

OZONATION OF MILK INDUSTRY FLUIDS

V. Zakharov, Yu. Zmievskii, I. Biletska, V. Myronchuk

National University of Food Technologies

Key words:

Ozone
Organic pollution
Ozone-gas mixture
Wastewater
Milk industry

Article history:

Received 10.09.2017
Received in revised form
29.09.2017
Accepted 16.10.2017

Corresponding author:

V. Zakharov

E-mail:

npuht@ukr.net

ABSTRACT

The article deals with the influence of the temperature of the treated solution and medium, the time of ozone processing and the rate of pumping ozone-gas mixture on the efficiency of the ozonation process. The mechanism of decomposition of dissolved ozone in liquids is described. The solution of nanofiltration permeate obtained at laboratory facilities was studied. It was treated at different temperatures, processing time and the rate of supply of ozone-gas mixture. The treatment of the solution with ozone and the further removal of oxidized organic impurities on the coal filter made it possible to reduce the rate of chemical consumption of oxygen by 96%, namely from 11400 mg O₂/l to 448 mg O₂/l.

DOI: 10.24263/2225-2924-2017-23-5-1-17

ОЗОНУВАННЯ РІДИН МОЛОЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

В.В. Захаров, Ю.Г. Змієвський, І.М. Білецька, В.Г. Мирончук

Національний університет харчових технологій

У статті розглянуто вплив температури оброблюваного розчину та середовища, часу обробки озоном та швидкості прокачування озono-газової суміші на ефективність процесу озонування. Описано механізм розпаду розчиненого озону в рідинах. Для досліджень використовувався розчин нанofільтраційного пермеату, отриманий на лабораторних установках. Розчин піддавався обробці при різних температурах, тривалості обробки та швидкості подачі озono-газової суміші. Обробка розчину озоном і подальше видалення окислених органічних домішок на вугільному фільтрі дало змогу зменшити показник хімічного споживання кисню на 96% — з 11400 мг O₂/л до 448 мг O₂/л.

Ключові слова: озон, органічне забруднення, озono-газова суміш, стічні води, молочна промисловість.

Постановка проблеми. Озонування поступово знаходить застосування у харчовій промисловості, проте більшість способів його використання — це дезінфекція виробничих приміщень і забезпечення мікробіологічної чистоти продуктів [1—3]. Новим цікавим методом використання озонування є очистка рідин харчової промисловості від органічних і бактеріальних забруднень з метою їх подальшого використання у технологічних процесах або

отримання з них цінних мінеральних компонентів. Враховуючи суттєві капітальні та експлуатаційні затрати на впровадження методу озонування, необхідно встановити доцільність та ефективність його використання [4—6]. Тому для кожного конкретного випадку необхідно проводити передпроектні дослідження, за результатами яких можна обґрунтовано судити про доцільність застосування цього процесу та визначити його техніко-економічні показники.

Мета дослідження: обґрунтувати доцільність використання процесу озонування для очистки рідин молочної промисловості.

Матеріали і методи. *Будова та принцип дії лабораторної установки.* Експерименти проводились на лабораторній установці, принципова схема якої наведена на рис. 1. Принцип дії установки: після включення вакуум-насоса 8 повітря проходить через осушувач 1, заповнений селікогелем. Швидкість прокачування повітря контролюється ротаметром 2. В озонаторі 3, за рахунок «тихого» розряду, з кисню в повітрі отримується озон. Отримана озono-газова суміш надходить у реактор 4 та проходить через шар оброблюваного розчину. Оскільки розчин може містити ПАР (поверхнево-активні речовини), які сприяють утворенню піни, після реактора встановлено ємність для піновловлення 5. Далі озono-газова суміш поступово потрапляє у дві склянки Дрекселя 6 та 7 з розчином йодиду калію (KI). Суміш газів, що залишилась, виводиться у атмосферу через вакуум-насос, який і забезпечує розрідження в системі.

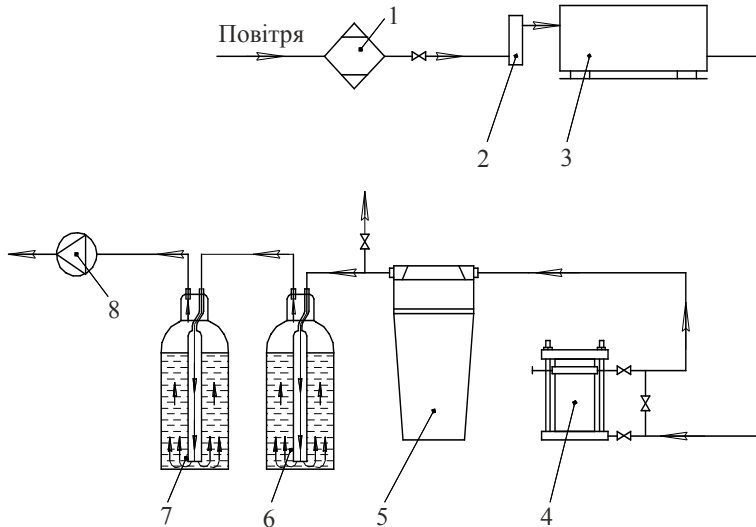


Рис. 1. Принципова схема лабораторної установки для озонування:

1 — осушувач повітря; 2 — ротаметр; 3 — озонатор; 4 — реактор; 5 — ємність для піновловлення; 6 — 1-а склянка Дрекселя; 7 — 2-а склянка Дрекселя; 8 — вакуум-насос

Розчини. Для дослідів використовували нанофільтраційний пермеат молочної сироватки. Для його отримання використовували проточну нанофільтраційну установку з рулонним модулем. Площа мембрани, виготовленої фірмою Keense Technology Co., Ltd. (Китай), становила 0,56 м².

Метод визначення загального вмісту органічних речовин. Для оцінювання ефективності обробки розчину визначали хімічне споживання кисню (ХСК) методом Кубеля. ХСК є узагальнюючим показником кількості органічних речовин. Цей метод вимірювання ґрунтується на окисненні органічних і неорганічних речовин, що містяться у розчині, калієм двохромовоокислим у кислому середовищі при кип'ятінні. Частина калію двохромовоокислого відновлюється наявною речовиною, що здатна до окислення, а залишок відтитровується розчином амоній-заліза (II) сірчаноокислого. Величину хімічного споживання кисню розраховують за кількістю відновлюваного калію двохромовоокислого. 1 моль калію двохромовоокислого відповідає 1,5 молям кисню (O₂).

Метод визначення озону (йодометричний метод). Суть йодометричного методу полягає в реакції озону з йодом та його подальшим відтитруванням тіосульфатом. Методом, взятим за основу, є ГОСТ 18301-72 «Методи визначення залишкового озону». Кількість озону визначають перерахунком затраченого тіосульфату на титрування.

Методика проведення експерименту. За схемою, наведеною на рис. 1, збирається дослідна установка. Система перевіряється на герметичність. без робочих і досліджуваних розчинів, при роботі вакуум-насоса. Далі досліджуваний розчин заливається в реактор для озонування, а у склянки Дрекселя заливається розчин калій йодиду (KI). Вмикається вакуум-насос і озонатор, розпочинається відлік встановленого на процес озонування часу. Під час експерименту стабільність витрат озono-повітряної суміші контролюється ротаметром. Після закінчення відведеного на експеримент часу насамперед вимикається живлення озонатора. Потім відкривається клапан, встановлений між ємністю для уловлення піни і 1-ю склянкою Дрекселя. Це робиться для того, щоб скинути утворене в системі розрідження. Лише після цього вимикається живлення насоса. Зі склянок Дрекселя відбирається необхідна кількість проб для йодометрії, а з реактора для озонування відбираються проби на дослідження ХСК. Розчини, які залишились у пастках та реакторі, зливаються, а ємності промиваються.

Результати та їх обговорення. До основних параметрів, які впливають на ефективність озонування, належать час контакту з озono-газовою сумішшю, швидкість її прокачування, концентрація озону в озono-газовій суміші, рН оброблюваних розчинах.

Час. Час контакту озону з оброблюваним розчином впливає на повноту реакції і насичення розчину заданою кількістю озону, тобто скільки часу необхідно обробляти розчин при певній концентрації озону в озono-газовій суміші. Цей параметр досліджувався шляхом озонування нанофільтраційного пермеату молочної сироватки протягом різного часу. Ступінь окислення визначалась за показником ОВП (окисно-відновний потенціал — міра окислювальної або відновлювальної здатності середовища). За показником ОВП можна оцінити насичення розчину озоном. При насиченні озоном збільшується показник ОВП розчину. Залежність ОВП від часу обробки озоном наведено на рис. 2.

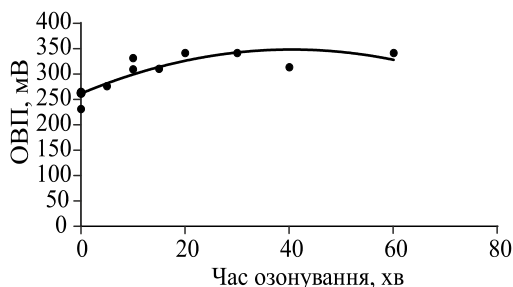


Рис. 2. Графік зміни ОВП з часом

Швидкість прокачування озono-газової суміші й температура були постійні і склали 3 л/хв та 28° С, відповідно. Як видно з графіка, розчин нанофільтраційного пермеату вже на 20 хв досягає піку насичення озono-газовою сумішшю. Проте вже на 10 хв насичення складає 90—94% від максимального. Отже, раціональний час при заданих інших параметрах складає 10 хв. Саме такою була тривалість наступних експериментів.

Швидкість прокачування. Швидкість прокачування озono-газової суміші — один із найпростіших способів регулювання подачі озону. Не змінюючи робочі параметри озонатора, а змінивши режим роботи насоса, можна збільшити кількість озону, який подається у систему. Залежність кількості поданого озону від швидкості прокачування озono-газової суміші наведено на рис. 3. Виходячи з попередніх досліджень, час озонування складав 10 хв. З графіка видно, що при підвищенні швидкості прокачування озono-газової суміші через систему в озонаторі генерується більше озону. Це пояснюється кращим охолодженням розрядної камери, зменшенням термічного розпадання озону. Виходячи з технічних можливостей лабораторної установки, подальші експерименти проводились при швидкості прокачування 3,5 л/хв. За таких умов концентрація озону в газовій фазі становила 0,18...0,25 мг/л.

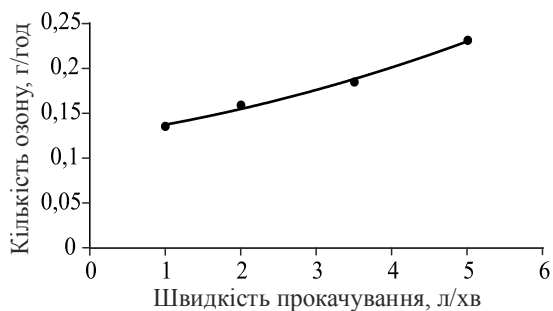


Рис. 3. Залежність кількості виробленого озону від витрат озono-газової суміші

Температура. Необхідно враховувати показник температури як оброблюваних розчинів, так і середовища (повітря, яке подається на озонатор). З підвищенням температури оброблюваного розчину зменшується розчинність озону у воді. Зростання температури повітря збільшує швидкість його розпаду. У технологічних процесах температура оброблюваної рідини в більшості

випадків не змінюється і є постійною, а при необхідності її можна регулювати. У свою чергу, температура повітря змінюється протягом року, і регулювати цей показник перед подачею на озонатор не завжди доцільно.

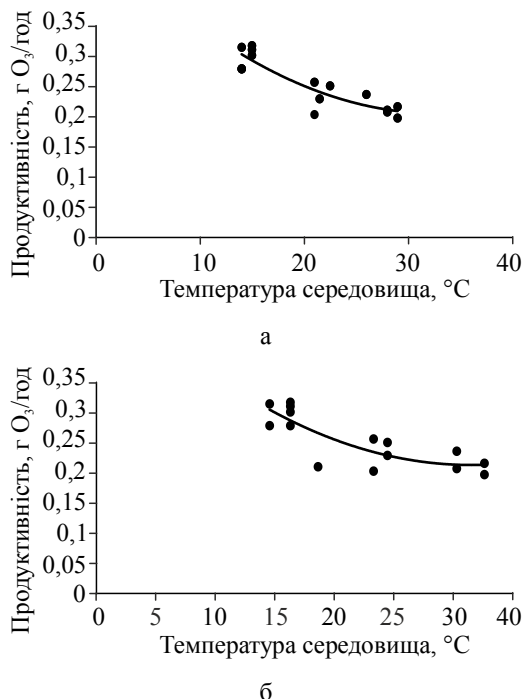


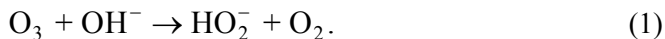
Рис. 4. Залежність: а) продуктивності озонатора від температури повітря; б) розчинності озону від температури оброблюваного розчину

Важливо провести аналіз температурних режимів, при яких відбуватиметься робота станції озонування. Аналіз температур за останні 20 років у період найбільш активної роботи (липень-жовтень) підприємств харчової промисловості України показав, що вони варіюються у межах 15...30° С. Як видно з рис. 4, при підвищенні температури з 15° С до 30° С, за однакових інших умов, відбувається поступове зниження продуктивності озонатора на 33%, що означає меншу ефективність таких установок у літній (спекотний) період. Це обов'язково необхідно враховувати при застосуванні процесу озонування. Узагальнюючи сказане, можна зазначити, що на кожні 15° С підвищення температури ефективність озонування зменшується приблизно на 30...35%.

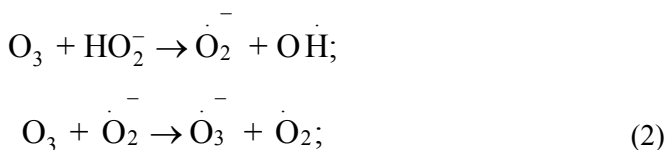
pH. pH розчину має важливе значення, оскільки залежно від нього змінюється коефіцієнт розчинності озону R_r . Оптимальні значення pH лежать у межах нейтрального або слабкислого середовища [7], яким і є молочна сироватка (5...7 pH).

Процес окислення органічних речовин при взаємодії з озоном насамперед відбувається за рахунок їх реакції. Проте також необхідно мати на увазі, що у водних розчинах озон розпадається, утворюючи кисень, який також вступає в процес окислення [7; 8].

Стадія ініціювання розпаду озону у водних розчинах може бути описана формулою [7; 8]:



Подальша взаємодія озону з гідропероксидрадикалом HO_2^- призводить до утворення радикалів $\dot{\text{O}}_2^-$ та $\dot{\text{O}}_2$ та іон-радикалів OH^\cdot та OH^- . Далі схему реакції у спрощеному виді можна представити так [7; 8]:



Змінювати рН оброблюваних розчинів недоцільно, оскільки це спричиняє додаткові затрати. Необхідно проводити аналіз величини рН отриманих розчинів. Так, наприклад, молочна сироватка та її нанофільтраційний пермеат мають показник рН 4,8...7,2, що лежить в оптимальних межах для проведення процесу озонування.

Вміст органічних речовин. Після обробки розчину озоном зменшилась мутність розчину та зник яскраво виражений запах молока. Різниця вмісту органічних речовин у розчині до та після обробки озоном майже відсутня.

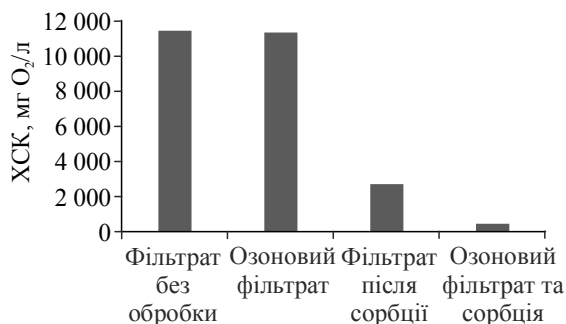


Рис. 5. Вміст органічних речовин у модельному розчині

Проте у разі підвищення концентрації озону до 25 мг/л можна зменшити показник ХСК у 2,5 раза [9]. Помітним є ефект окислення озоном органічних домішок, що дає змогу краще видаляти їх на вугільному фільтрі (2700 мг O₂/л після сорбції порівняно з 448 мг O₂/л з попереднім озонуванням). Це збільшення ефективності вугільного фільтра більше ніж у 6 разів.

Висновки

Завдяки використанню процесу озонування було досягнуто вмісту органічних речовин у нанофільтраційному пермеаті молочної сироватки в межах 448 мг O₂/л, тобто на 96% від початкового значення. Показники температури

та рН наближені до оптимальних, за яких можна проводити процес озонування без будь-якої попередньої підготовки. Доцільний час обробки 10 хв. Подальші дослідження мають бути спрямовані на досягнення повного видалення органічних домішок з розчинів.

Література

1. Sequential Treatment of Tequila Industry Vinasses by Biopolymer-based Coagulation / Flocculation and Catalytic Ozonation / [H. Ferral-Pérez, H. Torres Bustillos, L. Méndez та ін.] // *Ozone: Science & Engineering*. — 2016. — # 38. — P. 279—290.
2. Karaca H. Use of Ozone in the Citrus Industry / Hakan Karaca // *Ozone: Science & Engineering*. — 2010. — # 32. — P. 122—129.
3. Shigezo N. Ozone Contribution in Food Industry in Japan / N. Shigezo, H. Takahara. // *Ozone: Science and Engineering*. — 2006. — # 28. — P. 425—429.
4. Очистка сточных вод / М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля-Кур-Янсек, Э. Арван. — Москва : Мир, 2008. — 471 с.
5. Degremont. Технический справочник по обработке воды. Том 1. / [L. Andriamirado, D. Asensi, S. Baig та ін.]. — Санкт-Петербург : Новый журнал, 2007. — 878 с.
6. Degremont. Технический справочник по обработке воды. Том 2. / [L. Andriamirado, D. Asensi, S. Baig та ін.]. — Санкт-Петербург : Новый журнал, 2007. — 920 с.
7. О растворимости озона в воде / [Г.В. Егорова, В.А. Вобликова, Л.В. Сабитова та ін.]. // *Вест. Моск. Ун-та. Сер. 2. ХИМИЯ*. — Т. 56. № 5. — 2015. — С. 261—265.
8. Пат. 2146656 РФ, МПК7C02F 1/78. Способ ускорения реакции озона при очистке воды (варианты) / Е. Мотонобу, М. Акира, К. Икуо, М. Казухиро; владелец: Канзай Электрик Поувер Ко., Инк. (JP), № 98124077/12, Заяв. 25.12.1998; опубликовано 20.03.2000.
9. Захаров В.В. Обробка промислових стоків молокопереробних підприємств озоном. Попередні результати. / В.В. Захаров, Ю.Г. Змієвський, В.Г. Мирончук. // *Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства імені Петра Василенка «Сучасні напрямки технології та механізації процесів переробних і харчових виробництв»*. — Харків, 2016. — С. 167—173.