

УДК 546/547/54.084

*Н.Н. Рулёв^а, В.В. Лукьянова^б, О.В. Кравченко^а***СЕПАРАЦИЯ ФАЗ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОПАСНЫХ МАСЛОСОДЕРЖАЩИХ МОЮЩИХ РАСТВОРОВ**^а Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, г. Киев^б Национальный транспортный университет, г. Киев

Маслосодержащие стоки предприятий пищевой промышленности являются одними из трудно утилизируемых видов производственных отходов, потому что содержат в себе не только эмульгированные масла, но и твердые органические примеси. В данной работе исследована возможность использования ультрафлокуляции и микрофлотации для сепарации фаз маслосодержащих моющих растворов, которые периодически используются для очистки технологического оборудования на предприятиях по производству жареных ореховых снеков. Исследования по подбору флокулянта проводились на реальных жидких отходах предприятия ЗАО «Рибер энд Сан Раша Продакшн» с помощью прибора «УльтрафлокТестер», разработанного фирмой «Турбофлотсервис». Прибор содержит минифлокулятор, оптоэлектронную измерительную систему определения эффективности флокуляции по относительному значению среднего размера флокул и степени осветления воды. Показано, что в качестве нейтрализатора для снижения pH суспензии с 13,6 до 7,5, можно использовать серную кислоту (1,9–2,0 л/м³) и нейтрализатор фирмы «КемиЛайн» (13–14 л/м³). На основании анализа экспериментальных данных показано, что наилучший результат сепарации фаз отработанных маслосодержащих моющих растворов дает катионный высокомолекулярный флокулянт производства компании Ashland «Praestol-658-BC-S». Расходы флокулянтов, при которых достигается высокая степень осветления водной фазы, составляет 60–70 мг/л. Установлено, что наиболее оптимальный режим ультрафлокуляционной обработки длится 5 с при скорости сдвига среды в флокуляторе 2000 с⁻¹.

Ключевые слова: сепарация, маслосодержащие моющие растворы, ультрафлокуляция, микрофлотация, очистка сточных вод.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-123-2-106-111

Введение

В соответствии с существующими санитарными нормами, технологическое оборудование пищевых предприятий периодически подвергается мойке и очистке от органических отходов, включая масла, жиры, нагар и т.п. Под действием агрессивных щелочных растворов образуются очень стабильные тонкодисперсные эмульсии, содержащие до 10 г/л органических загрязнений. Сброс подобного рода отходов в канализацию без предварительной очистки категорически запрещен, так как это может привести к засорению канализационной системы, а также к увеличению нагрузки на муниципальные очистные объекты, включая станции аэрации.

В большинстве случаев крупные предприятия имеют локальные биологические очистные сооружения, но их пропускная способность очень ограничена предельно допустимой концентрацией находящихся в стоках растворенных и взвешенных органических веществ. В этой связи возникает необходимость в создании эффективных технологий сепарации фаз моющих растворов пищевых предприятий с целью снижения содержащихся в них органических примесей до уровня, приемлемого для дальнейшей биологической очистки.

В процессе мойки технологического оборудования горячими щелочными растворами образуются тонкодисперсные многокомпонен-

тные смеси, дисперсная фаза которых обладает практически нулевой плавучестью, что препятствует их сепарации традиционными методами, включая седиментацию, фильтрацию и флотацию. Маслосодержащие жидкие стоки представляют собой один из наиболее трудно утилизируемых видов промышленных отходов [1], что обусловлено наличием в воде, как правило, не только эмульгированных масел, но и тонкодисперсных твердых примесей, включая микроорганизмы. Использование традиционных неорганических коагулянтов на основе солей многовалентных металлов в этом случае малоэффективно, так как образующийся при этом в больших количествах омаслянный гидроксидный осадок обладает практически нулевой плавучестью и не поддается обезвоживанию никакими другими методами, кроме выпаривания. Поскольку для этого требуется дополнительное дорогостоящее оборудование, потребляющее большое количество электроэнергии, использование такого подхода на предприятиях с относительно небольшим количеством отходов нерационально. В последнее десятилетие все более широкое распространение получает флокуляционная флотация [2,3]. Суть этого метода состоит в том, что сначала исходную смесь обрабатывают подходящим флокулянтом, а затем, после объединения отдельных частиц взвеси в относительно крупные агрегаты, воду барботируют пузырьками воздуха, с помощью которых упомянутые частицы выносятся из объема воды в пенный слой, который затем снимают и обезвоживают. При этом, во-первых, количество обводненных отходов уменьшается на порядок, а, во-вторых, они легко поддаются обезвоживанию и утилизации. В этой связи, представляется перспективным использование развиваемых в последние десятилетия таких новых методов очистки маслосодержащих жидких стоков, как ультрафлокуляция [4] и турбулентная микрофлотация [5,6]. Комбинация этих методов более двадцати лет успешно используется для сепарации отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) на машиностроительных предприятиях Украины [7]. В отличие от обычной флокуляции, ультрафлокуляция предполагает обработку суспензии в сильно неоднородных гидродинамических полях, характеризующихся скоростью сдвига в диапазоне $2500\text{--}5500\text{ с}^{-1}$. Такая обработка позволяет завершить процесс флокуляции в течение нескольких секунд и добиться высокого уровня осветления воды при минимальном расходе флокулянта. С целью ускоре-

ния процесса удаления образовавшихся флокул из водной фазы, последнюю насыщают микропузырьками и пропускают через статический трубчатый миксер, где флокулы и микропузырьки объединяются в крупные агрегаты, легко отделяемые от водной фазы седиментацией.

В качестве примера, ниже приводятся результаты исследования эффективности ультрафлокуляционной и микрофлотационной обработки моющих растворов, используемых для очистки технологического оборудования по производству ореховых снеков на ЗАО «Рибер энд Сан Раша Продакшн».

Экспериментальная часть

Все эксперименты по подбору флокулянта и его оптимальной концентрации, а также режима гидродинамической обработки (оптимальной скорости сдвига) проводились с помощью оригинального прибора «УльтрафлокТэстер», разработанного фирмой «Турбофлотсервис» (Украина), содержащего флокулятор Куэтта, а также оптоэлектронную измерительную систему, предназначенную для определения эффективности флокуляции по среднему размеру флокул и степени осветления воды [8,9]. Поскольку образцы стоков имели высокую щелочность (рН 13,4–13,7), перед флокуляцией их нейтрализовали серной кислотой, или кислотным нейтрализатором (производства компании «Кемилайн») до значения рН в диапазоне 7,4–7,8. При этом расход 10%-ной серной кислоты составлял 19–20 мл/л, а кислотного нейтрализатора «Кемилайн» 13–14 мл/л. После нейтрализации образцы исследовались на приборе «УльтрафлокТэстер», технологическая схема которого показана на рис. 1. В процессе измерения образец суспензии и раствор флокулянта с помощью

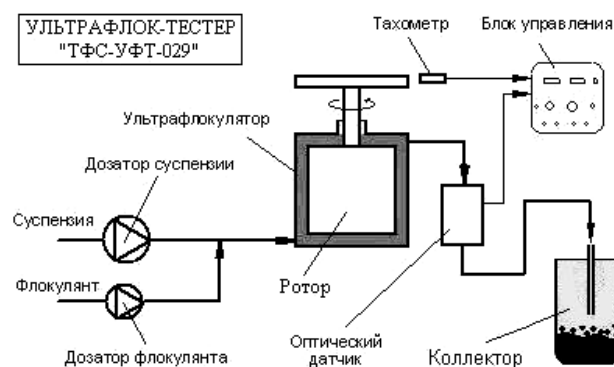


Рис. 1. Технологическая схема лабораторного прибора для измерения эффективности флокуляции «УльтрафлокТэстер»

перистальтических насосов непрерывно прокачивались через ультрафлокулятор, где они смешивались и гидродинамически обрабатывались в течение 5 с. Путем регулировки скорости вращения ротора флокулятора скорость сдвига среды внутри него можно было менять в диапазоне от 150 до 3500 с⁻¹. С выхода ультрафлокулятора образец подавался через оптический датчик на выход из прибора и далее в коллектор.

Тестирование сфлокулированной смеси на способность к флотационному отделению органической фазы проводилось на микрофлотационной пневматической ячейке, в качестве которой использовался фильтр Шотта №4. Осветленная флокуляцией и флотацией водная фаза отбиралась из флотационной ячейки с помощью пипетки и тестировалась на фотоэлектрическом колориметре КФК-2 для оценки степени ее осветления по оптической плотности.

При подборе флокулянтов использовались продукты таких фирм: Ciba, SNF и Ashland. При этом рассматривалась возможность применения как индивидуальных флокулянтов, так и последовательной комбинации двух из них (например, катионного и анионного). В таблице представлены наименования флокулянтов (всего 33), использовавшихся в настоящем исследовании.

Изменяя расход флокулянта (при постоянном расходе образца 1,1 см³/с), можно было менять его дозировку, а, изменяя скорость вращения ротора ультрафлокулятора, можно было менять интенсивность гидродинамической об-

работки суспензии (скорость сдвига). С помощью встроенного в прибор оптического датчика измерялось значение среднеквадратичной флуктуации светопропускающей способности потока суспензии и степень ее осветления по которым вычислялся относительный размер флокул, служивший мерой эффективности флокуляции [10]. Полученное значение высвечивалось на табло прибора в виде численной меры (от 1 до 99). Сфлокулированная суспензия, собранная в коллекторе, исследовалась на флотиреваемость в микрофлотационной ячейке. После завершения процесса флотации (через 10–15 с) осветленная вода исследовалась на оптическую плотность, которая пропорциональна остаточной концентрации примесей. Получаемый в процессе флотации концентрированный осадок проверялся также на способность отдавать воду на грубой сетке (0,5 мм).

Результаты и их обсуждение

В процессе тестирования флокулянтов, представленных в таблице, было обнаружено, что наилучшие результаты с точки зрения степени осветления водной фазы, флотиреваемости флокул взвеси и их способности к обезвоживанию, дает продукт фирмы Ashland «Praestol 658-BC-S». Несколько хуже, но тоже вполне приемлемо действует флокулянт производства фирмы SNF «FO-4698». Для сравнения на рис. 2 представлены зависимости остаточной оптической плотности водной фазы суспензии (после обработки ультрафлокуляцией и микрофлотацией) от расхода

Перечень флокулянтов, используемых при тестировании

Тип флокулянта	Производитель		
	Ciba	SNF	Ashland
Катионные	Magnafloc-368 Magnafloc-1597 Magnafloc-1697 Zetag-55 Zetag-64	FO-4115 FO-4290 FO-4498 FO-4440-MPM FO-4690 FO-4698* FO-4800-MPM DB-45-SH DB-45-S-SH	Praestol 610-BC Praestol 611-BC Praestol 650-BC Praestol 658-BC-S*
Анионные	Magnafloc-525 Magnafloc-919 Magnafloc-1011	AN 905 AN 905-SH AN 910 AN 913 AN 923 AN 934 AN 945-MPM AN956	Praestol-2500 Praestol-2515 Praestol-2520 Praestol-2530

Примечание: * – наиболее эффективные флокулянты.

флокулянтов «Praestol 658-BC-S» и «FO-4698». Из графиков видно, что при концентрации флокулянтов в диапазоне 60–70 мг/л, оптическая плотность практически достигает минимума.

Было также обнаружено, что с увеличением интенсивности гидродинамической обработки (скорости сдвига среды в ультрафлокуляторе) остаточная оптическая плотность водной фазы монотонно уменьшается (рис. 3). Исследование сфлокулированной и сфлотированной взвеси показало, что она имеет резиноподобную структуру и легко отдает воду при отжиме на сетке (рис. 4), что позволяет ее утилизировать

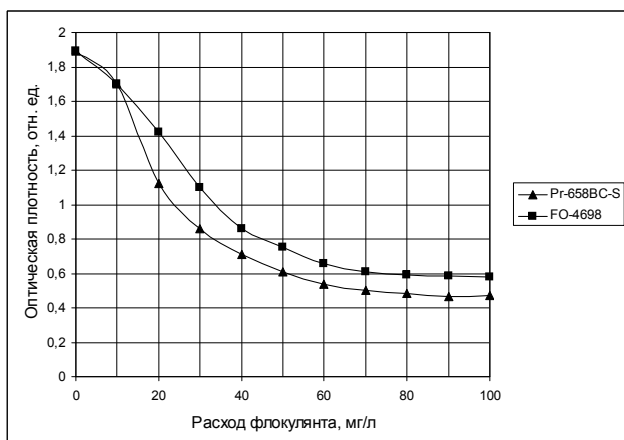


Рис. 2. Зависимости остаточной оптической плотности водной фазы обработанной эмульсии от концентрации флокулянтов. Скорость сдвига среды в ультрафлокуляторе 2000 с⁻¹; время микрофлотации 15 с

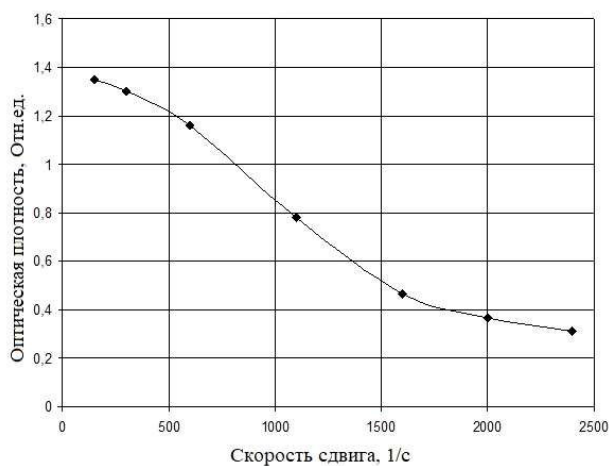


Рис. 3. Зависимость остаточной оптической плотности обработанной эмульсии от скорости сдвига среды в ультрафлокуляторе: флокулянт «Praestol-658-BC-S» (60 мг/л)

вместе с другими твердыми отходами предприятия. Установлено, что содержание взвеси в воде составляло 1,9 г/л, в том числе 0,45 г/л масла.

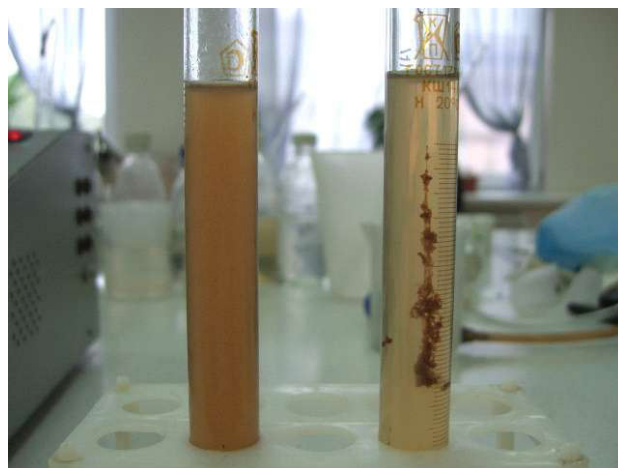


Рис. 4. Маслосодержащая суспензия до и после ультрафлокуляции. Время обработки 5 с; скорость сдвига среды 2000 с⁻¹; флокулянт «Praestol-658-BC-S» (60 мг/л)

Выводы

На основании представленных выше результатов исследования эффективности сепарации фаз маслосодержащих моющих растворов, образующихся на предприятии по производству ореховых снеков в процессе обработки технологического оборудования щелочным моющим раствором, можно сделать нижеследующие выводы:

1. Вышеупомянутые суспензии хорошо поддаются сепарации при последовательном применении по отношению к ним: кислотной нейтрализации, ультрафлокуляции и микрофлотации.

2. В качестве нейтрализатора, необходимого для снижения рН суспензии с 13,6 до 7,5, можно использовать как серную кислоту (1,9–2,0 л/м³ конц. раствора), так и нейтрализатор фирмы «Кемилайн» (13–14 л/м³).

3. Наилучшие результаты с точки зрения степени осветления водной фазы, флотированности флокул взвеси и их способности к обезвоживанию на сетке, дает катионный высокомолекулярный флокулянт производства фирмы Ashland «Praestol-658-BC-S». Несколько хуже, но тоже вполне приемлемо действует флокулянт производства фирмы SNF «FO-4698».

4. Расход вышеупомянутых флокулянтов, при которых достигается высокая степень осветления водной фазы, составляет 60–70 мг/л.

5. Наиболее оптимальный режим ультрафлюкуляционной обработки: длительность обработки 5 с; скорость сдвига среды 2000 с^{-1} .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Takeno K., Yamaoka Y., Sasaki K. Treatment of oil-containing sewage wastewater using immobilized photosynthetic bacteria // *World J. Microbiol. Biotechnol.* – 2005. – Vol. 21. – No. 8-9. – P.1385-1391.
2. Rulyov N.N., Maes A., Korolyov V.J. Optimization of hydrodynamic treatment regime in the processes of sorption-flocculation water purification from organic contaminants // *Colloids Surf. A.* – 2000. – Vol.175. – P.371-381.
3. Rubio J., Carissimi E., Rosa J.J. Flotation in water and wastewater treatment and reuse: recent trends in Brazil // *Int. J. Environ. Pollut.* – 2007. – Vol.30. – No. 2. – P.193-207.
4. Rulyov N.N. Application of ultra-flocculation and turbulent micro-flotation to the removal of fine contaminants from water // *Colloids Surf. A.* – 1999. – Vol.151. – No. 1-2. – P.283-291.
5. Rulyov N.N. Hydrodynamic destruction of waste emulsions in the process of their separation through ultra-flocculation and micro-flotation // *Colloids Surf. A.* – 1999. – Vol.152. – No. 1. – P.11-15.
6. Maes A., Vreysen S., Rulyov N.N. Effect of various parameters on the ultraflocculation of fine sorbent particles, used in the wastewater purification from organic contaminants // *Water Res.* – 2003. – Vol.37. – P.2090-2096.
7. Rulyov N.N., Dontsova T.A., Korolyov V.Ja. Ultra-flocculation of diluted fine disperse suspensions // *Min. Process. Extract. Metal. Rev.* – 2005. – Vol.26. – No. 3-4. – P.203-217.
8. Concha F., Rulyov N.N., Laskowski J.S. Settling velocities of particulate systems 18: Solid flux density determination by ultra-flocculation // *Int. J. Miner. Process.* – 2012. – Vol.104-105. – P.53-57.
9. Rulyov N.N., Laskowski J.S., Concha F. The use of ultra-flocculation in optimization of the experimental flocculation procedures // *Physicochem. Prob. Miner. Process.* – 2011. – Vol.47. – P.5-16.
10. Rulyov N.N. Physicochemical micro-hydrodynamics of ultradisperse systems // *Nanoscience: Colloidal and Interfacial Aspects.* CRC Press, Taylor and Francis Group, 2010. – P.969-995.

Поступила в редакцію 13.09.2018

СЕПАРАЦІЯ ФАЗ ЕКОЛОГІЧНО НЕБЕЗПЕЧНИХ ОЛІЄВІСНИХ МИЮЧИХ РОЗЧИНІВ

М.М. Рувльов, В.В. Лук'янова, О.В. Кравченко

Олієвісні стоки підприємств харчової промисловості являють собою один із важкоутилізованих видів виробничих відходів, тому що містять в собі не тільки емульговані олії, але й тверді органічні домішки. В даній роботі досліджено можливість використання ультрафлюкуляції та мікрофлотації для сепарації фаз олієвісних мийних розчинів, які періодично використовуються для очищення технологічного обладнання на підприємствах з виробництва смажених горіхових снеків. Дослідження з підбору флокулянта здійснювались на реальних рідких відходах підприємства ЗАО «Рибер энд Сан Раша Продакшн» за допомогою приладу «УльтрафлокТестер», розробленого фірмою «Турбофлотсервис». Прилад містить мініфлокулятор, оптоелектронну вимірвальну систему визначення ефективності флокуляції за відносним значенням середнього розміру флокул та ступеню освітлення води. Показано, що як нейтралізатор для зниження рН суспензії з 13,6 до 7,5 можна використовувати сульфатну кислоту ($1,9-2,0 \text{ л/м}^3$) та нейтралізатор фірми «КеміЛайн» ($13-14 \text{ л/м}^3$). На підставі аналізу експериментальних даних виявлено, що найкращий результат сепарації фаз відпрацьованих олієвісних мийних розчинів дає катіонний високомолекулярний флокулянт виробництва компанії Ashland «Praestol-658-BC-S». Витрата флокулянтів, при яких досягається високий ступінь освітлення водної фази, складає $60-70 \text{ мг/л}$. Встановлено, що найбільш оптимальний режим ультрафлюкуляційного оброблення триває 5 с при швидкості зсуву середовища у флокуляторі 2000 с^{-1} .

Ключові слова: сепарація, олієвісні мийні розчини, ультрафлюкуляція, мікрофлотація, очищення стічних вод.

PHASE SEPARATION OF ECOLOGICALLY DANGEROUS OILY CLEANING SOLUTIONS

N.N. Rulyov ^a, V.V. Lukianova ^{b, *}, O.V. Kravtchenko ^a

^a F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

^b National Transport University, Kyiv, Ukraine

* e-mail: vitalina_ik@i.ua

Oil-containing effluents from food processing factories belong to the of industrial discharge wastes which are very difficult to treat because they contain both emulsified oils and solid organic impurities. This paper considers the availability of ultraflocculation and microflotation methods for the phase separation of oily cleaning solutions which are regularly used to clean production equipment at roasted nuts snack factories. Studies on flocculant selection were performed using actual liquid wastes from JSC «Riber and San Rasha Production» factory by means of a device «Ultraflock Tester» designed and produced by «Turboflotservice» company. The device includes a mini-flocculator and an optoelectronic measuring system used to establish flocculation efficiency by the determination of relative mean size of floccules and water clarification rate. It was demonstrated that sulfate acid ($1.9-2.0 \text{ L m}^{-3}$) as well as a neutralizer produced by «ChemiLine» ($13-14 \text{ L m}^{-3}$) can be effectively used to reduce suspension pH from 13.6 to 7.5. Experimental findings proved that the best results of phase separation of waste oil-containing detergent solutions were achieved when applying cationic high-molecular flocculant «Praestol-658-BC-S» produced by Ashland Company. The flocculant consumption which ensures a high degree of the aqueous phase clarification is $60-70 \text{ mg L}^{-1}$. It was stated that the best regime of ultraflocculation treatment lasts 5 seconds when the shear rate of medium within the flocculator reaches 2000 s^{-1} .

Keywords: separation; oil-containing cleaning solutions; ultraflocculation; microflotation; wastewater treatment.

REFERENCES

1. Takeno K., Yamaoka Y., Sasaki K. Treatment of oil-containing sewage wastewater using immobilized photosynthetic bacteria. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2005, vol. 21, pp. 1385-1391.
2. Rulyov N.N., Maes A., Korolyov V.J. Optimization of hydrodynamic treatment regime in the processes of sorption-flocculation water purification from organic contaminants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, vol. 175, pp. 371-381.
3. Rubio J., Carissimi E., Rosa J.J. Flotation in water and wastewater treatment and reuse: recent trends in Brazil. *International Journal of Environment and Pollution*, 2007, vol. 30, no. 2, pp. 193-207.
4. Rulyov N.N. Application of ultra-flocculation and turbulent micro-flotation to the removal of fine contaminants from water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, vol. 151, pp. 283-291.
5. Rulyov N.N. Hydrodynamic destruction of waste emulsions in the process of their separation through ultra-flocculation and micro-flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, vol. 152, pp. 11-15.
6. Maes A., Vreysen S., Rulyov N.N. Effect of various parameters on the ultraflocculation of fine sorbent particles, used in the wastewater purification from organic contaminants. *Water Research*, 2003, vol. 37, pp. 2090-2096.
7. Rulyov N.N., Dontsova T.A., Korolyov V.Ja. Ultra-flocculation of diluted fine disperse suspensions. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2005, vol. 26, pp. 203-217.
8. Concha F., Rulyov N.N., Laskowski J.S. Settling velocities of particulate systems 18: solid flux density determination by ultra-flocculation. *International Journal of Mineral Processing*, 2012, vol. 104-105, pp. 53-57.
9. Rulyov N.N., Laskowski J.S., Concha F. The use of ultra-flocculation in optimization of the experimental flocculation procedures. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2011, vol. 47, pp. 5-16.
10. Rulyov N.N., *Physicochemical micro-hydrodynamics of ultradisperse systems*. In: Nanoscience: colloidal and interfacial aspects. CRC Press, 2010, pp. 969-995.