

УДК 628.16–541.13

СОВРЕМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ И ПОЛУЧЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ

И. Г. Хальченко, Н. Н. Жамская, С. А. Каткова, О. А. Апанасенко, Н. П. Шапкин*,
Е. К. Папынов*



*Ст. преп., проф., доц., Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет
690000 Владивосток, Светланская, 25*

Тел., факс: (4232) 26-66-01

E-mail: khalch@mail.ru

**Проф., вед. инж., ДВГУ, Институт химии и прикладной экологии*

690950 Владивосток, Октябрьская, 27

Тел., факс: (4232) 45-76-09

E-mail: chem@deans.dvgu.ru, ecology@deans.dvgu.ru

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, МОРСКАЯ ВОДА, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ

В представленной работе впервые исследованы возможность и эффективность применения морской воды в качестве коагулянта и использование окисно-рутениевого титанового анода при электроокислении сточных вод. Доказано, что очищенная вода и вторичные выделенные продукты не содержат токсичных веществ.

MODERN TECHNOLOGY FOR CLEANING AND DISINFECTION OF WASTEWATER FOOD PRODUCTION AND PRODUCTION OF SECONDARY PRODUCTS

I. G. Khalchenko, N. N. Zhamskaya, S. A. Katkova, O. A. Apanasenko, N. P. Shapkin*,
E. K. Papynov*

Sen. Lect., Prof., Assoc. Prof., Far-Eastern State University of Fishing

690000 Vladivostok, Svetlanskaya, 25

Tel., fax: (4232) 26-66-01

E-mail: khalch@mail.ru

**Prof., Sen. Eng., Far Eastern State University, Institute of Chemistry and Applied Ecology*

690950 Vladivostok, October, 27

Tel., fax: (4232) 45-76-09

E-mail: chem@deans.dvgu.ru, ecology@deans.dvgu.ru

WASTEWATER TREATMENT, SEAWATER, ELECTROCHEMICAL OXIDATION

In this work the first time investigated the possibility and efficacy of seawater as a coagulant and the use of ruthenium oxide-titanium anode electrooxidation of wastewater. Proved that the purified water and the secondary selection products do not contain toxic substances.

Известна технология очистки бытовых сточных вод, основанная на использовании морской воды, согласно которой для сброса жидких отходов в море применяют устройство, содержащее трубопровод для подачи жидких отходов на наземную станцию, расположенную на берегу моря, и отводную трубу, находящуюся на морском дне для закачки морской воды в бассейн, в котором происходит смешивание отходов с морской водой в заданном соотношении (Deguen Michael et al., 1994). Недостатком этого метода являются отсутствие системы обеззараживания и невысокая степень очистки стоков.

Также известен способ обеззараживания сточных вод, включающий коагуляцию белковых продуктов с использованием анодного окисления

с последующим отделением коагулянта (Мгебришвили и др., 1997). Для повышения степени очистки процесс осуществляют в две стадии. Способ касается сточных вод картофелекрахмальных производств. Однако этот способ не удовлетворяет требованиям очистки сточных вод рыбоперерабатывающих предприятий. Поскольку химический состав сточных вод от переработки гидробионтов более сложен, известным способом невозможно добиться достаточной очистки от неорганических примесей и липидсодержащих компонентов.

Существует технология очистки сточных вод текстильного завода с использованием электрохимической обработки с железным или алюминиевым электродом с дальнейшей доочисткой по-

лимером (Anne E. Wilcock et al., 1996). Но эта технология не применялась для очистки вод пищевых предприятий. Также заявленная степень очистки не достаточна и составляет 70–80%.

Наиболее близким по технической сущности является способ обеззараживания сточных вод рыбных производств путём обработки сточных вод в электрофлотаторе с угольно-железными электродами, с использованием в качестве коагулянта хлорида натрия и последующей доочисткой с помощью активированной формы цеолита (Шапкин, Жамская, 1998). Однако известный способ требует большого количества коагулянта, и процент очистки по ХПК после электроокисления недостаточно высок и составляет не более 70%.

Задачами данного исследования является изучение зависимости степени электрохимического окисления, обеззараживания и фильтрации сточных вод рыбообрабатывающих предприятий от времени в присутствии морской воды. Поставленные задачи решаются путём обработки сточных вод в статическом электрофлотаторе с окисно-рутениевым титановым анодом (ОРТА) при добавлении морской воды определённой концентрации в качестве коагулянта.

Известно, что морская вода является эффективным осадителем большого числа коллоидных и растворённых органических загрязнителей за счёт высокого содержания солей магния и кальция, которые легко снимают заряд коллоидных частиц и дают малорастворимые соединения с большим числом загрязняющих веществ (анионов органических и неорганических кислот). Кроме того, высокое содержание хлоридов в морской воде позволяет при определённом потенциале получать с достаточной концентрацией гипохлорит-ион, являющийся эффективным окислителем органических и неорганических загрязнителей.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

В работе использовался комплекс методов физико-химического анализа (электрохимические, спектральные) и химические методы (ХПК и бихроматная окисляемость (Лурье, 1984). Нами были исследованы процессы:

а) осаждения морской водой (солёность 3,5%, показатель кислотности рН варьируется в пределах от 7,5 до 8,4);

б) очистки и обеззараживания сточных вод пищевых предприятий электрохимическим окислением и электрофлотацией с использованием ОРТА в присутствии морской воды.

В лабораторной установке применялся статический электрофлотатор с горизонтальными электродами. Рабочий объём электрофлотационной камеры — 0,003 м³. Площадь сетки катода, выполненной из стальной проволоки диаметром 0,8 мм, составляет 231 см², площадь титанового анода, покрытого ОРТА — 220 см². Для сравнения результатов применялся угольный анод. Расстояние между электродами 5–10 см. Процесс проводился при напряжённости на электродах 12В, плотности тока 50–100А/м² и времени прохождения тока 30–90 мин. ОРТА является промышленно выпускаемым электродом (Якименко, 1987). Объектом исследований являлись модельные сточные воды производства фарша минтая и реальные сточные воды рыбоперерабатывающего предприятия. Контроль степени очистки СВ проводили путем измерения значений ХПК (химическое потребление кислорода).

Нами было исследовано влияние времени и концентрации морской воды на процесс коагуляции и электроокисления СВ. Для определения оптимальных условий очистки сравнивались величины ХПК на разных стадиях процесса, с разной концентрацией морской воды и с анодами, выполненными из разных материалов (ОРТА и угольный).

На первом этапе изучался процесс коагуляции морской водой реальных СВ рыбоперерабатывающего предприятия. Были определены оптимальные условия коагуляции (концентрация морской воды и время коагуляции).

На втором этапе была исследована очистка промывных вод фарша минтая с добавлением морской воды (концентрация 35%) в качестве коагулянта и анодом для электроокисления — ОРТА.

На третьем этапе реальные СВ рыбоперерабатывающего предприятия подвергали коагуляции морской водой (концентрация 35%), а затем электроокислению в течение 90 минут с ОРТА.

На заключительном этапе ОРТА был заменен на угольный анод для сравнения полученных для ОРТА результатов. Очищенная вода, пена и осадок исследовались на присутствие токсичных хлорорганических соединений методами хромато-массспектрометрии и ИК — спектроскопии.

Хроматографию экстрактов проводили на газовом хромато-масс-спектрометре с селективным детектором HP6890GC/HP5973N (Helwett-Packard). Объем вводимой пробы 1млк с делением потока 1:20, газ-носитель — гелий, поток 0,7 мл/мин. Режим полного сканирования в диа-

пазоне частот от 50 до 410, температура инжектора — 280 °С, температура детектора — 280 °С, по 20 °С/мин. Энергия ионизации — 70 эВ. ИК-спектры записывали на ИК-Фурье Спектрометре Perkin-Elmer Spectrum BX.

Работа выполнена по гранту № 455 Учёного Совета Дальрыбвтуза от 15.01.2010.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты изучения условий коагуляции морской водой реальных СВ рыбоперерабатывающего предприятия представлены графически (рис. 1, 2).

Было установлено, что максимальная степень очистки достигается при условии содержания в электрофлотаторе раствора с 35% морской воды и времени проведения электрофлотации 90 минут. При более высоких параметрах степень очистки не увеличивается. Поэтому дальнейшие исследования проводили при этих выбранных условиях.

Результаты исследования очистки промывных вод фарша минтая представлены графическим изменением ХПК (рис. 3, табл. 1). Были измерены значения ХПК исходного раствора (табл. 1, рис. 3), раствора с добавлением морской воды (табл. 2, рис. 3), раствора после коагуляции морской водой в течение 30 минут (табл. 3, рис. 3) и после проведения электроокисления в течение 30 (табл. 4, рис. 3), 60 (табл. 5, рис. 3) и 90 минут (табл. 6, рис. 3) с ОРТА.

Можно сделать вывод, что процент очистки по ХПК увеличивается и достигает оптимальных результатов при времени электроокисления 90 минут и добавлении 35% коагулянта. Процент очистки (% ХПК) составил 96%.

Результаты очистки реальных сточных вод рыбоперерабатывающего предприятия с концентрацией морской воды 35% и ОРТА представлены графически на рис. 4 и в таблице 2. Процент очистки (% ХПК) составил 92%.

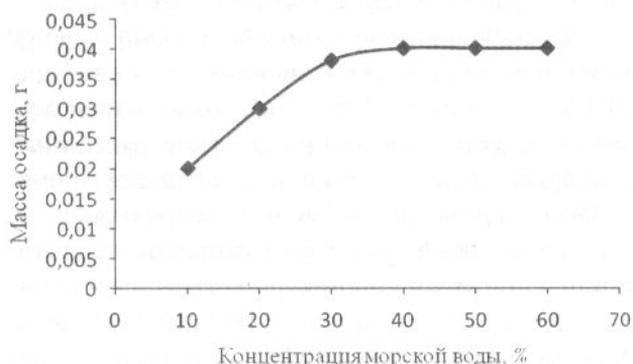


Рис. 1. Зависимость массы осадка от концентрации морской воды

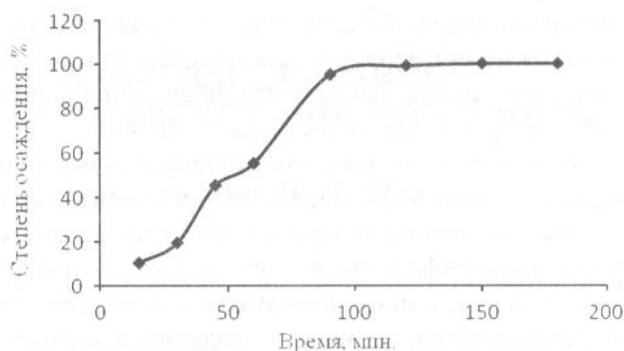


Рис. 2. Зависимость степени осаднения от времени проведения коагуляции

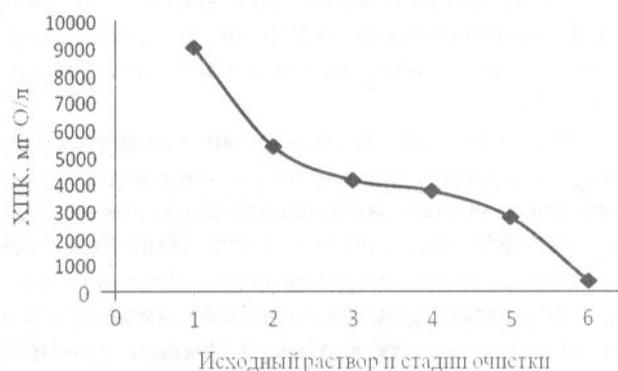


Рис. 3. Значение ХПК исходного раствора и изменение ХПК на разных стадиях очистки промывных вод фарша минтая с добавлением морской воды (35%) и электродом для электрофлотации — ОРТА

Таблица 1. Степень очистки промывных вод фарша минтая с ОРТА

№	Стадия очистки	ХПК, мг О/л	Степень очистки, %
1	Исходный раствор	9016	—
2	Исходный раствор с морской водой	5376	40
3	Коагуляция морской водой 30 минут	4900	46
4	Электроокисление 30 минут	3724	59
5	Электроокисление 60 минут	2744	70
6	Электроокисление 90 минут	392	96

Таблица 2. Степень очистки реальных сточных вод рыбоперерабатывающего предприятия с ОРТА

№	Стадия очистки	ХПК, мг О/л	Степень очистки, %
1	Исходный раствор	2352	—
2	Исходный раствор с морской водой	1568	33
3	Коагуляция морской водой 30 минут	1176	50
4	Электроокисление 60 минут	686	71
5	Электроокисление 90 минут	196	92

Результаты очистки промывных вод фарша минтая с концентрацией морской воды 35% и угольным анодом представлены графически на рис. 5 и в таблице 3. Процент очистки (% ХПК) составил 65%.

Результаты очистки реальных сточных вод с концентрацией морской воды 35% и угольным анодом представлены графически на рис. 6 и в

Таблица 3. Степень очистки промывных вод фарша минтая с угольным анодом

№	Стадия очистки	ХПК, мг О/л	Степень очистки, %
1	Исходный раствор	11 368	—
2	Исходный раствор с морской водой	10 825	5
3	Коагуляция морской водой 30 минут	8232	28
4	Электроокисление 30 минут	6578	42
5	Электроокисление 60 минут	5345	53
6	Электроокисление 90 минут	3920	65

Таблица 4. Степень очистки реальных сточных вод рыбоперерабатывающего предприятия с угольным анодом

№	Стадия очистки	ХПК, мг О/л	Степень очистки, %
1	Исходный раствор	2352	—
2	Исходный раствор с морской водой	1568	33
3	Коагуляция морской водой 30 минут	1265	46
4	Электроокисление 60 минут	1176	50
5	Электроокисление 90 минут	1078	54

Таблица 5. Органолептические показатели сточной воды рыбоперерабатывающего предприятия до и после очистки

Органолептический показатель	Исходная вода	Очищенная вода
Цветность	Коричневая	Бесцветная
Запах, интенсивность запаха	Очень сильный гнилостный запах — 5 баллов	Заметный хлорный запах — 3 балла
Мутность и прозрачность	Очень мутная, имеет осадок	Мутность отсутствует
Пенистость, рН	Положительная; 7–8	Отрицательная; 5–6

Таблица 6. Физико-химические свойства гранулированного корма

Удельный вес, г/см ³	Влажность, %	Зольность, %	Скорость набухания, %	Плаваемость, мин.
0,86	7,8–8,3	2,9–3,1	42–43	10–15

таблице 4. Процент очистки (% ХПК) составил 54%.

Проанализировав полученные данные с разными нерастворимыми анодами (ОРТА и угольный), можно сделать вывод о целесообразности очистки и обеззараживания белковосодержащих сточных вод рыбоперерабатывающих предприятий смешением их с морской водой (концентрация 35%) в электрофлотаторе с применением ОРТА-железных электродов в течение 90 минут. В результате ХПК снижается на 92–96%.

При использовании электрохимического метода очистки СВ пищевых производств на установке с угольно-железными электродами в очищаемых водах было достигнуто снижение ХПК

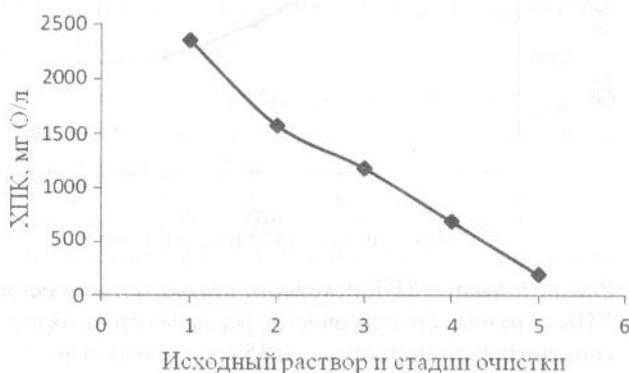


Рис. 4. Значение ХПК исходного раствора и изменение ХПК на разных стадиях очистки реальных сточных вод с концентрацией морской воды 35% и электродом для электрофлотации ОРТА

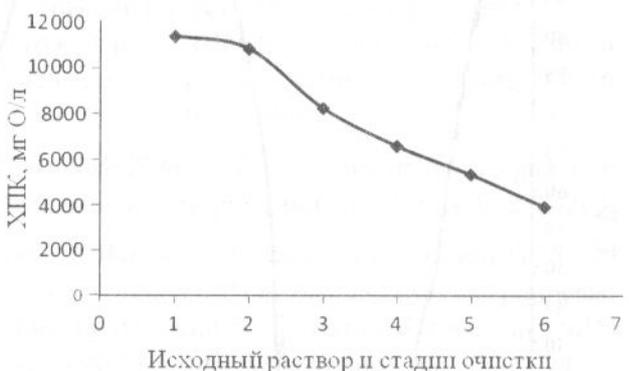


Рис. 5. Значение ХПК исходного раствора и изменение ХПК на разных стадиях очистки промывных вод фарша минтая с концентрацией морской воды 35% и угольным анодом

на 54–65%. Таким образом, использование ОРТА для очистки белковосодержащих сточных вод пищевых предприятий можно считать наиболее эффективным.

В таблице 5 представлены органолептические показатели реальной исходной и очищенной воды (Муравьев, 2004).

После электрохимической обработки сточных вод образуются осадки, содержащие, согласно данным элементного анализа и ИК-спектроскопии, денатурированные белки, соли карбоновых и неорганических кислот.

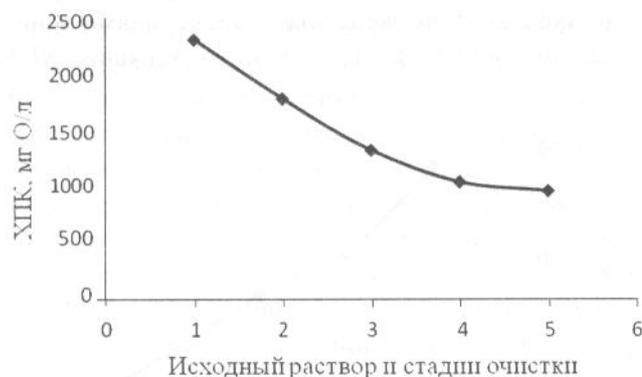


Рис. 6. Значение ХПК исходного раствора и изменение ХПК на разных стадиях очистки реальных сточных вод с концентрацией морской воды 35% и угольным анодом

В ИК-спектре осадка (рис. 7), выделенного после электрохимической обработки сточной и модельной воды, наблюдается несколько характеристичных полос поглощения, а именно полосы: 2924, 2853 cm^{-1} — отвечающие валентным колебаниям связи С–Н, 3400–3200 cm^{-1} — отвечающие валентным колебаниям О–Н, N–Н связей, 1710 cm^{-1} — отвечающие валентным колебаниям связи С=О в карбоксильной группе, 1630–1650 cm^{-1} — валентным колебаниям в С=О в карбонильных соединениях, 1549 cm^{-1} — деформационным колебаниям N–Н, О–Н, 1465, 1403 cm^{-1} — деформационным колебаниям С–Н, 1150 cm^{-1} , 1096 cm^{-1} — валентным колебаниям С–О в эфирных фрагментах.

После промывания осадков дистиллированной водой хлор отсутствует, в то время как до промывания водой содержание хлора колебалось в пределах от 1 до 2%.

После электрохимической обработки реальные и модельные сточные воды были проэкстрагированы гексаном, не содержащим хлорорганических соединений. Хроматографический анализ экстрактов показал отсутствие каких-либо хлорорганических соединений. Таким образом, можно утверждать, что при электрохимическом воздействии на стоки образования хлорорганических соединений не происходит.

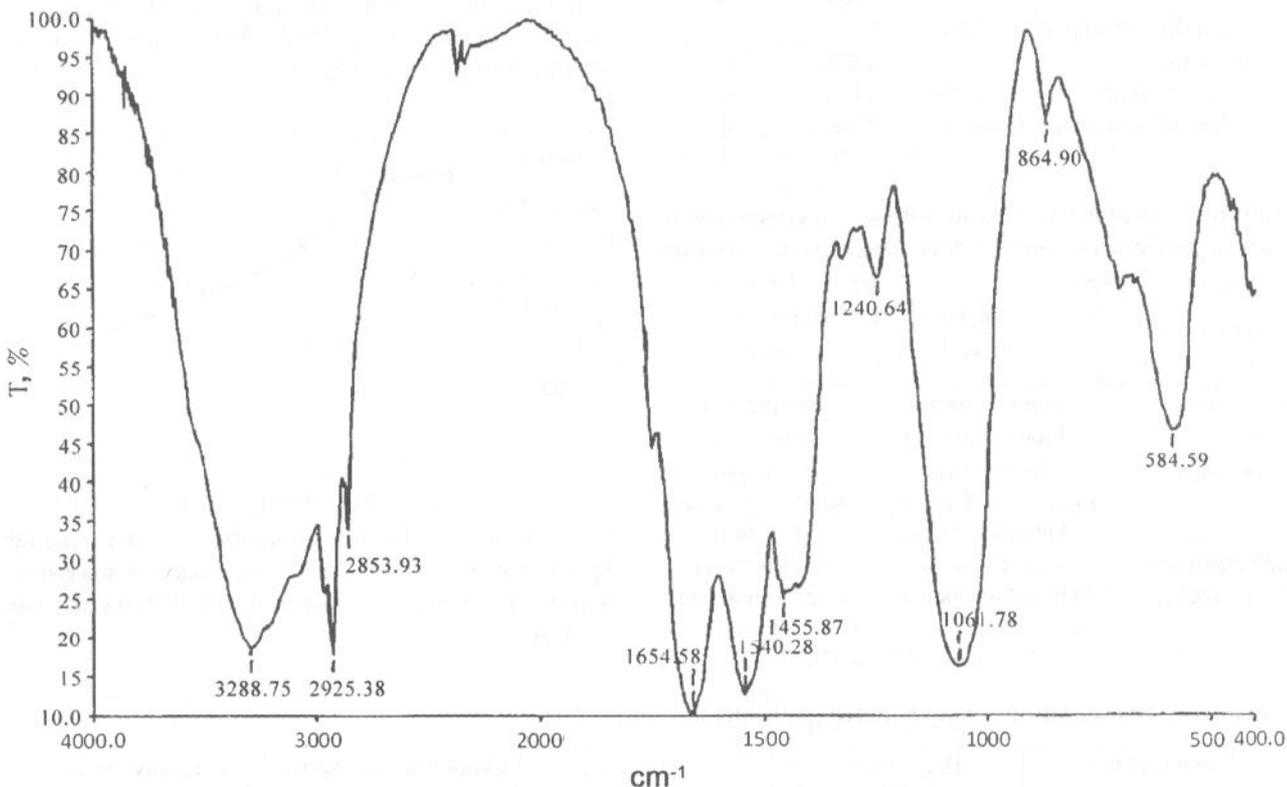


Рис. 7. ИК-спектр осадка, выделенного после электрохимической обработки сточной воды

Вторичный выделенный продукт в виде пены отбрасывали на решетку, а затем сушили методом вымораживания при температуре 7–8 °С (Хеап Сапата Хосс Игорь, 1984). Влажность порошка около 6%, зольность 14–16%, содержание жира не более 3%. Содержание белка определяли методом Кьельдаля, а содержание общего азота — ускоренным методом на анализаторе МТМ-500 фирмы «УАПАСО». Содержание белка в перерасчете на сухое вещество в среднем 12–15%, небелковый азот — 0,7–0,9%. Выход белкового продукта увеличивается на 15% по сравнению с электроокислением на угольном аноде (Шапкин и др., 2000). Анализ аминокислотного состава продукта при гидролизе в бн соляной кислоте свидетельствует о наличии аминокислот, в том числе 9 незаменимых (прибор «Biotronik LC-200»).

Высококачественный белковый продукт (промывные воды фарша минтая), который по пищевой ценности превосходит обычную рыбную муку, может быть реализован в качестве ценной добавки к корму животных и птиц в виде гранулированного корма. Физико-химические свойства гранулированного корма представлены в таблице 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ очистки и обеззараживания сточных вод пищевых и рыбообрабатывающих предприятий (92–96% по ХПК), включающий механическое отделение взвесей, коагуляцию и электрообработку раствора, отличающийся тем, что в качестве коагулянта применяют морскую воду, а электрообработку (электроокисление) осуществляют в электрофлотаторе с анодом на основе оксидов рутения и титана.

С помощью ИК-спектроскопии и хроматома-спектрометрии определены продукты электроокислительной деструкции загрязняющих органических соединений, как в осадке, так и в водной среде. Сделан вывод, что токсичных хлорорганических соединений не образуется.

Выявлены зависимости в процессах седиментации морской водой органических и неорганических загрязняющих веществ сточных вод.

Изучены процессы электрохимического окисления в зависимости от времени, напряжения и

плотности тока, которые позволяют найти оптимальные условия очистки стоков различной природы (время — 90 мин., напряжение — 12 В, плотность тока — 50–100 А/м²).

Использование полученных результатов возможно в уже существующих технологиях очистки бытовых сточных вод малых предприятий, а также очистки стоков рыбообрабатывающих предприятий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лурье Ю.Ю. 1984. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 448 с.
- Мгебришвили Т.В., Цераиди М.Ф., Панков Ю.Н., Хайльшер К., Мордовин А.П., Коваленко В.Г. 1997. Способ очистки сточных вод. Патент РФ 2090516. С. 1.
- Муравьев А.Г. 2004. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. СПб.: Кримас+. 248 с.
- Хеап Сапата Хосс Игорь. 1984. Разработка способа получения белковых изомеров с целью обогащения пищевых продуктов: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 25 с.
- Шапкин Н.П., Жамская Н.Н. 1998. Способ очистки сточных вод. Патент РФ 2134659. С. 1.
- Шапкин Н.П., Жамская Н.Н., Кондриков Н.Б., Боровик А.Г., Шапкина В.Я., Скобун А.С. 2000. Фундаментальные основы технологии очистки сточных вод // Тез. докл. Междунар. экологического конгресса «Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности» (Санкт-Петербург, 14–16 июня 2000). СПб. С. 594.
- Якименко Л.М. 1987. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М.: Химия. С. 236–260.
- Anne E. Wilcock, Michael Brewster, and G. Peck. 1996. Environmental chemistry of dyes and pigments, edited by Abraham Reife, Harold S. Freeman. ISBN 0-471-58927-6. John Wiley & Sons, Inc. PP 61–74.
- Deguen Michael, Vincent Foglia, Guy Facon. 1994. Device for dumping at sea of sewage. The patent of France № 2718124 A1.