровуванням яблучного, виноградного та томатного соків.

3. Створено експериментальну установку та розроблено методику для дослідження процесу мембранного розділення стічних вод.

4. Встановлено закономірності впливу технологічних умов здійснення процесу мембранного очищення барометричних вод консервного виробництва на показники ефективності такого процесу.

5. Сформульовано напрямки подальших досліджень.

Поступила 08.2011

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Коваленко, О.О. Оцінка ефективності використання води на підприємствах харчової галузі [Текст] / О.О. Коваленко, О.Б. Василів, Т.П. Патік // Темат. зб. наук. пр. – Донецьк, 2010. Вип. 25. – С. 334 – 342.
2. Запольський, А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води [Текст]: Підруч. для студ. вищих навч. закладів / А. К. Запольський. – К.: Вища шк., 2005. – 671 с. – ISBN 966-642-234-4.
3. Полищук, Н.И. Водопользование на предприятиях пищевой промышленности [Текст] / Н.И. Полищук. – М.: Агропромиздат, 1989. – 127 с.: ил.
4. Томчинская, Я. Вода и сточные воды в пищевой промышленности [Текст] / Я.Томчинская, А.Кинтцель, М.Дудек, З.Заремба, Т.Вольский, С.Пастушинский, Ч. Забежевский, Б.Марциняк. – пер. с польс. – М., 1972. – 383 с.
5. Ожидается повышение тарифов на воду [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://misto.odessa.ua/index.php?u=novosti/odessa/nom,12912.html>.
6. Гореньков, Э.С. Оборудование консервного производства: переработка плодов и овощей [Текст] / Э.С. Гореньков, В.Л. Бибергал // Справочник. – М.: Агропромиздат, 1989. – 256 с.
7. Рябчиков, Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования [Текст] / Б. Е. Рябчиков. – М.: Дели принт, 2004. – 301 с. – ISBN -5-94343-066-0.
8. Андрианов, А.П. Анализ и оптимизация работы современных мембранных технологий при обработке вод из поверхностных источников. [Текст] / А.П. Андрианов, А.Г. Первов // Вода и водоочистные технологии, 2009, № 10-12.
9. Патік, Т.П. Використання мембранных технологій у вирішенні проблеми очищення стічних вод харчових виробництв [Текст] / Т.П. Патік // Вісник Одеської Державної академії будівництва та архітектури. Вип. № 42. – Одеса: Вид-во «Optimum», 2011. – С. 202 – 208.
10. Патік, Т.П. Проблеми та перспективи застосування мембранных технологій для очищення стічних вод харчових підприємств [Текст] / Т.П. Патік, Д.В. Мочернюк // 36. тез доповідей Всеукраїнської наук.-практ. конференції молодих учених, аспірт. і студ. «Вода в харчовій промисловості». Одеса: ОНАХТ, 2011. – С. 101 – 102.

УДК 541.138

АНДРЕЯНОВ А.Д., канд. хим. наук, доцент, КУЗНЕЦОВА И.А., канд. техн. наук, доцент

Одесская национальная академия пищевых технологий

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ Nd НА ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ТРОЙНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ

Установлена связь электрокаталитической активности сплавов Ni-Ti-Nd при переменном содержании неодима со значениями энергии Ферми их компонентов. Электрокаталитическая активность сплавов оценивалась по величине плотности тока методом суспензионного полуэлемента. Для расчета энергии Ферми различных металлов использовалась модель Зоммерфельда, в которой распределение электронов по скорости описывается статистикой Ферми-Дирака.

Ключевые слова: сплавы Ni-Ti-Nd, электрокаталитическая активность, энергия Ферми.

It was established the dependence of the electrocatalytic activity of alloys Ni-Ti-Nd at the variable contents of Nd with values of Fermi energy of their components. Electrocatalytic activity of alloys was estimated by density of the current, determined by the method of suspended half-element. For Fermi energy calculation of various metals Sommerfeld model, in which distribution of electrons by speed is described by Fermi-Dirac statistic was used.

Keywords: alloys Ni-Ti-Nd, the electrocatalytic activity, Fermi energy.

Целью данной работы было установление связи между электрокаталитическими активностями тройных дисперсных сплавов Ni-Ti-Nd в реакции электровосстановления кислорода и энергиями Ферми металлов, образующих эти сплавы.

Сплавы Ni-Ti-Nd были получены по методике [1]. Введение титана в тройной сплав упрочняет кристаллическую решетку никеля: энергия химической связи титана в его кристаллической решетке больше, чем энергия химической связи никеля в кристаллической решетке никеля [2]. Никель имеет гра-

нецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, титан и неодим – гексагональную (ГЕК). Вследствие этого неодим и титан в сплавах с никелем искажают кристаллическую структуру никеля, увеличивают адсорбционную способность поверхности сплавов, что должно благоприятствовать росту их каталитической активности.

Известно, что титан образует твердые растворы на основе никеля в небольших пределах концентраций: до 0,095 мольных процентов [3]. Поэтому в исследуемых сплавах массовая доля титана была небольшой (6 %), а неодима – варьировала в пределах 5...80 %.

Сплавы никель-титан-неодим, используемые в качестве катализаторов электровосстановления кислорода, были исследованы методом суспензионного кислородного полуэлемента [4]. Это позволило выявить влияние содержания неодима на электрокаталитическую активность тройных сплавов и определить его оптимальную величину, соответствующую максимуму активности изучаемых сплавов.

Исследования проводили в электрохимической ячейке в растворе гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/дм³ при барботаже кислородом. Объем раствора в ячейке был равен 0,07 дм³, масса катализатора – 1 г. Катализатор перемешивали на магнитной мешалке. Рабочим электродом служила платиновая