

## ПРОБЛЕМИ ПОПЕРЕДНЬОГО ЛОКАЛЬНОГО ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВИРОБНИЦТВА ОЛІЇ ТА ЇХ ЕФЕКТИВНЕ ВИРІШЕННЯ

Лариса Саблій<sup>1</sup>, Вероніка Жукова<sup>2</sup>, Людмила Єпішова<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup>Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ, пр. Перемоги, 36, корпус 4

<sup>3</sup>КП «Харківводоканал». Харків, вул. Шевченка, 2

<sup>1</sup>докт. техн. наук, професор, larisasablyi@ukr.net, ORCID: 0000-0003-4217-3535

<sup>2</sup>канд. техн. наук, доцент, verolis86@gmail.com, ORCID: 0000-0002-8296-7519

<sup>3</sup>ludmila\_yepishova@yahoo.com, ORCID: 0000-0002-3368-9719

DOI:10.32347/2524-0021.2021.35.48-55

**Анотація.** Представлено технологію локального очищення стічних вод виробництва олії, яка ґрунтується на послідовному використанні фізико-хімічних методів очищення та дозволяє видалити із стічних вод органічні речовини, завислі речовини до вимог нормативних документів та відвести очищені стічні води в міську систему водовідведення. Стічні води, які утворюються при переробці соапстоків, за показниками забруднюючих речовин перевищують нормативи, які встановлені для стічних вод при скиданні в міські системи водовідведення. Тому, перед відведенням на міські очисні споруди їх потрібно локально очищати з використанням фізико-хімічних і біологічних методів. За фазово-дисперсним станом такі стічні води являють собою стійку емульсію. Присутність в них фосфоліпідів, які є стабілізаторами емульсій, призводить до ускладнення фазового розділення компонентів стічної води. Крім того, стічні води містять завислі частинки, колоїдні й розчинені речовини органічного та неорганічного характеру. Встановлено, що найвищі значення ефекту видалення органічних речовин за показником ХСК – 78 % при початковому ХСК - 40000 мг/дм<sup>3</sup>, ефекту зниження концентрації завислих речовин – 72,5 % при початковій 6300 мг/дм<sup>3</sup> були одержані в процесі коагуляції з використанням Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> і наступної флоатації з подачею повітря через пористі матеріали. Запропоновано технологічну схему локального очищення виробничих стічних вод, яка включає такі основні процеси: усереднення, аерація, підлужування, коагуляція, флоатація, окиснення, фільтрування, адсорбція. Експериментальні дослідження показали ефективність очищення соапстоків виробництва олії при використанні запропонованої технології з доведенням показників якості очищеної стічної води до діючих санітарних вимог, що дозволило рекомендувати технологію очищення соапстоків до успішного використання на промислових підприємствах олійної галузі.

**Ключові слова:** стічні води; виробництво олії; соапстоки; флоатація.

### ВСТУП

Стічні води підприємств по переробці соапстоків олійних виробництв містять високі концентрації органічних забруднюючих речовин – продуктів виробництва рафінованої олії: жири і жирні кислоти та їх солі (водні розчини мила), гліцерин, фосфогліцериди, нейтральний

жир, фосфатиди, білки, вуглеводи, забарвлюючі речовини (каротин, каротиноїди, хлорофіл та ін.), речовини, які не обмилюються, та воскоподібні, а також неорганічні речовини – сульфат і хлорид натрію, нерозчинні частинки та ін. Соапстік має складний і непостійний склад, який залежить від природи і влас-

тивостей його компонентів, кількості у ньому супутніх жирам речовин та ін.

Стічні води, які утворюються при переробці соапстоків, характеризуються високим вмістом органічних речовин за показником ХСК – до 40000 мг/дм<sup>3</sup>, завислих речовин – до 6300 мг/дм<sup>3</sup>, низьким значенням показника рН – 2. За фазово-дисперсним станом такі стічні води являють собою стійку емульсію. Присутність в стічній воді фосфоліпідів, які є стабілізаторами емульсій, призводить до ускладнення фазового розділення компонентів стічної води. Крім того, стічні води містять завислі частинки, колоїдні й розчинені речовини органічного та неорганічного характеру. Мила, які містяться в стічних водах, володіють високою стабілізаційною та абсорбційною здатністю, завдяки якій абсорбують значну частину домішок: фосфатидів, білків, слизу, забарвлених речовин та ін. [1,2]. Стічна вода має темно-коричневе забарвлення із відтінками від коричнево-червоного до коричнево-бурого. Забарвлені речовини можна розділити на три групи: речовини, які знаходяться в жировмісних клітинах і переходять в олію в незміненому вигляді; речовини, які змінюють склад і забарвлення в процесі виробництва олії; речовини, які утворюються в процесі виробництва олії при нагріванні.

Стічні води, які утворюються при переробці соапстоків, за показниками забруднюючих речовин перевищують нормативи, які встановлені для стічних вод при скиданні в міські системи водовідведення, тому, згідно вимог розділу III “Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення та Порядку визначення розміру плати, що справляється за понаднормативні скиди стічних вод до систем централізованого водовідведення”, затверджених наказом Міністерства регіонального розвитку будівництва та житлово-комунального господарства України від 01.12.2017 №316 (далі Правила), такі стічні води потрібно очищати перед відведенням на

міські очисні споруди на локальних очисних спорудах з використанням фізико-хімічних і біологічних методів.

В Україні є підприємства, які розпочали роботи, що спрямовані на вирішення проблеми локального очищення стічних вод, які утворюються при переробці соапстоків, але в наш час однією з актуальних проблем залишається присутність різноманітних забруднюючих речовин, які переходять в стічні води в процесі переробки олії або соапстоків.

Порушення вимог “Правил” підприємствами, що займаються виробництвом олії та переробкою соапстоків, внаслідок скидання стічних вод у міську каналізацію без локальної очистки призводить до ускладнення експлуатації системи водовідведення міста, зниження ефективності очищення стічних вод на міських очисних спорудах міст України та збільшення вартості очищення стічних вод.

У роботі [3] досліджували процеси очищення стічних вод від переробки соапстоків від жирів, мила та завислих речовин. Отримані результати показали, що найбільш ефективною технологією очищення таких стічних вод виявилась флоатація в поєднанні з відстоюванням. При використанні таких методів було одержано зниження вмісту жирів у стічних водах в 10 і більше разів, мила – в 4-5 разів.

У дослідженнях [4] порівнювали за ефективністю видалення органічних речовин за показником ХСК, а також завислих речовин із стічних вод від переробки соапстоків методи коагуляції з наступною седиментацією та коагуляції з наступною флоатацією, які можуть забезпечити доведення показників якості очищених стічних вод до нормативів при скиданні в міську систему каналізації. Флоатаційне очищення показало вищу ефективність видалення органічних забруднюючих речовин із стічних вод, завдяки ефективній адсорбції мила та жирів на поверхнях суспендованих твердих частинок гідроксидів металів, утво-

рених при коагуляції, і їх наступній флоатації на поверхню рідини та утворення флоатаційного шламу.

Для очищення стічних вод від переробки соапстоків від органічних забруднюючих речовин після попереднього очищення фізико-хімічними методами можна застосувати аеробний біологічний процес. В роботі [5] розглянуто технологію очищення таких стічних вод з використанням коагуляції з додаванням коагулянту  $Al_2(SO_4)_3$  та наступної флоатації, після чого стічну воду подавали на біологічне очищення в аеротенк. При початковому значенні ХСК -  $1800 \text{ мг/дм}^3$  досягалась ефективність видалення органічних речовин на 98% і забезпечувалась якість очищених стічних вод, допустима для скиду у природну водойму.

У роботі [6] вивчали ефективність процесу коагуляції з використанням хлориду заліза  $FeCl_3$  як коагулянту для очищення стічних вод від переробки соапстоків з початковим значенням показника ХСК =  $220000 \text{ мг/дм}^3$  та високою каламутністю. Оптимальні умови, що забезпечують ефективну коагуляцію, були досягнуті шляхом варіювання дози коагулянту і рН водного розчину. Результати показали, що для діапазону рН = 2...13 встановлено, що оптимальне значення рН, яке забезпечує найкращі показники очищення стічної води за показником ХСК, дорівнює 8,5. Встановлено, що ефект очищення за ХСК становить 80 % при дозі коагулянту  $FeCl_3$   $800 \text{ мг/дм}^3$ . Показано, що метод коагуляції ефективний для попереднього очищення стічних вод від переробки соапстоків і його необхідно використовувати для локального очищення таких стічних вод перед подальшим біологічним очищенням.

Для очищення стічних вод від переробки соапстоків розглянуто використання сорбційних методів [7]. Відомо, що кінетика сорбції жирних кислот залежить від температури: з підвищенням її знижується їх в'язкість і поверхневий натяг, зростає сорбційна актив-

ність адсорбенту, який використовується для очищення. Вибираючи сорбційні методи, потрібно враховувати, що при підвищенні температури вище  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  значно збільшується перекисне число жирних кислот, а при зниженні температури нижче  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  утворюється маса, яка важко піддається сорбційному очищенню [5].

Для локального очищення стічних вод від переробки соапстоків застосовують також мембранні методи. Оскільки жирові речовини майже не володіють осмотичним тиском, їх успішно виділяють із водного розчину ультрафільтрацією під тиском до 6 атм, а низькомолекулярні жирні кислоти та інші супутні речовини з незначним осмотичним тиском – нанофільтрацією. При великих осмотичних тисках застосовують зворотний осмос [2]. Використання ультрафільтрації в технології очищення стічних вод від переробки соапстоків двоступеневою реагентною напірною флоатацією та фільтруванням на гравійних фільтрах [6] дозволило відмовитися від використання коагулянту, другого ступеня флоатації і фільтрування. Значення ХСК після першого ступеня флоатації становило  $1000 \text{ мг/дм}^3$ , а після ультрафільтрації –  $250 \text{ мг/дм}^3$  за початкового ХСК в неочищеній стічній воді – менше  $5000 \text{ мг/дм}^3$ .

Використання ультрафільтрації дозволяє вилучати цінні компоненти зі стічних вод, а також очищену воду замість свіжої. Недоліками мембранних методів є висока вартість, необхідність регенерації мембран, попереднього видалення речовин, що зумовлюють мутність води – завислих і колоїдних речовин, і призводять до засмічування мембран. Тому, мембранні методи є складними і високовартісними при використанні їх на практиці.

## МЕТА І МЕТОДИ

Метою роботи було встановлення послідовності процесів попереднього фізико-хімічного очищення соапстоків та їх ефективності для одержання якості очи-

щеної води у відповідності до норм скиду в міську каналізацію.

Дослідження фізико-хімічних процесів очищення стічних вод, проби яких були відібрані на підприємстві з переробки соапстоків, були проведені науковцями кафедри екобіотехнології та біоенергетики КПІ ім. Ігоря Сікорського на базі лабораторії кафедри.

Хімічні аналізи проб стічних вод показали низьку величину показника  $pH = 2$ , значний вміст у виробничих стічних водах забруднюючих речовин: завислих речовин  $6300 \text{ мг/дм}^3$ ; органічних речовин за ХСК  $40000 \text{ мг/дм}^3$ , що перевищують нормативні показники при скиді в міську систему каналізації, які становлять: за завислими речовинами  $300 \text{ мг/дм}^3$ , за ХСК  $750 \text{ мг/дм}^3$ . Отже, для зменшення у виробничих стічних водах підприємства концентрації завислих та органічних речовин, забезпечення їх концентрації у відповідності до встановлених нормативів, коригування  $pH$  до  $6,5 \dots 9$ , потрібно застосувати локальне очищення стічних вод.

ХСК визначали біхроматним методом (згідно КНД 211.1.4.021-95. «Методика визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в поверхневих і стічних водах»). Концентрацію завислих речовин визначали гравіметричним методом.

Для встановлення оптимальної дози коагулянту, реагенту-осаджувача та окисника та оптимальної величини  $pH$  процесів дослідження проводили на пробах стічних вод, відібраних на діючому підприємстві по переробці соапстоків. Проби перед дослідженням підігрівали до  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  (температури, з якою стічна вода відводиться від технологічного процесу).

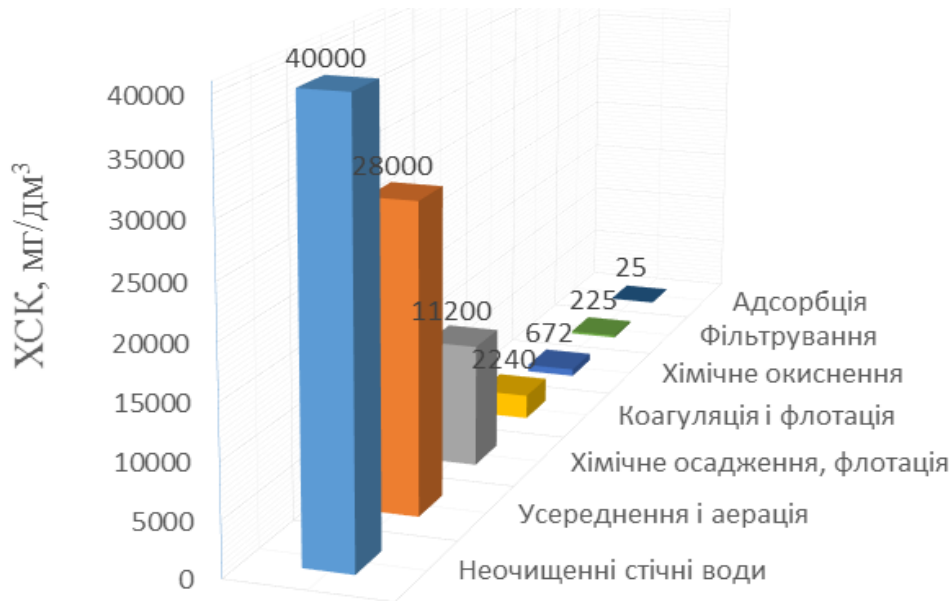
Проби стічної води відбирали на початку і наприкінці кожного процесу очищення. В пробах визначали показники завислих речовин і ХСК. Зниження ХСК в кожному процесі фізико-хімічного очищення наведено на рис. 1, а

зниження концентрації завислих речовин – на рис. 2.

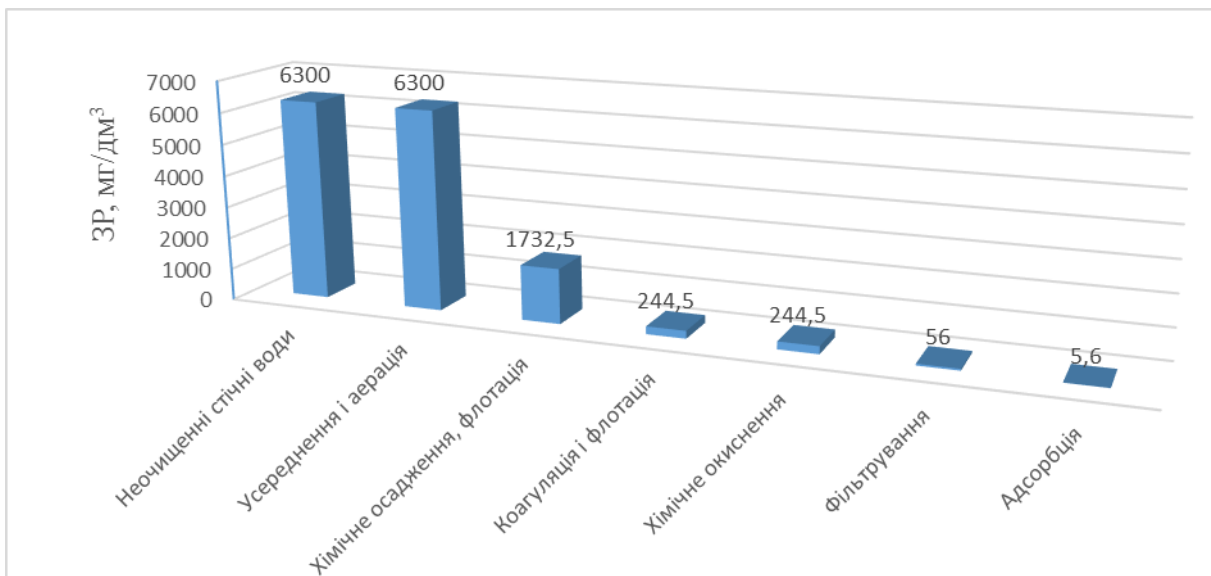
Були досліджені в експериментальних умовах послідовно наступні процеси обробки соапстоку: аерація за допомогою акваріумного компресора й аератора протягом однієї доби; хімічне осадження з використанням карбонату кальцію (реагент-осаджувач) дозами  $1,0 \dots 3,0 \text{ г/дм}^3$  (оптимальна доза  $1,9 \text{ г/дм}^3$ ), оптимальне  $pH$   $5,5$ , тривалість реакції  $10-15 \text{ хв.}$  і наступна флоатація з подачею повітря через дрібнопористі аератори тривалістю  $60-90 \text{ хв.}$  (оптимальна  $75 \text{ хв.}$ ); коагуляція з використанням сульфату алюмінію дозою  $0,5 \dots 2,5 \text{ мг/дм}^3$  (оптимальна доза  $1,1 \text{ г/дм}^3$ ) і наступна флоатація скоагульованих домішок протягом  $60 \dots 90 \text{ хв.}$  (оптимальна  $75 \text{ хв.}$ ) з подачею повітря через дрібнопористі аератори. У процесах флоатації проводили відбір з флотаторів очищеної води і відокремлення утвореного флоатаційного шламу. Наступний процес – окиснення органічних забруднень, які залишились у очищеній воді після флоатації, пероксидом водню дозами  $1,0 \dots 3,0 \text{ г/дм}^3$  (оптимальна  $1,7 \text{ г/дм}^3$ ),  $pH$   $5$ , тривалість  $1,8 \dots 2 \text{ год.}$  при перемішуванні. І наприкінці очищення стічних вод було використано послідовне їх фільтрування через піщаний та адсорбційний (з дрібнозернистим активованим вугіллям) фільтри.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ПОЯСНЕННЯ

Результати визначення ефективності очищення соапстоку в окремих послідовних фізико-хімічних процесах, наведені на рис. 1, 2, отримані в оптимальних умовах проведення процесів. Встановлено, що найвищі значення ефекту зниження показника ХСК  $78 \%$  при початковому ХСК  $40000 \text{ мг/дм}^3$ , ефекту зниження концентрації завислих речовин  $72,5 \%$  при початковій  $6300 \text{ мг/дм}^3$  були одержані в процесі коагуляції з використанням  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  і наступної флоатації.



**Рис. 1.** Зниження показника ХСК соапстоку при очищенні в послідовних фізико-хімічних процесах за запропонованою технологією  
**Fig. 1.** Reduction of the COD of the soapstock during treatment in successive physicochemical processes by the proposed technology



**Рис. 2.** Зниження показника завислих речовин в соапстоках при очищенні в послідовних фізико-хімічних процесах за запропонованою технологією  
**Fig. 2.** Reducing the rate of suspended solids in soapstocks during treatment in successive physicochemical processes by the proposed technology

Високі ефекти за ХСК – 89 % і завислими речовинами – 88 % спостерігали на стадії адсорбції соапстоку.

Після всіх стадій послідовного фізико-хімічного очищення отримана очищена вода характеризується показ-

никами забруднень, які допустимі до відведення на міські очисні споруди з аеротенками.

Використання інших процесів очищення за технологічною схемою, яка досліджувалась, дозволило знизити ХСК

на 31 % при аерації, на 60 % при хімічному осадженні з  $\text{CaCO}_3$  і наступній флоатації, на 70,5 % при окисненні пероксидом водню, на 66,5 % при фільтруванні на кварцових фільтрах.

На підставі отриманих результатів досліджень була запропонована технологія попереднього локального очищення соапстоків, використання якої дозволить забезпечити очищення виробничих стічних вод від забруднюючих речовин до нормативних вимог при скиданні у систему водовідведення міста. Технологія передбачає використання фізико-хімічних методів для локального очищення виробничих стічних вод у такій послідовності:

- 1) усереднення стічних вод з використанням аерування;
- 2) обробка реагентом-осаджувачем – карбонатом кальцію;
- 3) флоатація з подачею повітря через пористі матеріали, відокремлення пінного шламу й осаду;
- 4) обробка коагулянтном – сульфатом алюмінію;
- 5) флоатація з подачею повітря через пористі матеріали, відокремлення пінного шламу й осаду;
- 6) окиснення пероксидом водню;
- 7) фільтрування на кварцових фільтрах;
- 8) адсорбція на вугільних фільтрах.

Очищена стічна вода може бути відведена у міську каналізаційну мережу без порушення роботи мережі та міських очисних споруд, адже показники якості очищеної стічної води відповідають діючим вимогам. Утворені при очищенні стічних вод флоатаційні шлами й осади

рекомендується зневоднювати на фільтр-пресі та вивозити.

## ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ

Враховуючи складний характер забруднюючих речовин, які містяться в соапстоках, та високі концентрації органічних речовин, що за показником ХСК становлять до  $40000 \text{ мг/дм}^3$ , високі концентрації завислих речовин – до  $6300 \text{ мг/дм}^3$ , а також низький показник  $\text{pH} = 2$ , при якому спостерігається стабільність стану органічних забруднюючих речовин у стічних водах (відсутність піноутворення, осадоутворення тощо), запропоновано технологічну схему локального очищення виробничих стічних вод, яка включає такі основні процеси: усереднення, аерація, підлужування, коагуляція, флоатація, окиснення, фільтрування, адсорбція. Завдяки процесам підлужування та коагуляції відбувається руйнування стійких емульсійних зв'язків між органічними речовинами та водою, утворення пінного шламу та твердої фази, які спливають або осідають, що дозволяє видалити органічні забруднюючі речовини із стічної води в процесі флоатації. Експериментальні дослідження показали ефективність очищення соапстоків виробництва олії при використанні запропонованої технології з доведенням показників якості очищеної стічної води до діючих санітарних вимог, що дозволило рекомендувати технологію очищення соапстоків до успішного використання на промислових підприємствах олійної галузі.

## ЛІТЕРАТУРА

1. **Вторичные** продукты масложирового производства / О. К. Адилов, С. В. Джиянбаев, Ш. Э. Каршибаев // Молодой ученый. 2015, 2 (82). С. 118-121.
2. **Chinenye O., Chukwunonso O., Ude C., Okechukwu O., Achugbu O.** Performance of Natural Coagulants in the Treatment of Vegetable Oil Industrial Effluent. Asian Journal

of Advanced Research and Reports, 2020, 12(1). С.12-21. doi: 10.9734/ajarr/2020/v12i130278.

3. **Мачигин В. С., Щербакова Л. Н., Яковлев В. И.** Инновационные мембранные технологии очистки мыло- и жиродержащих сточных вод. Водоочистка. 2010, 8. С.57–59.
4. **Ксенофонов Б. С., Козодаев А.С., Таранов Р. А., Иванов М. В., Петрова Е. В., Виноградов М. С., Воропаева А. А.** Доочистка жиродержащих сточных вод

мыловаренных производств флотацией. Экология и промышленность России. 2014, 10. С.4-7. doi: 10.18412/1816-0395-2014-10-4-7

5. **Мальований М., Дячок В., Сахневич Я.** Аналіз перспектив очищення стоків харчових виробництв. Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. 2008, 5. С. 72–75

6. **Mamdouh S., Medhat E.** Treatment of industrial wastewater from soap noodles factory by flocculation and flotation. A Case Study, 2020. P. 14-25.

7. **Chatoui M., Lahsaini, S., Souabi S., Bahlaoui M., Jada A.** Removal of Wastewater Soaps by Coagulation Flocculation Process. *Journal of Colloid Science and Biotechnology*. 2016, 5(2). P. 212-217. doi: 10.1166/jcsb.2016.1148.

8. **Domingues E., Fernandes E., Gomes J., Castro-Silva S., Martins R.** Olive oil extraction industry wastewater treatment by coagulation and Fenton's process. *Journal of Water Process Engineering*. 2021, 39. P. 101818. doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101818.

#### REFERENCES

1. **Adilov, O. K., Dzhiyanbaev, S. V., & Karshibaev, Sh. E. (2015).** Secondary products of fat and oil production. *Young scientist*, 2(82), 118-121. [in Russian]
2. **Chinenye, O., Chukwunonso, O., Ude, C., Okechukwu, O. & Achugbu O. (2020).** Performance of Natural Coagulants in the Treatment of Vegetable Oil Industrial Effluent. *Asian Journal of Advanced Research and Reports*, 12(1). doi: 10.9734/ajarr/2020/v12i130278.
3. **Machigin, V. S., Shcherbakova, L. N. & Yakovlev, V. I. (2010).** Innovative membrane technologies for the treatment of soap and fat-containing wastewater. *Water treatment*, 8 [in Russian]
4. **Ksenofontov, B. S., Kozodaev, A. S., Taranov, R. A., Ivanov, M. V., Petrova, E. V., Vinogradov, M. S. & Voropaeva, A. A. (2014).** Post-treatment of fat-containing wastewater from soap production by flotation. *Ecology and industry of Russia*, 10. doi:10.18412/1816-0395-2014-10-4 7
5. **Malyovaniy, M., Dyachok, V., Sakhnevich, J. (2008).** Analysis of the prospects for the purification of drains of grub wines. *Ecology of food and safety*, 5 [in Russian]
6. **Mamdouh, S., Medhat, E. (2020)** Treatment of industrial wastewater from soap noodles factory by flocculation and flotation *A Case Study*, 14-25.
7. **Chatoui, M., Lahsaini, S., Souabi, S., Bahlaoui, M. & Jada, A. (2016).** Removal of Wastewater Soaps by Coagulation Flocculation Process. *Journal of Colloid Science and Biotechnology*, 5(2). doi: 10.1166/jcsb.2016.1148.
8. **Domingues, E., Fernandes, E., Gomes, J., Castro-Silva, S. & Martins, R. (2021).** Olive oil extraction industry wastewater treatment by coagulation and Fenton's process. *Journal of Water Process Engineering*, 39. doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101818.

## **Problems of previous local treatment wastewater of oil production and their effective solution**

*Larysa Sabliy, Veronika Zhukova, Lyudmyla Yepishova*

**Abstract.** The technology of local wastewater treatment of oil production is presented. It based on the consistent use of physico-chemical treatment methods and allows to remove organic matter, suspended solids from wastewater to the requirements of regulations and divert treated wastewater into the municipal sewerage system. Wastewater generated during the processing of soapstocks, in terms of pollutants exceeds the standards set for wastewater when discharged into urban drainage systems. Therefore, before removal to municipal treatment facilities, they must be treated locally using physico-chemical and biological methods. In the phase-dispersed state, such wastewater is a stable emulsion. The presence of phospholipids, which are stabilizers of emulsions, complicates the phase separation of wastewater components. In addition, wastewater contains suspended particles, colloidal and dissolved substances of organic and inorganic nature. It was found that the highest values of the effect of removal of organic matter by COD - 78% at the initial COD - 40000 mg / dm<sup>3</sup>, the effect of reducing the concentration of suspended solids - 72.5% at the initial 6300 mg / dm<sup>3</sup> were obtained in the process of coagulation using Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and subsequent flotation with air supply through porous materials. The technological scheme of local treatment of industrial wastewater is proposed. It includes the following main processes: averaging, aeration, alkalization, coagulation, flotation, oxidation, filtration, adsorption. Experimental studies have shown the effectiveness of treatment of soapstocks in oil production using the proposed technology with bringing the quality of treated wastewater to current sanitary requirements, which allowed to recommend the technology of treatment of soapstocks for successful use in industrial enterprises of the oil industry.

**Key words:** wastewater; oil production; soapstock; flotation.

*Стаття надійшла до редакції 6.04.2021*