

Міністерство освіти і науки України
Національний університет водного господарства та природокористування

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БЕСЕДЮК ВОЛОДИМИР ЮРІЙОВИЧ

УДК 628.31:637.1 (043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ
ОЧИЩЕННЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОЗАВОДІВ З
ОТРИМАННЯМ БІОЛОГІЧНО ЦІННИХ КОМПОНЕНТІВ

19 - Архітектура та будівництво
192 - Будівництво та цивільна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело  Беседюк В.Ю.

Наукові керівники:

Яцков Микола Васильович, к.т.н., старший науковий співробітник

Малецький Захар Васильович, к.т.н., доцент Норвезького університету
природничих наук

Рівне - 2025

АНОТАЦІЯ

Беседюк В.Ю. Очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних компонентів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 192 – Будівництво та цивільна інженерія. - Національний університет водного господарства та природокористування, Рівне, 2025.

У роботі вперше розроблено математичну модель параболоїдного типу для процесу локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів від білків та органічних забруднень із застосуванням послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування, яка дозволяє визначити раціональні параметри процесу очищення.

Удосконалено метод очищення концентрованих стічних вод молокозаводів із застосуванням процесу іонного обміну шляхом створення умов сильноокислювального середовища з наступним послідовним Na^+ -катіонуванням та OH^- -аніонуванням, що забезпечує зниження органічного забруднення з отриманням біологічно цінних компонентів.

Набув подальшого розвитку процес очищення концентрованих стічних вод молокозаводів шляхом інтенсифікації коагуляції органічних домішок за рахунок регулювання кислотно-основних і окисно-відновних властивостей середовища та вмісту іонів-стабілізаторів, що забезпечує порушення агрегативної стійкості білків та вилучення органічного забруднення.

Набув подальшого розвитку процес фізико-хімічного очищення концентрованих стічних вод молокозаводів шляхом сумісного застосування залізовмісного коагулянту (FeCl_3) та пероксиду водню (H_2O_2) у лужному середовищі, що забезпечує високу ефективність коагуляції органічних домішок.

Отримані результати досліджень мають практичну цінність для молокозаводів та молочних підприємств. Зокрема, рекомендоване в роботі часткове повернення молочної сироватки із заданими параметрами в основний технологічний процес виробництва сирів, забезпечить підвищення виходу продукту на 7% та знизить органічне забруднення. Водночас імплементування розробленої комбінованої технологічної схеми очищення концентрованих стічних вод молокозаводів забезпечить вилучення 70% білків фракції α -лактальбуміну, а також 65% білків фракції β -лактоглобуліну та зниження ХСК на 54% (до 16000 мгО₂/л) на локальному циклі очищення, високий ступінь фізико-хімічного очищення до 92% за показником ХСК (з 9200-9600 мгО₂/л після змішувача до 750-1055 мгО₂/л), а також досягнення нормативних значень після біологічного очищення (ХСК $\leq$ 80 мгО₂/л, БСК₅ $\leq$ 15 мгО₂/л) на централізованому циклі доочищення.

У **вступі** наведено обґрунтування вибору теми дослідження та його актуальність, мету та завдання дослідження, об'єкт та предмет дослідження, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Також окреслено особистий внесок здобувача та апробацію матеріалів дисертації, наведено кількість публікацій, а також зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.

У **першому розділі** наведені результати аналізу наукових праць з очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, зокрема щодо порушення агрегативної стійкості білків та їх вилучення. Зокрема наведено: огляд наукових праць з питань характеристики концентрованих стічних вод молокозаводів; огляд наукових праць спрямованих на дослідження систем очищення таких стічних вод, зокрема біологічних, фізико-хімічних та комбінованих. Також у розділі наведено результати теоретичного дослідження щодо агрегативної стійкості білків та її порушення у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, а також результати аналізу процесів вилучення білків у локальних

системах очищення, зокрема і процесу іонного обміну. За результатами проведеного аналізу сформовано мету та завдання дослідження, а також сформульовано висновки до розділу.

У **другому розділі** наведено кожен з етапів експериментальних та розрахункових досліджень, а також для кожного з етапів: методологію проведення досліджень та окремих вимірювань; основні матеріали, зразки та реагенти, що використовувались у ході відповідних експериментів; обладнання, що використовувалось для проведення відповідних експериментів та вимірювань.

У **третьому розділі** наведено результати експериментальних досліджень щодо розробки комбінованої технологічної схеми очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних компонентів. Експериментально встановлено можливість зменшення органічного забруднення у стічних водах за рахунок часткового повернення молочної сироватки в основний технологічний процес виробництва сирів. Наведено результати експериментальних досліджень процесу локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з метою порушення агрегативної стійкості білків та вилучення органічного забруднення, а також досліджень методу очищення концентрованих стічних вод молокозаводів із застосуванням процесу іонного обміну з метою отримання біологічно цінних компонентів. Зокрема наведено: результати підбору іонообмінних смол; результати досліджень за технологією послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування; криві потенціометричного титрування другого порядку для кожного з прогонів; результати змін загального вмісту білка в ході експериментів; зміну вмісту окремих білкових фракцій (α -лактальбумін, β -лактоглобулін) та іонів (кальцій, фосфати). У даному розділі також було складено балансову схему процесу послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування за сильнокисло-окислювального середовища, а також розроблено математичну модель даного процесу локального очищення. Також

наведено результати дослідження щодо централізованого доочищення концентрованих стічних вод молокозаводів, зокрема дослідно-промислові дані фізико-хімічного очищення та дані щодо дослідження роботи існуючих очисних споруд біологічного очищення. Наведені висновки до розділу.

У **четвертому розділі** розроблено рекомендації виробництву щодо впровадження локального циклу очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, а також здійснено його техніко-економічне обґрунтування, зокрема за зведеним економічним ефектом у порівнянні з технологіями ультрафільтрації та UASB-ректору. Наведені висновки до розділу.

За результатами теоретичних та експериментальних досліджень щодо процесів очищення концентрованих стічних вод молокозаводів та розробки комбінованої технологічної схеми очищення сформульовано **загальні висновки** до роботи.

Ключові слова: концентровані стічні води, виробничі стічні води, стічні води, сироватка, очищення стічних вод, локальне очищення, очищення води, молокозаводи, іонний обмін, технологія, технологічна схема, циркулюючі води, математична модель, модель, реагенти, комбіновані реагенти, експеримент, експериментальна установка, флотація, фільтрація, нейтралізація, коагуляція, удосконалений конструктив, біологічне очищення стічних вод.

ABSTRACT

Besediuk V.Y. Treatment of concentrated wastewater from dairy plants with recovery of biologically valuable components. - Qualifying scientific on the rights of a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the speciality 192 - Civil Engineering. - National University of Water and Environmental Engineering, Rivne, 2025.

In this work, for the first time, a parabolic mathematical model has been developed for the local treatment of concentrated wastewater from dairy plants to remove proteins and organic pollution using sequential Na^+ -cationisation and OH^- -anionisation, which allows to determine the rational parameters of the treatment process.

The treatment method of concentrated wastewater from dairy plants using ion exchange has been improved by creating a strongly acidic-oxidising environment followed by sequential Na^+ -cationisation and OH^- -anionisation, which reduces organic pollution and recovers biologically valuable components.

The treatment process of concentrated wastewater from dairy plants was further developed by intensifying the coagulation of organic impurities through the regulation of the acid-base and redox properties of the medium and the content of stabilising ions, which disrupts the aggregate stability of proteins and removes organic pollution.

The physico-chemical treatment process of concentrated wastewater from dairy plants has been further developed through the combined application of iron-containing coagulant (FeCl_3) and hydrogen peroxide (H_2O_2) in an alkaline environment, which ensures high efficiency of coagulation of organic impurities.

The results of the research have practical value for dairy plants and dairy enterprises. Particularly, the partial return of whey with specified parameters to the main technological process of cheese production, as recommended in the work, will increase

product output by 7% and reduce organic pollution. Moreover, implementation of the developed combined technological scheme for the treatment of concentrated wastewater from dairy plants will ensure the extraction of 70% of α -lactalbumin protein fraction, as well as 65% of β -lactoglobulin protein fraction, and a 54% reduction by COD (to 16,000 mgO₂/l) in the local treatment cycle, and a high degree of physico-chemical treatment of up to 92% by COD (from 9200-9600 mgO₂/l after the mixer to 750-1055 mgO₂/l), as well as achieving regulatory values after biological treatment (COD $\leq$ 80 mgO₂/l, BOD₅ $\leq$ 15 mgO₂/l) in a centralised post-treatment cycle.

In the **introduction**, justification for the choice of research topic and its relevance, the objective and tasks of the research, the object and subject of the research, scientific novelty and practical significance of the results obtained are presented. It also outlines the personal contribution of the author and the approbation of the dissertation materials, lists the number of publications, and describes the connection of the work with scientific programmes, plans, topics, and grants.

The **first chapter** presents the results of a theoretical analysis of scientific works on the treatment of concentrated wastewater from dairy plants, in particular regarding the disruption of the aggregate stability of proteins and their removal. Particularly, it provides: an overview of scientific works on the characteristics of concentrated wastewater from dairy plants; an overview of scientific works aimed at studying systems for treating such wastewater, in particular biological, physicochemical, and combined systems. The chapter also presents the results of a theoretical study on the aggregate stability of whey proteins and its disruption in the processes of treating concentrated wastewater from dairy plants, and the results of an analysis of whey protein extraction processes in local treatment systems, including ion exchange. Based on the results of the theoretical analysis, the objective and tasks of the research were formed, and conclusions for the chapter were formulated.

The **second chapter** describes each stage of the experimental and calculation research, as well as the following for each stage: the methodology for conducting

studies and individual measurements; the main materials, samples, and reagents used in the relevant experiments; equipment used to conduct the relevant experiments and measurements.

The **third chapter** presents the results of experimental studies on the development of a combined technological scheme for the treatment of concentrated wastewater from dairy plants with the recovery of biologically valuable components. Experiments have shown that organic pollution in wastewater can be reduced by partially returning whey to the main cheese production process. The results of experimental studies on the local treatment process of concentrated wastewater from dairy plants with the aim of disrupting the aggregate stability of proteins and removing organic pollution, as well as studies on the treatment method of concentrated wastewater from dairy plants using the ion exchange process to recover biologically valuable components, are presented. Particularly, the following are presented: the results of the selection of ion exchange resins; the results of studies using sequential Na^+ -cationisation and OH^- -anionisation technology; second-order potentiometric titration curves for each run; results of changes in total protein content during the experiments; changes in the content of individual protein fractions (α -lactalbumin, β -lactoglobulin) and ions (calcium, phosphates). This chapter also presents a balance diagram of the sequential Na^+ -cationisation and OH^- -anionisation process in a strongly acidic-oxidising medium, as well as a mathematical model of this local treatment process. The results of research on centralized post-treatment of concentrated wastewater from dairy plants are also presented, particularly experimental and industrial data on physico-chemical treatment and data on the study of existing biological treatment plants. Conclusions are provided at the end of the chapter.

In the **fourth chapter**, recommendations are developed for the implementation of a local treatment cycle of concentrated wastewater from dairy plants, and a technical and economic justification is provided, particularly in terms of the combined economic

effect compared to ultrafiltration and UASB reactor technologies. Conclusions are provided at the end of the chapter.

Based on the results of theoretical and experimental research on the treatment processes of concentrated waste water from dairy plants and the development of a combined treatment scheme, **general conclusions** have been formulated for the work.

Keywords: highly concentrated wastewater, industrial wastewater, wastewater, whey, wastewater treatment, local treatment, water purification, water treatment, dairy processing plants, ion exchange, technology, technological scheme, circulating waters, mathematical model, model, reagents, combined reagents, experiment, experimental unit, flotation, filtration, neutralisation, coagulation, improved design, biological wastewater treatment.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у міжнародних виданнях, що входять до наукометричних баз даних:

1. Yatskov M. V., Korchyk N. M., Besediuk V. Y. Design of systems for integrated processing of dairy raw materials in the cheese industry. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2021, 3 (11 (111)), 80–87. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.234818> (0,89/0,3 д.а.; проведення експериментальних досліджень, побудова графіків/діаграм).
2. Besediuk V., Yatskov M., Korchyk N., Kucheroва A., Maletskyi Z. Whey - From waste to a valuable resource. *Journal of Agriculture and Food Research*. Volume 18, 2024, 101280. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2024.101280> (2,23/0,45 д.а.; написання та редагування оригінального тексту, проведення аналізу літератури).

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Друзенко А. А., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Екологічне виробництво молочних продуктів. *Харчова промисловість*. 2014. № 16. С. 73-77. (0,27/ 0,09 д.а.; систематизація за QFD, підготовка графічного матеріалу).
2. Яцков М. В., Корчик Н. М., Кирилюк С. В., Беседюк В. Ю. Дослідження рН та Ен в екологічних технологіях отримання молочно-сироваткових білкових концентратів. *Вісник НУБГП*. 2015. Вип. 4(72). С. 223-233. (0,51/ 0,13 д.а.; проведення експериментальних досліджень, обробка даних).
3. Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Дослідження рН, Ен і буферної ємності молочної сировини у виробництві дитячих молочних продуктів. *Вісник*

НУВГП. 2016. Вип. 4(76). С. 277-285. (0,41/ 0,14 д.а.; обробка даних, побудова діаграм).

4. Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Молочна сироватка як сировина у виробництві продукції фізіологічно-функціонального призначення в системах готельно-ресторанного господарства. *Вісник НУВГП. Серія «Технічні науки»*. 2022. № 4. С. 80-90. <https://doi.org/10.31713/vt420226> (0,61/0,2 д.а.; аналіз літератури).

5. Корчик Н. М., Беседюк В. Ю., Шугайло В. А. Очищення стічних вод готельно-ресторанних комплексів. *Вісник НУВГП. Серія «Технічні науки»*. 2022. Вип. 1(97). С. 13-20. <https://doi.org/10.31713/vt120222> (0,4/ 0,13 д.а.; обробка даних, написання основного тексту).

6. Корчик Н. М., Мисіна О. І., Беседюк В. Ю., Вознюк Р. В. Буферна ємність біологічно-активних продуктів для спеціального фізіологічного призначення. *Вісник НУВГП. Серія «Технічні науки»*. 2024. Вип. 4(108). С. 127-139. (0,55/ 0,14 д.а.; побудова графіків/діаграм).

7. Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю., Малецький З. В. Іонний обмін в процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних відходів. *Вісник НУВГП. Серія «Технічні науки»*. 2025. Вип. 1(109). С. 238-252. (0,79/0,2 д.а.; проведення теоретичних та експериментальних досліджень, обробка даних, побудова діаграм).

Патенти:

1. Спосіб добування білкового концентрату з молочної сировини : пат. UA 123060 U Україна : A23C 19/06. № у 2017 07900 ; заявл. 28.07.2017 ; опубл. 12.02.2018, Бюл. № 3. 3 с. (0,22/0,07 д.а.; проведення експериментальних досліджень, редагування тексту).

Тези наукових доповідей та інші публікації:

1. Беседюк В. Ю. Особливості впливу окисно-відновного потенціалу та водневого показника біологічно-активних рідин на фізіологію організму людини. *Студентський вісник НУВГП*. 2014. Вип. 1(109). С. 114-117. (0,29 д.а.)

2. Коробчук С. В. Наукові керівники: Мисіна О. І., Беседюк В. Ю. Аналіз способів вилучення та фракціонування сироваткових білків. *Студентський вісник НУВГП*. 2025. Вип. 1(24). С. 174-180. (0,66/ 0,22 д.а.; керівництво студентом, рецензування).

3. Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Очищення стічних вод молокозаводів з утилізацією цінних компонентів. *Вісник ВСП «Рівненський технічний фаховий коледж НУВГП», Педагогічний досвід*. № 18. С. 34-40. (0,28/ 0,09 д.а.; написання тексту, графічні матеріали).

4. Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Дослідження якості молочно-сироваткових білкових концентратів. Актуальні проблеми теорії і практики менеджменту в контексті євроінтеграції : тези доп. IV Міжнар. наук.-практ. конф. молодих науковців, аспірантів, студентів, м. Рівне, 2015. / НУВГП. Рівне, 2015. С. 236-238. (0,16/ 0,05 д.а.; обробка даних, побудова графіків).

5. Беседюк В. Ю. Ефективні технології очищення концентрованих стічних вод харчових підприємств. Актуальні проблеми теорії і практики менеджменту в контексті євроінтеграції : тези доп. V Міжнар. наук.-практ. конф. молодих науковців, аспірантів, студентів, м. Рівне, 2016. / НУВГП. Рівне, 2016. С. 24-26. (0,13 д.а.)

6. Беседюк В. Ю. Особливості екологічно безпечних процесів отримання молочно-сироваткових білкових концентратів. VI Міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології : тези доп., м. Київ, 2016. / КПІ. Київ, 2016. С. 178. (0,07 д.а.)

7. Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Знесолення сировини для зменшення буферної ємності дитячих сумішей. Актуальні проблеми хімії і хімічної технології : тези доп. II Всеукр. наук.-практ. конф., м. Київ, 2016. / НУХТ. Київ, 2016. С. 284-285. (0,12/ 0,04 д.а.; побудова діаграм).

8. Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Моделювання окисно-відновних процесів у технологіях переробки відходів молочного виробництва. Комп'ютерне моделювання та програмне забезпечення інформаційних систем і технологій : тези доп. II Всеукр. наук.-практ. конф., м. Рівне, 2017. / НУВГП. Рівне, 2017. С. 190-192. (0,1/ 0,03 д.а.; написання тексту, побудова графіків/діаграм).

9. Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Способи підвищення виходу продукції та екологічності у виробництві м'яких сирів. Modern methods, innovations, and experience of practical application in the field of technical sciences : тези доп. Міжнар. наук.-практ. конф., м. Радом, 2017. / Radom Academy of Economics. Радом, 2017. С. 182-185. (0,17/ 0,06 д.а.; проведення експериментів, текст).

10. Беседюк В. Ю. Зміна технологій виробництва молочних продуктів як передумова вирішення екологічних проблем. Актуальні задачі сучасних технологій : тези доп. VI Міжнар. наук.-техн. конф. молодих учених та студентів, м. Тернопіль, 2017. / ТНТУ. Тернопіль, 2017. С. 144-145. (0,12 д.а.)

11. Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Дослідження обробки молочної сировини йонним обміном у виробництві дитячих молочних продуктів. Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів : тези доп. II Всеукр. наук. конф., м. Дніпро, 2018. / ДДАЕУ. Дніпро, 2018. С. 47-48. (0,08/ 0,03 д.а.; аналіз літератури, обробка експериментальних даних).

12. Беседюк В. Ю. Підвищення екологічної безпеки на підприємствах молочного виробництва. Наук.-практ. конф. Всеукраїнського конкурсу

студентських наукових робіт з галузі знань «Екологія» : тези доп., м. Полтава, 2018. / ПолтНТУ. Полтава, 2018. С. 42. (0,08 д.а.)

13. Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Використання відходів виробництва м'яких сирів для підвищення виходу продукції. VII Міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих учених з хімії та хімічної технології : тези доп., м. Київ, 2018. / КПІ. Київ, 2018. С. 239. (0,08/ 0,03 д.а.; проведення експериментальних досліджень, написання тексту).

14. Беседюк В. Ю. Вплив біоактивних рідин на зміни окисно-відновної та кислотно-основної рівноваги організму людини. Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи : тези доп. II Всеукр. наук. конф., м. Житомир, 2018. / ЖДУ ім. І.Франка. Житомир, 2018. С. 70-71. (0,12 д.а.)

15. Беседюк В. Ю. Ways to increase production volumes and environmental safety in the production of soft cheeses. Схід-захід : тези доп. III Міжнар. наук. форум вчених, м. Відень, 2019. / Відень, 2019. С. 447-451. (0,19 д.а.)

16. Беседюк В. Ю. Дослідження можливостей застосування принципів системи НАССР у сфері екологічної безпеки молочних виробництв. Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи : тези доп. III Всеукр. наук. конф., м. Житомир, 2019. / ЖДУ ім. І.Франка. Житомир, 2019. С. 82-84. (0,2 д.а.)

17. Беседюк В. Ю. Застосування принципів системи НАССР у розрізі екологічної безпеки виробництва. Львівські хімічні читання-2019 : тези доп. XVII Наук. конф., м. Львів, 2019. / ЛНУ ім. І.Франка. Львів, 2019. С. 3126. (0,06 д.а.)

18. Yatskov M. V., Korchyk N. M., Besediuk V. Y. Utilization of soft cheeses production wastes to increase production volume. 4th International scientific and practical conference «Scientific achievements of modern society» (Cognum Publishing House. Liverpool, United Kingdom, 4-6 december 2019). 686-689. (0,13/ 0,05 д.а.; переклад, редагування, графічні матеріали).

19. Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Діяльність бактерій молочнокислих заквасок як фактор зміни кислотно-основних та окисно-

відновних умов середовища. Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи : тези доп. Всеукр. наук. конф., м. Житомир, 29 квітня 2020 р. / видав.: О. О. Євенок. Житомир, 2020. С. 57-59. (0,11/ 0,04 д.а.; проведення експериментального дослідження, обробка даних).

20. Беседюк В. Ю. Вплив заквасок на значення параметрів рН та Е_h сироватки. VIII Міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології : тези доп., м. Київ, 22-23 квітня 2020 р. / НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Київ, 2020. С. 76. (0,06 д.а.)

21. Беседюк В. Ю. Системи переробки молочної сировини. Екологія-філософія існування людства : тези доп. VII Міжнар. наук.-практ. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, м. Київ, 21-23 квітня 2021 р. / НУБІП. м. Київ, 2021. С. 14-15. (0,1 д.а.)

22. Беседюк В. Ю. Підсистема поводження з відходами у виробництві сирів. Проблеми та перспективи розвитку сучасної науки : тези доп. Міжнар. наук.-практ. конф. молодих науковців, аспірантів і здобувачів вищої освіти, м. Рівне, 13-14 травня 2021 р. / НУВГП. Рівне, 2021. С. 4-6. (0,08 д.а.)

23. Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю., Малецький З. В. Системи комплексної переробки підсирної сироватки. Науково-інноваційний супровід збалансованого природокористування : тези доп. II Міжнар. наук.-практ. інтернет-конф., м. Рівне, 4-5 листопада 2021 р. / НУВГП. Рівне, 2021. С. 5-7. (0,17/ 0,04 д.а.; аналіз джерел, графічні матеріали).

24. Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Дослідження стічних вод сироробної промисловості. Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження : тези доп. VIII Міжнар. наук.-техн. конф., м. Львів, 29 вересня – 1 жовтня 2021 р. / видав.: Львівської політехніки. Львів, 2021. С. 195-197. (0,18/ 0,06 д.а.; проведення експериментальних досліджень, текст).

25. Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Перспективи застосування молочної сироватки у лікувально-профілактичному харчуванні. Теоретичні та

експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2022 : мат. І Міжнар. наук. конф., м. Дніпро, 20 травня 2022 р. / видав.: “Середняк Т.К.”. Дніпро, 2022. С. 138-141. (0,18/ 0,06 д.а.; *аналіз наукових праць*).

26. Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Очищення концентрованих стоків виробництв молочних продуктів. Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології: мат. І Міжнародної наукової конференції, м. Луцьк, 1-3 червня 2022 р. / Волинський національний університет імені Лесі Українки. Луцьк, 2022. С. 142-144. (0,17/ 0,06 д.а.; *аналіз та обробка даних*).

27. Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Екологічні аспекти переробки молочної сироватки. Міжнар. наук.-практ. конф., присвячена 100-річчю ХНУМГ ім. О.М. Бекетова : тези доп., м. Харків, 7 червня 2022 р. / ХНУМГ ім. О.М. Бекетова. Харків, 2022. С. 48. (0,07/0,02 д.а.; *аналіз джерел, написання тексту, супровідні матеріали*).

28. Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Дослідження агрегативної стійкості білків у процесах переробки підсирної сироватки. Науково-інноваційний супровід збалансованого природокористування : тези доп. III Міжнар. наук.-практ. інтернет-конф., м. Рівне, 29-30 вересня 2022 р. / НУВГП. Рівне, 2022. С. 50-53. (0,2/ 0,07 д.а.; *проведення теоретичного дослідження, написання тексту*).

29. Besediuk V. Y., Yatskov M. V., Korchyk N. M., Kucheroва A. V., Maletskyi Z. V. Whey impact on cheese industry wastewater treatment processes. XIII Scientifically-Practical Conference “Water in food industry”. Odessa, 17-18 of November 2022. С. 11-12. (0,16/ 0,03 д.а.; *проведення експериментального дослідження, переклад*).

30. Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Аналіз застосування іонного обміну у процесах демінералізації молочної сироватки. Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та метеріалів : тези доп. II Міжнар. наук. конф., м. Дніпро, 20 травня 2023 р. / ДДАЕУ. Дніпро, 2023. С. 84-87. (0,17/ 0,06

д.а.; аналіз наукових праць).

31. Yatskov M. V., Korchyk N. M., Besediuk V. Y. Some aspects of biological wastewater treatment at dairy plants. Міжнар. конф. з хімії, хімічної технології та екології, присвячена 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського : тези доп., м. Київ, 26-29 вересня 2023 р. / НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Київ, 2023. С. 255-256. *(0,16/ 0,05 д.а.; обробка даних, текст).*

32. Беседюк В. Ю. До питання агрегативної стійкості білкової системи молочної сироватки. Хімія і сучасні технології : тези доп. IX Міжнар. наук.-практ. інтернет-конф. здобувачів вищої освіти та молодих учених, м. Дніпро, 06-07 грудня 2023 р. / ДВНЗ УДХТУ. Дніпро, 2023. С. 49-50. *(0,13 д.а.)*

33. Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю., Малецький З. В. Дослідження факторів стійкості сироваткових білків у системах очищення стічних вод молочних підприємств. Екологія. Людина. Суспільство : тези доп. XXIV Міжнар. наук.-практ. конф., м. Київ, 23 травня 2024 р. / НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Київ, 2024. С. 224-229. *(0,4/ 0,1 д.а.; проведення експериментальних досліджень, побудова графіків/діаграм).*

ЗМІСТ

ВСТУП	20
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ НАУКОВИХ ПРАЦЬ З ОЧИЩЕННЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОЗАВОДІВ	29
1.1. Характеристика концентрованих стічних вод молокозаводів	29
1.2. Схеми очищення концентрованих стічних вод молокозаводів	39
1.2.1. Схеми біологічного очищення	42
1.2.2. Схеми фізико-хімічного очищення	55
1.2.3. Комбіновані схеми очищення	63
1.3. Сироваткові білки та їх агрегативна стійкість у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів	66
1.4. Аналіз процесів вилучення сироваткових білків у локальних системах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів	73
Висновки до Розділу 1	80
РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ ТА МАТЕРІАЛИ ДОСЛІДЖЕННЯ	83
2.1. Методологія та матеріали експериментальних досліджень	83
2.2. Методологія здійснення математичного моделювання та техніко- економічного обґрунтування локального циклу очищення концентрованих стічних вод молокозаводів	100
Висновки до Розділу 2	103
РОЗДІЛ 3. РОЗРОБКА КОМБІНОВАНОЇ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ОЧИЩЕННЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОЗАВОДІВ З ОТРИМАННЯМ БІОЛОГІЧНО ЦІННИХ КОМПОНЕНТІВ	105
3.1. Дослідження процесів вилучення молочно-білкового згустку з метою зниження органічного забруднення у сироватці	106

3.2. Дослідження процесу локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів та методу очищення із застосуванням процесу іонного обміну з метою отримання біологічно цінних компонентів	110
3.2.1. Підбір іонообмінних смол для проведення експериментальних досліджень обробки сироватки із застосуванням процесу іонного обміну	111
3.2.2. Дослідження обробки сироватки процесом іонного обміну за технологією послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування	118
3.2.3. Балансова схема процесу послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування за сильнокисло-окислювального середовища	137
3.3. Моделювання процесу локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з метою визначення раціональних параметрів очищення	146
3.4. Дослідження централізованого фізико-хімічного та біологічного доочищення концентрованих стічних вод молокозаводів	158
Висновки до Розділу 3	181
РОЗДІЛ 4. РЕКОМЕНДАЦІЇ ВИРОБНИЦТВУ ТА ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ЛОКАЛЬНОГО ОЧИЩЕННЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОЗАВОДІВ	183
4.1. Рекомендації щодо впровадження локального циклу очищення концентрованих стічних вод молокозаводів	183
4.2. Техніко-економічне обґрунтування локального циклу очищення концентрованих стічних вод молокозаводів	186
Висновок до Розділу 4	195
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	196
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	199
ДОДАТКИ	221

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Молочна промисловість посідає одне з провідних місць у харчовому комплексі України. Це пов'язано з тим, що молочна продукція є важливою сировиною для виробництва інших харчових продуктів [1]. Збільшення кількості підприємств призводить до того, що молочна промисловість має значний екологічний вплив на навколишнє середовище, зокрема водні ресурси [2]. Цей вплив включає забруднення водних об'єктів недостатньо очищеними концентрованими стічними водами, що призводить до зміни хімічного складу, генетичних пошкоджень, зникнення видів, порушення кругообігу речовин, руйнування природних екосистем, погіршення якості питної води, тощо [2, 3]. Крім того, поширеною практикою є пряме скидання таких стічних вод у каналізаційну мережу або водні об'єкти без попереднього очищення. Зазвичай, стійкий вплив скиду стічних вод молокозаводів на певний водний об'єкт обмежує можливість його подальшого використання. Це пояснюється відсутністю відповідних очисних систем на місцевих молокозаводах або нездатністю існуючих очисних систем забезпечити достатній ступінь очищення концентрованих стічних вод у поєднанні з тим, що технології більшості заводів не функціонують в рамках основних принципів циркулярної економіки.

Більше того, саме виробництво різних видів сиру можна вважати найбільш екологічно небезпечним, що пов'язано з тим, що основним побічним продуктом процесу виробництва сиру є сироватка, яка становить 80-90% загального об'єму концентрованих стічних вод [4]. Більшість молокозаводів розглядає сироватку як стічні води виробництва і змішує її з промивними водами від обладнання та скидає на очисні системи [5]. Така практика призводить до порушення роботи очисних споруд, зокрема до порушення оптимальних умов функціонування мікрофлори активного мулу як в аеробному, так і в анаеробному середовищі [6].

Водночас очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, що містять молочну сироватку є актуальним також і для країн Західної Європи та світу в цілому, оскільки світовий обсяг виробництва молочної сироватки оцінюється в понад 10 млрд тон на рік [5, 7, 8, 9]. При цьому відомі наукові праці свідчать про те, що лише 50% від загального обсягу сироватки переробляється і перетворюється на продукти, які не забруднюють навколишнє середовище [7, 8]. З іншого боку, молочна сироватка містить сироваткові білки, які містять цінні для організму людини компоненти, зокрема незамінні амінокислоти та беруть участь у синтезі багатьох біологічно активних речовин [10,11, 12].

Тому **актуальним** є дослідження та розробка технологічних схем процесів очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, що містять сироватку, які передбачатимуть не тільки високі ступені очищення, але також і вилучення біологічно цінних компонентів молочної сироватки, що відповідатиме основним принципам циркулярної економіки.

В дисертаційній роботі ставиться за **мету**: дослідження процесів очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, що містять сироватку, з отриманням біологічно цінних компонентів та вилученням органічного забруднення.

Для досягнення мети дисертаційної роботи поставлено наступні **завдання**:

- здійснити аналіз наукових праць з очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, зокрема щодо порушення агрегативної стійкості білків та їх вилучення;
- дослідити процеси вилучення молочно-білкового згустку, в основному технологічному процесі, з метою зниження рівнів органічного забруднення та об'ємів концентрованих стічних вод молокозаводів;
- дослідити процес локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з метою порушення агрегативної стійкості білків та вилучення органічного забруднення;

- дослідити метод очищення концентрованих стічних вод молокозаводів із застосуванням процесу іонного обміну з метою отримання біологічно цінних компонентів;

- виконати моделювання процесу локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з метою визначення раціональних значень параметрів, за яких можливо знизити органічне забруднення у стоці;

- дослідити процеси централізованого фізико-хімічного та біологічного доочищення та розробити комбіновану технологічну схему очищення концентрованих стічних вод молокозаводів;

- розробити рекомендації виробництву щодо впровадження локального циклу очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, а також здійснити його техніко-економічне обґрунтування.

Об'єкт дослідження – процеси очищення та обладнання для очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних компонентів.

Предмет дослідження – основні параметри процесів очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних компонентів.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступних положеннях:

- *Вперше* розроблено математичну модель параболоїдного типу для процесу локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів від білків та органічних забруднень із застосуванням послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування, яка дозволяє визначити раціональні параметри процесу очищення.

- *Удосконалено* метод очищення концентрованих стічних вод молокозаводів із застосуванням процесу іонного обміну шляхом створення умов сильнокисло-окислювального середовища з наступним послідовним Na^+ -катіонуванням та OH^-

-аніонуванням, що забезпечує зниження органічного забруднення з отриманням біологічно цінних компонентів.

- *Набув подальшого розвитку* процес очищення концентрованих стічних вод молокозаводів шляхом інтенсифікації коагуляції органічних домішок за рахунок регулювання кислотно-основних і окисно-відновних властивостей середовища та вмісту іонів-стабілізаторів, що забезпечує порушення агрегативної стійкості білків та вилучення органічного забруднення.

- *Набув подальшого розвитку* процес фізико-хімічного очищення концентрованих стічних вод молокозаводів шляхом сумісного застосування залізовмісного коагулянту (FeCl_3) та пероксиду водню (H_2O_2) у лужному середовищі, що забезпечує високу ефективність коагуляції органічних домішок.

Практичне значення отриманих результатів полягає в наступних положеннях:

- запропонована комбінована технологічна схема очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних компонентів, яка є технологічним рішенням на основі якого можливе проектування очисних споруд та безпосередньо локальних циклів очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, що містять сироватку;

- з метою зменшення вмісту органічних забруднень в концентрованих стічних водах молокозаводів, рекомендовано часткове повернення молочної сироватки з $\text{pH} = 4,4\text{--}4,6$ одиниць, $E_h \leq -100$ мВ, яка містить молочну кислоту та хлорид кальцію, у кількості 1-2% від об'єму молочної суміші в основний технологічний процес, що забезпечить оптимальні умови функціонування молочнокислої мікрофлори та утворення згустку, підвищить вихід продукту на 7% та знизить органічне забруднення;

- очищення концентрованих стічних вод молокозаводів за запропонованою комбінованою технологічною схемою забезпечить вилучення 70% білків фракції α -лактальбуміну ($1,3\text{--}1,6$ кг/м³), а також 65% білків фракції β -

лактоглобуліну ($2,9-3,2 \text{ кг/м}^3$) та зниження ХСК на 54% (до $16000 \text{ мгO}_2/\text{л}$) на локальному циклі очищення, високий ступінь фізико-хімічного очищення до 92% за показником ХСК (з $9200-9600 \text{ мгO}_2/\text{л}$ після змішувача до $750-1055 \text{ мгO}_2/\text{л}$), а також досягнення нормативних значень після біологічного очищення ($\text{ХСК} \leq 80 \text{ мгO}_2/\text{л}$, $\text{БСК}_5 \leq 15 \text{ мгO}_2/\text{л}$) на централізованому циклі доочищення.

Особистий внесок здобувача. Основні результати досліджень отримані самостійно, зокрема: виконано теоретично-літературні дослідження за темою даної роботи; виконані експериментальні дослідження щодо зменшення органічного забруднення у сироватці, щодо виявлення основних іонів-стабілізаторів білкової системи сироватки, щодо змін та регулювання окисно-відновних та окисно-відновних умов середовища в процесах очищення концентрованих стічних вод, щодо застосування процесу іонного обміну в процесах локального очищення та щодо централізованого доочищення; виконано обробку отриманих даних та результатів, побудовано математичну модель процесу локального очищення із застосуванням процесу іонного обміну, проведено економічне обґрунтування рекомендованої технології локального очищення; підготовлені наукові публікації.

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення дисертації були викладені та обговорювались на науково-технічних конференціях: IV Міжнародна науково-практична конференція молодих науковців, аспірантів, студентів «Актуальні проблеми теорії і практики менеджменту в контексті євроінтеграції» (НУВГП, м. Рівне, 2015 р.); V Міжнародна науково-практична конференція молодих науковців, аспірантів, студентів «Актуальні проблеми теорії і практики менеджменту в контексті євроінтеграції» (НУВГП, м. Рівне, 2016 р.); VI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (КПІ, м. Київ, 2016 р.); II Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії і хімічної технології» (НУХТ, м. Київ, 2016 р.); II Всеукраїнська науково-практична конференція «Комп'ютерне

модельовання та програмне забезпечення інформаційних систем і технологій» (НУВГП, м. Рівне, 2017 р.); Міжнародна науково-практична конференція «Modern methods, innovations, and experience of practical application in the field of technical sciences» (Radom Academy of Economics, Radom, Польща, 2017 р.); VI Міжнародна науково-технічна конференція молодих учених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій» (ТНТУ, м. Тернопіль, 2017 р.); II Всеукраїнська наукова конференція «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» (ДДАЕУ, м. Дніпро, 2018 р.); Науково-практична конференція Всеукраїнського конкурсу студентських наукових робіт з галузі знань «Екологія» (ПолтНТУ, м. Полтава, 2018 р.); VII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих учених з хімії та хімічної технології (КПІ, м. Київ, 2018 р.); II Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (ЖДУ ім. І.Франка, м. Житомир, 2018 р.); III Міжнародний науковий форум вчених «Схід-захід» (м. Відень, Австрія, 2019 р.); III Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (ЖДУ ім. І.Франка, м. Житомир, 2019 р.); XVII Наукова конференція «Львівські хімічні читання-2019» (ЛНУ ім. І.Франка, м. Львів, 2019 р.); 4th International scientific and practical conference «Scientific achievements of modern society» (Cognum Publishing House, м. Ліверпуль, Великобританія, 2019 р.); Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (ЖДУ ім. І.Франка, м. Житомир, 2020 р.); VIII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ, 2020 р.); VII Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія-філософія існування людства» (НУБІП, м. Київ, 2021 р.); Міжнародна науково-практична конференція молодих науковців, аспірантів і здобувачів вищої освіти «Проблеми та перспективи розвитку сучасної науки» (НУВГП, м. Рівне, 2021 р.); II Міжнародна науково-практична

інтернет-конференція «Науково-інноваційний супровід збалансованого природокористування» (м. Рівне, НУВГП, 2021 р.); VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (м. Львів, 2021 р.); I Міжнародна наукова конференція «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів, ТАСХ-2022» (м. Дніпро, 2022 р.); I Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології» (Волинський національний університет імені Лесі Українки, м. Луцьк, 2022 р.); Міжнародна науково-практична конференція, присвячена 100-річчю ХНУМГ ім. О.М. Бекетова (ХНУМГ ім. О.М. Бекетова, м. Харків, 2022 р.); III Міжнародна науково-практична інтернет-конференція «Науково-інноваційний супровід збалансованого природокористування» (НУВГП, м. Рівне, 2022 р.); XIII Scientifically-Practical Conference “Water in food industry” (Одеса, 2022 р.); II Міжнародна наукова конференція «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» (ДДАЕУ, м. Дніпро, 2023 р.); Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвячена 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського (НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ, 2023 р.); IX Міжнародна науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія і сучасні технології» (ДВНЗ УДХТУ, м. Дніпро, 2023 р.); XXIV Міжнародна науково-практична конференція «Екологія. Людина. Суспільство» (НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ, 2024 р.).

Публікації. Основні наукові положення, висновки та результати дисертаційної роботи знайшли відображення у 43 наукових працях, з них: 12 статей, 30 тез доповідей та 1 патент України. У фахових наукових виданнях опубліковано 7 статей, у виданнях, що індексуються у міжнародній наукометричній базі SCOPUS опубліковано 2 статті.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. В дисертаційній роботі вирішені окремі завдання, які включались в план кафедри хімії та фізики, а також кафедри водопостачання, водовідведення та бурової справи Національного університету водного господарства та природокористування за темами: «Фізико-хімічні методи очищення водних систем» (номер державної реєстрації 0112U005997, 2012-2015 рр.), «Технологія очищення речовин від металовмісних домішок та утилізації промислових відходів» (номер державної реєстрації 0116U003755, 2016-2019 рр.), «Розробка фізико-хімічних основ комплексного очищення металовмісних середовищ та переробка промислових відходів з метою підвищення екологічної безпеки» (номер державної реєстрації 0119U103461, 2019-2022 рр.), «Осадження металів з водних розчинів технологічних середовищ» (номер державної реєстрації 0123U101418, 2023-2025 рр.), «Інноваційні технології фізико-хімічного, біологічного очищення природних і стічних вод, ресурсоощадні споруди й обладнання» (номер державної реєстрації 0124U003933, 2024-2027 рр.). Також в дисертаційній роботі вирішені окремі задачі в рамках держбюджетної наукової теми в науково-дослідній частині НУВГП «Науково-прикладні підходи до процесів очищення технологічних вод» (номер державної реєстрації 0125U001299). Водночас теоретично-літературні дослідження щодо аналізу молочної сироватки як цінного ресурсу в розрізі поняття харчової цінності та експериментальні дослідження щодо обробки сироватки із застосуванням процесу іонного обміну з метою очищення концентрованих стічних вод молокозаводів були здійсненні за підтримки грантового проєкту TENOR – Towards the circular EcoNomy in Organic faRming, що фінансується Diku Eurasia Program (Норвегія), CPEA-ST/10081. Поряд із цим теоретичні та експериментальні дослідження щодо очищення концентрованих стічних молокозаводів були здійсненні за підтримки грантового проєкту SafeCREW, що фінансується програмою HORIZON EUROPE, Project# 101081980.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, 4 розділів, загальних висновків, списку літератури та додатків. Робота викладена на 232 сторінках друкованого тексту, з яких 198 сторінок основного тексту, 22 сторінки списку літератури та 12 сторінок додатків. Робота ілюстрована 46 таблицями та 60 рисунками. Список використаних джерел містить 210 найменування, з них 47 кирилицею та 163 латиницею.

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ НАУКОВИХ ПРАЦЬ З ОЧИЩЕННЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОЗАВОДІВ

1.1. Характеристика концентрованих стічних вод молокозаводів

Відомо, що у молочній промисловості утворюються різні типи стічних вод залежно від ділянки виробничого процесу на якій утворюється вода, та продукту, що виробляється [13]. Згідно з теоретичними та теоретично-технічними джерелами виділяють декілька класифікацій та безпосередньо типів стічних вод за походженням.

У праці [14] зазначається, що у молочній промисловості найбільше стічних вод утворюється під час операцій з промивки (очищення), особливо між зміною продукції, коли на певній виробничій дільниці виробляються різні види продукції, та операціями з очищення. У роботах [15, 16] окреслено, що на більшості сучасних молокозаводів облаштована система очищення на місці (CIP), у якій застосовуються такі хімічні речовини як каустичні, фосфорні, азотні розчини та гіпохлорит натрію, що потрапляють у склад стічних вод. Водночас певний об'єм стічних вод молокозаводів може утворюватись на кожній зі стадій виробничого процесу: прийомка сировини, резервуар для зберігання, освітлення та нормалізація, пастеризація, гомогенізація, деодорація та транспортування.

У закордонних працях [14, 17] стічні води молокозаводів розділені на три основні групи: 1) технічна стічна вода (утворюється в процесах охолодження молочної сировини у спеціалізованому обладнанні, в процесах випаровування молочної сировини, а також у вигляді конденсатів парів процесу сушіння, що містять залишки молока та сироватки); 2) промивні стічні води (утворюються в процесі миття обладнання для переробки молочної сировини, а також містять втрати молока і виробленої продукції, сироватку, залишкові компоненти після пресування, розсіл, а також стічні води, що виникають внаслідок несправності

обладнання та помилок у роботі); 3) санітарно-побутові стічні води (утворюються в санвузлах молокозаводів, за своїм складом подібні до комунальних стічних вод і скидаються до комунальних каналізаційних споруд). Поряд із цим, стічні води основних виробничих процесів, такі як сироватка, молоко та сироваткові пермеати, пропонують збирати та відводити окремо від загального стоку стічних вод. Вони утворюються у великих кількостях, мають високий рівень забруднення та є концентрованими стічними водами, що потребують глибокого очищення.

З опублікованих праць [18, 19], загальна витрата стічних вод молокозаводів залежить від виду основної продукції та потужностей окремих підприємств і може досягати значень більших за 2500 м³/добу. Водночас у даних джерелах стверджується, що з 1 тони молока, що переробляється утворюються значно більші об'єми стічних вод – в межах 4-6,5 м³. Для сирзаводів, близько 0,9 м³ стічних вод з 1 тони переробленого молока складатиме молочна сироватка. Дане співвідношення між об'ємами молока та стічних вод призводить до того, що близько 2,25 мільярда тон стічних вод молокозаводів утворюються щорічно, значну частину яких складають концентровані стічні води, зокрема такі, що містять сироватку. [18, 19]

Поряд із цим, встановлено постійні та значні коливання кількості стічних вод молокозаводів, а також їх якісних показників, адже виробництво окремих молочних продуктів передбачає різноманітні технологічні лінії [17]. Зміни, що відбуваються погодинно та щоденно пов'язують із завершенням окремих виробничих циклів, а також із процесами миття обладнання та поверхонь підприємств, як завершального етапу окремих виробничих циклів. Зміни, що відбуваються посезонно пов'язують зі збільшеним гідравлічного навантаження у літній період року порівняно із зимовим.

Щодо коливання якісних показників стічних вод, то у працях [17, 18, 20] зазначається, що протягом доби спостерігаються чітко виражені зміни показника рН. Однак для сирзаводів у переважній більшості рН лишається в межах кислої

реакції. Водночас спостерігається коливання температури стічних вод в межах 17- 34 °С, що є вищим за комунальні стічні води (10–20 °С). Відомо, що підвищена температура стоків викликає підвищену швидкість біодеградації та процесів евтрофікації у випадку контакту з водоймами, особливо у літній період.

За результатом аналізу праць фахівців [13, 14, 17, 21] зведено таблицю основних характеристик стічних вод молокозаводів (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Основні характеристики стічних вод молокозаводів [13, 14, 17, 21]

Тип стічних вод	pH	БСК ₅ , мгО ₂ /л	ХСК, мгО ₂ /л	Жири	Тверді реч., мг/л	ЗЗР, мг/л	Азот, мг/л	Фосфор, мг/л
Змішані молочні	4-11	≤5900	≤10500	≤1920	≤7000	≤5800	≤660	≤600
Молочний пермеат	5,5-6,5	-	≤58000	-	≤15000	≤450	≤450	2500
З під масла	8-12	≤2700	≤9000	≤3000	-	≤5000	-	-
З під рідкого молока	5-10	≤1500	≤2500	≤3000	-	≤450	-	-
З під йогурту	4-5	-	6500	-	-	-	-	-
З під морозива	5-7	≤2500	≤5200	-	4000	3100	-	14
Сироватка з під твердих сирів	5-6	≤9500	≤73500	≤1000	≤70000	7150	≤1800	≤600
Сироватка з під м'яких сирів	4,5-5,5	≤27000	≤59000	≤500	≤70000	8300	≤1800	≤600
Промивні води	9-11	≤3500	≤15000	3100	-	3820	-	-

Водночас, промивні стічні води можна поділити ще на кілька категорій, адже у окремих випадках вони можуть мати значно вищі або нижчі значення ХСК (табл. 1.2).

Таблиця 1.2

Характеристика деяких промивних вод молокозаводів

№ з/п	Тип води	pH	ХСК, мгО ₂ /л
1	Промивна вода після ополіскування цистерн з молоком	4,8	29600
2	Промивна вода після ополіскування цистерн з творожною сироваткою	4,5	28400
3	Промивна вода промивки кислотою	1,2-1,7	100
4	Стоки після миття каустичною содою	10,5	120
5	Промивна іншого технологічного обладнання кислотою	1,5-2,0	5670-280

Згідно з наведеними даними (табл. 1.1, 1.2), стічні води молокозаводів характеризуються високими значеннями показників БСК та ХСК, що пов'язано з високим вмістом органічних речовин, зокрема вуглеводів, білків та ліпідів. Зафіксовано, що в окремих випадках значення ХСК можуть сягати позначки 100 000 мгО₂/л. Водночас показники БСК та ХСК стічних вод молокозаводів є взаємопов'язаними між собою, що можливо виразити наступним рівнянням (1.1) [22]:

$$\text{БСК} = (0,8-0,84) \times \text{ХСК} \quad (1.1)$$

Також, для стічних вод молокозаводів характерним є наступне співвідношення між БСК, азотом та фосфором – 100:5:1 [23]. Однак, останнім часом існує тенденція внесення надлишкових концентрацій фосфатів у молоко для його стабілізації, що порушує цей баланс в бік фосфору. Загалом фосфорні сполуки у стічних водах молокозаводів містяться у неорганічній формі фосфат (PO_4^{3-}) і дифосфат ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) іонів, однак певна частина може бути присутня і в органічній формі. Водночас, у випадку підвищених рівнів вмісту загального фосфору та азоту зростають ризики виникнення процесів евтрофікації у водоприймачах [24].

Водночас, коректна класифікація домішок стічних вод, які утворюються на різних стадіях виробничих процесів молокозаводів, визначає вибір ефективних процесів очищення [25, 26, 27]. Тому було проведено аналіз літературних джерел

та класифіковано домішок у стічних водах молокозаводів за хімічним складом та походженням (рис. 1.1). Таким чином, кожна група домішок, наведена на рис. 1.1, має свій безпосередній та сумісний вплив на процеси очищення стічних вод, який буде описано далі.

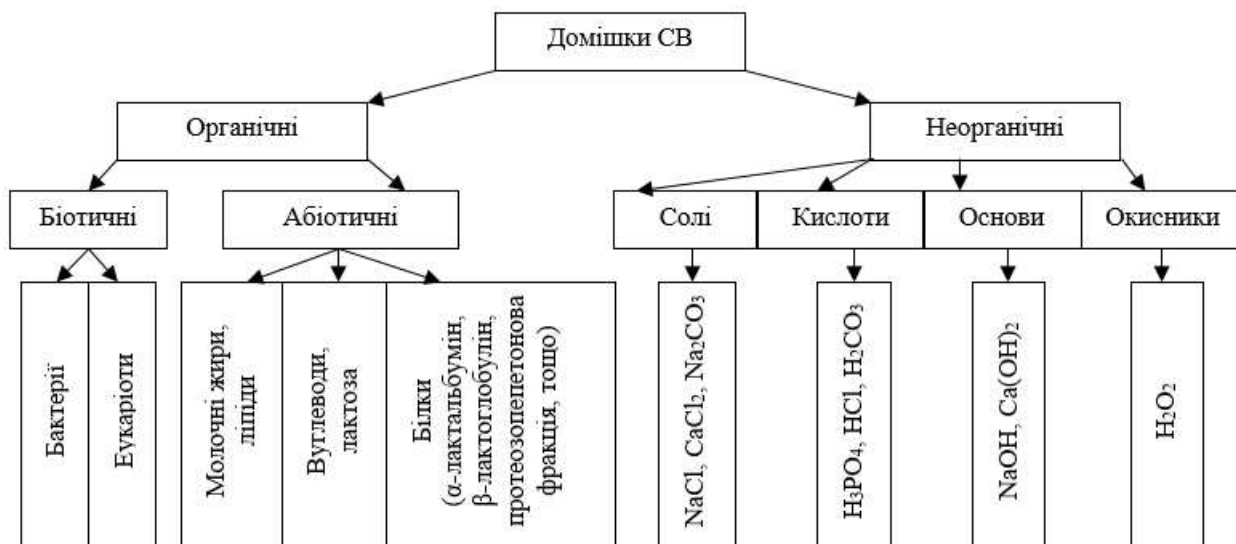


Рис. 1.1. Класифікація домішок концентрованих стічних вод молокозаводів за хімічним складом та походженням [4, 6]

Описуючи вміст *неорганічних домішок*, слід зазначити, що їх вміст є несуттєвим у порівнянні з органічними домішками. Наявність неорганічних домішок зумовлена тим, що у виробничих процесах молокозаводів використовуються неорганічні коагулянти, а саме кальцію хлорид [28]. Також, ортофосфатна, хлоридна та вугільна кислоти застосовуються в процесах підкислення, а натрій гідроксид та кальцій гідроксид - у процесах підлуження середовища [29]. Більше того, різні реагенти, такі як натрію хлорид, натрію карбонат, гідрогену пероксид та інші подібні реагенти, можуть бути використані для забезпечення високої якості продукту на різних стадіях [30]. Водночас, неорганічні домішки, включаючи калій гідроксид та натрій гідроксид, ортофосфатну та азотну кислоти, а також натрій гіпохлорит, можуть потрапляти у стічні води під час процесів миття обладнання [31]. Таким чином, вплив

неорганічних домішок на процес очищення можна оцінити як обмежений через їх низький вміст у стоці.

З іншого боку, можна зазначити, що основне навантаження на очисні системи спричиняють насамперед *органічні домішки*. По-перше, наявність *біотичних органічних домішок* у стічних водах пов'язана з можливою наявністю у сировині вегетативних патогенів, зокрема бактерій *Campylobacter*, *Enterobacter sakazakii* (*Cronobacter spp*), *Escherichia coli*, *Salmonella*, *Listeria monocytogenes* та інших [32]. Крім того, патогени утворюють стійкі біоплівки на резервуарах та молочному обладнанні, а потім потрапляють до каналізаційних систем. По-друге, сироватка містить багато молочнокислих бактерій - *Streptococcus lactis*, палички роду *Lactobacillus Leuconostoc*, які є факультативними анаеробами [33]. Також, сироватка є сприятливим середовищем для розвитку патогенних мікроорганізмів; наприклад, середовище з рН в межах від 4,4 до 9,4 одиниць особливо сприятливе для розвитку *Listeria monocytogenes* [30, 34]. Біотичні органічні домішки також можуть потрапляти до стічних вод під час зберігання та транспортування на очисні системи. Стверджують [23], що мікробіологічне забруднення стічних вод молокозаводів містить мікроорганізми, які використовуються для запуску процесів ферментації, зокрема спиртової, молочнокислої, пропінокислої та маслянокислої. Закислення середовища стічних вод, у свою чергу, може викликати інгібування життєдіяльності аеробів у процесі біологічного очищення. Проте, основне навантаження на очисні системи пов'язане з наступною групою органічних домішок - абіотичними.

Оскільки приблизно 90% домішок у стічних водах підприємств молочної промисловості містяться у групі *органічних абіотичних*, зокрема, молочні жири, білки та цукор, які у великій кількості містяться у сироватці, високі значення біологічного споживання кисню (БСК) та хімічного споживання кисню (ХСК) є основною характеристикою цих стоків [4, 25]. Зокрема, найвищі значення БСК та ХСК характерні для стічних вод від виробництва сиру та казеїну [7, 25]. Крім

того, органічні абіотичні домішки можуть потрапляти у стоки внаслідок миття обладнання, зокрема поверхнево-активні речовини: аніонні, катіонні та неіоногенні [18]. Отже, проведений аналіз та класифікація домішок стічних вод сирзаводів свідчить про переважний вміст органічних абіотичних домішок, що в основному визначається наявністю сироватки у стічних водах.

Сироватка як основний компонент концентрованих стічних вод молокозаводів. Науковці стверджують [17, 25, 26], що саме молочна сироватка становить 90% від загального об'єму рідких відходів і є основним забруднювачем стічних вод молокозаводів та несе основне органічне навантаження за БСК та ХСК. Саме сироватці притаманні найвищі значення цих параметрів: 50000-100000 мгО₂/л. Встановлено, що близько 80-90% органічного забруднення у сироватці припадає на лактозу, а 10-20% на білки. Зазначається, що дещо нижче співвідношення БСК:Азот у сироватці може призводити до сповільнення процесів нітрифікації за біологічного очищення стічних вод. Більше того, згідно наведених даних (табл. 1.1) сироватка містить найбільшу кількість твердих речовин у порівнянні з іншими типами стічних вод. Водночас залишкові жири у сироватці можуть викликати небажану флоутацію та вимивати таким чином активний мул під час біологічних процесів очищення.

Крім того, значний вміст молочної сироватки зумовлює нестабільність стоку за основними показниками, що спричинено відмінностями в технологіях виробництва основних продуктів [3, 17, 35]. Поряд з цим, важливо відзначити, що окисно-відновні умови середовища не регламентуються - параметр Eh не входить до переліку основних параметрів контролю середовища, що може стати визначальним фактором при біологічному очищенні. Оскільки сироватка з відновлювальним середовищем може призвести до порушення оптимальних умов функціонування мікрофлори активного мулу в аеробних умовах, а сироватка з окислювальним середовищем - в анаеробних умовах, що може

призвести до зниження ефекту біологічного очищення (аеротенки, біофільтри) [6, 8, 36, 37].

Крім того, зниження ефекту очищення можна пояснити високим рівнем чутливості мікроорганізмів які беруть участь в окисленні та мінералізації органічних забруднювачів стічних вод до окисно-відновного середовища [18]. Оскільки відновлювальне середовище пригнічує життєдіяльність аеробної мікрофлори і не дозволяє їй розвиватися далі, це середовище може призвести до зниження ефекту очищення у спорудах аеробного окиснення і значного збільшення навантаження на спорудах анаеробного окиснення. Зворотна ситуація може виникнути і для окислювального середовища, що спричиняє дисбаланс з проектною потужністю систем біологічного очищення [18, 38, 39]. Також, відомі результати досліджень, які вказують на загальну тенденцію до зниження ефекту біологічного очищення за показником ХСК при менших значеннях E_h , зокрема рівню 29% для зразків з різницею в E_h 100-150 мВ [6]. Таким чином, робота споруд біологічного очищення в неконтрольованому окисно-відновлювальному середовищі може бути порушена.

Крім біологічного очищення, відомі результати досліджень, які свідчать про негативний вплив вмісту сироватки на ступінь фізико-хімічного очищення стічних вод [24, 40, 41]. Результати показують, що ступінь обробки висококонцентрованих стоків, що містять сироватку, гірший на 50% порівняно з результатами, отриманими для низькоконцентрованих стоків. Таким чином, при обробці висококонцентрованих стоків збільшується витрата реагентів. Зокрема кальцію гідроксиду, який регулює рН середовища, – на 30% та водню пероксиду, що регулює E_h середовища – на 15%, що призводить до збільшення фінансових витрат [41]. Як результат, очевидно, що присутність сироватки в стічних водах впливає як на біологічні, так і на фізико-хімічні процеси очищення.

Одним із можливих шляхів часткового вирішення проблеми вмісту сироватки у стічних водах молокозаводів є коригування основного виробничого

процесу з метою підвищення виходу білкового продукту. Це пов'язано з тим, що кількість сироватки та її основні властивості, включно з ХСК та БСК залежить від технологічних параметрів основного технологічного процесу, зокрема рівнів вилучення молочних білків [42].

Відомо [40], що сьогодні існує проблема низького рівню регулювання окисно-відновних умов середовища на стадії утворення згустку, що сприяє погіршенню умов його утворення та унеможливорює оперативне втручання в перебіг технологічного процесу, а також призводить до збільшення об'ємів та концентрацій сироватки. Відомо, що вилучення молочних білків на стадії утворення згустку необхідно розглядати як процес, що відбувається в окисно-відновлювальній системі, що кількісно характеризується показниками рН, Eh та rH_2 [37]. Тому *актуальними є дослідження* щодо регулювання кислотно-основних та окисно-відновних властивостей середовища на стадії утворення згустку з метою зниження об'ємів та концентрацій сироватки, а також органічного навантаження на системи очисних споруд молокозаводів.

Більше того, щоб зменшити навантаження на очисні системи, необхідно забезпечити ефективні локальні процеси очищення висококонцентрованих потоків, що містять сироватку, що забезпечить низькі значення ХСК і БСК на виході. Доцільність локальних процесів очищення наводиться і у відомих працях [43]. Попередньо очищені стічні води можна дозувати в загальний стік на очисні системи, де зазвичай використовується схема, що включає комбінацію механічних, фізико-хімічних та біологічних процесів.

Можливе додавання локального циклу очищення з процесами масообміну (адсорбції) або мембранної фільтрації, що забезпечує глибоку очистку сильноконцентрованих потоків за рахунок зниження концентрації органічних речовин. З одного боку, дослідження показали, що адсорбція гранульованим активованим вугіллям може забезпечити до 90-95% ефективності зниження ХСК і БСК [44, 45]. Крім того, використання нових адсорбентів, таких як композит

магнетит-цеоліт А, забезпечило до 99% зниження БСК і ХСК у стічних водах [46]. З іншого боку, мембранна фільтрація також є чудовою альтернативою для зниження БСК та ХСК. Наприклад, використання мембран зворотного осмосу та ультрафільтрації вилучило до 99-100% БСК та ХСК у стічних водах молочних підприємств [47, 48]. Водночас, поєднання ультрафільтрації та мембранного біореактора в очищенні стічних вод молочних підприємств призвело до 97-99% зниження БСК та ХСК [49, 50]. Поряд з цим, поєднання адсорбції та мембранної фільтрації, зокрема мікрофільтрації, може забезпечити вилучення до 93-98% БСК та ХСК [51, 52].

Отже, впровадження локального циклу очищення забезпечує не тільки комплексну очистку стічних вод молокозаводів, але й максимізує зниження концентрації органічних речовин у потоці та мінімізує загальне навантаження на очисні системи.

З іншого боку, з розвитком проблеми очищення концентрованих стічних вод та утилізації сироватки був розроблений новий підхід, згідно з яким сироватка вважається поживною силою майбутнього та *цінним ресурсом* [53]. У цьому контексті, окрему увагу приділяють її білковим компонентам, які мають особливу біологічну та фізіологічну цінність, а також ряд корисних ефектів для організму людини.

Біологічна цінність сироваткових білків визначається ступенем відповідності їх амінокислотного складу потребам організму в амінокислотах для синтезу білків, а також здатністю до перетравлювання. Водночас основні білкові фракції сироватки, зокрема β -лактоглобулін і α -лактальбумін, мають свою фізіологічну цінність. β -лактоглобулін підвищує біодоступність жиророзчинних вітамінів, зв'язує мінеральні компоненти і транспортує їх через стінки кишечника, забезпечує зберігання м'язів та глікогену під час фізичних навантажень, тощо. [54, 55]. В свою чергу, α -лактальбумін регулює синтез лактози, допомагає регулювати процеси сну, настрій та стрес у людському

організмі, запобігає діабету II типу, має алопатичну активність проти ракових клітин, тощо [54, 55].

Важливо також враховувати, що присутність β -лактоглобуліну в окремих харчових продуктах може призвести до алергічних реакцій у людей групи ризику з низькою адаптаційною можливістю, а найбільшу частку серед усіх сироваткових білків має саме β -лактоглобулін. Це підкреслює необхідність селективного вилучення білків у процесах локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, головним чином для отримання комплексів, збагачених α -лактальбуміном, у яких водночас буде відсутній β -лактоглобулін. Отже, фракційне вилучення окремих сироваткових білків в процесі локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів дозволить отримувати біологічно цінні компоненти, що підлягають наступній утилізації, зокрема як вторинна сировина у харчовій промисловості.

Таким чином, за результатами аналізу літературних джерел встановлено, що високий рівень органічного забруднення у сироватці, яка є основним компонентом концентрованих стічних вод молокозаводів, порушує процеси фізико-хімічного та біологічного очищення. У свою чергу, це обумовлює потребу в зниженні органічного забруднення у сироватці та її об'ємів, а також організації локальних циклів очищення концентрованих стічних вод, що дозволить вилучати окремі білки молочної сироватки як біологічно цінні компоненти.

1.2. Схеми очищення концентрованих стічних вод молокозаводів

Тривалий час для стічних вод молокозаводів основними процесами очищення вважались та застосовувались на практиці біологічні процеси, як природні так і в штучно облаштованих біореакторах. Однак, з розвитком галузі та проблеми очищення стічних вод стало зрозуміло, що використання стандартної технології біологічного очищення для стічних вод молокозаводів,

особливо концентрованих є недостатнім для забезпечення високих ступенів очистки [23].

Сьогодні фахівці пропонують декілька підходів щодо основних методів та процесів очищення стічних вод молокозаводів, зокрема концентрованих. Вітчизняні спеціалісти [18, 56] виділяють 3 основні групи методів очищення таких стоків: 1) біологічні методи (аеробний процес очищення – поля зрошення/фільтрації, аеротенки, біоставки, біофільтри; анаеробний процес – метантенки, септики, освітлювачі-перегнивачі); 2) фізико-хімічні методи (коагуляція, флоатація, електрокоагуляція, електрофлоатація); 3) механічні/гідромеханічні (фільтрування, відстоювання). Водночас у закордонних працях [17, 57, 58] є два основних підходи до класифікації методів очищення стічних вод молокозаводів – перший передбачає поділ методів очищення у залежності від рівня органічного забруднення стічної води за показником БСК та солевмістом, а другий передбачає поділ методів очищення у залежності від стадії процесу їх застосування. Згідно з першим підходом виділяють 4 основні групи методів: 1) для стічних вод з низькими значеннями БСК; 2) для стічних вод з середніми значенням БСК; 3) для стічних вод з високими значеннями БСК; 4) для стічних вод з високим солевмістом. Згідно з другим підходом виділяють 3 основні групи методів: 1) первинне очищення; 2) вторинне очищення; 3) третинне очищення.

За результатами аналізу літературних даних сформовано уніфіковану таблицю основних методів очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, що включає усі 3 розглянуті підходи до їх класифікації (табл. 1.3).

Наведений у табл. 1.3 перелік основних процесів очищення не є вичерпним, однак сформований з врахуванням найбільш поширених та практично впроваджуваних технологій на очисних спорудах закордонних молокозаводів.

Табл. 1.3

Уніфікована класифікаційна сітка основних процесів очищення стічних вод молокозаводів [17, 18, 56 - 58]

Процес	Біологічні	Фізико-хімічні	Механічні/гідромеханічні	Низькі БСК	Середні БСК	Високі БСК	Високий солевміст	Первинне очищення	Вторинне очищення	Третинне очищення
	Група 1 – за принципом дії			Група 2 – за якістю вхідної води				Група 3 – за ступенем очищення		
Фільтрування		+	+	+	+	+	+	+		+
Відстоювання			+	+	+	+		+		+
Реагентна очистка		+			+	+	+	+		+
Аеробне очищення	+			+	+	+	+		+	+
Анаеробне очищення	+				+	+	+	+	+	+
Коагуляція/флокуляція		+			+	+	+	+		
Адсорбція		+			+	+	+		+	
Флотація		+	+		+	+	+			+
Дезінфекція		+			+	+				+
Мембранні		+	+	+	+	+	+	+		+

У праці [58] наведено результати опитування серед закордонних молочних виробництв, щодо найбільш затребуваних та поширених процесів очищення стічних вод молокозаводів. Респондентами обирались кілька процесів одночасно (Рис. 1.2).

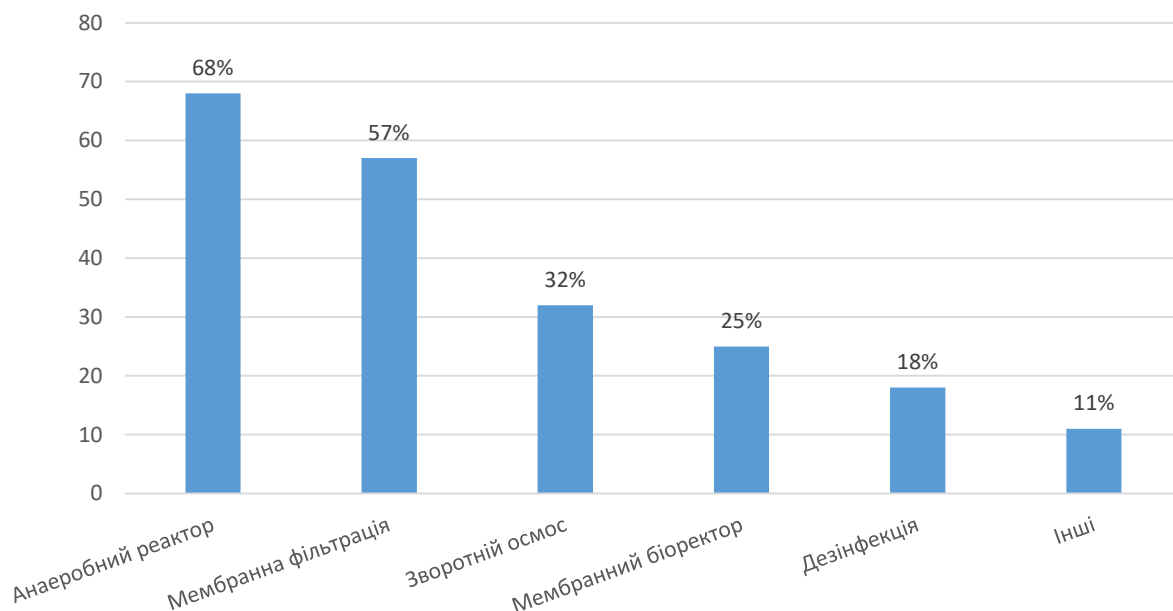


Рис. 1.2. Найбільш поширені процеси очищення стічних вод молокозаводів згідно опитування серед молочних виробництв [58]

Розглянуті методи та процеси очищення стічних вод молокозаводів, зокрема концентрованих, що містять сироватку, застосовуються у різних технологіях та схемах очищення. У даній роботі детально проаналізовано схеми біологічного, фізико-хімічного очищення, а також комбіновані.

1.2.1. Схеми біологічного очищення

Як вже зазначалося, традиційними і найбільш поширеними методами очищення стічних вод молокозаводів є біологічні, які ґрунтуються на здатності мікроорганізмів використовувати у процесі своєї життєдіяльності різні розчинені органічні і неокислювані мінеральні компоненти. Відповідні процеси аеробного та анаеробного очищення здійснюються на різноманітних спорудах (аеротенки, метантенки, біофільтри), що передбачені відповідними схемами

біологічного очищення. У даному розділі послідовно проаналізовано споруди та процеси аеробного та анаеробного очищення, що розглянуті у працях [13, 14, 18, 56-88]. Застосування тих чи інших споруд біологічного очищення обмежується якісними показниками окремих стічних вод, що надходять на очищення (табл. 1.4)

Табл. 1.4

Межі застосування споруд біологічного очищення за якісними показниками стічних вод [13, 14, 18, 58-88]

Процес/ споруда очищення	ХСК, мгО ₂ /л	БСК, мгО ₂ /л	Солевміст, мг/л	Азот, мг/л	Фосфор, мг/л	Жири, мг/л
Активний мул в аеротенках	300-3000	150-2000	<5000	10-400	1-50	50-200
Секвенційний біореактор (SBR)	500-4000	150-3000	-	10-400	1-50	20-300
Мебранний біореактор (MBR)	500-13500	200-6500	-	5-500	1-50	10-500
Біофільтри	200-3000	100-1500	<3000	5-200	1-20	10-200
Природні об'єкти аеробного очищення	200-1000	<750	-	1-50	<10	10-100
Анаеробні фільтри	500-15000	200-8000	-	10-200	1-20	-
Анаеробний реактор з насипним шаром (APBR)	500-12000	200-6000	-	10-200	1-20	-
Анаеробний реактор типу UASB	300-18000	150-10000	-	10-200	1-20	-
Метантенк традиційний	500-18000	200-10000	-	10-200	1-20	-

Споруди та процеси аеробного очищення.

1) Очищення *активним мулом* є найбільш поширеним аеробним процесом, який реалізується в *аеротенках* (Рис. 1.3).

З науково-технічної літератури відомо, що аеротенки проектуються залежно від добової витрати стічних вод, та поділяються на: аеротенки продовженої аерації, одноступінчатий аеротенк, двоступінчатий аеротенк, аеротенк-відстійник, тощо. Для розрахунку основних параметрів аеротенків враховують такі показники як: концентрація активного мулу, зольність активного мулу,

об'єм активного мулу, що циркулює, приріст мулу, середня швидкість окислювання забруднень за $БСК_{повн}$ та інші.

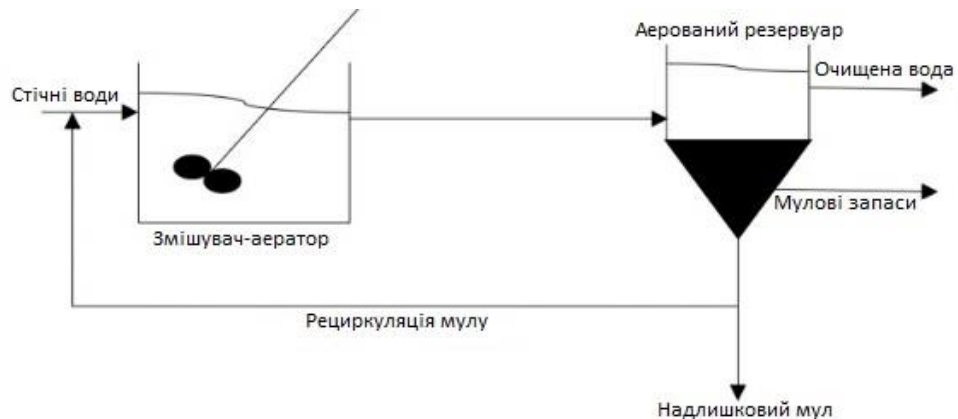


Рис. 1.3. Схема процесу аеробного очищення стічних вод молокозаводів активним мулом в аеротенку [13]

У працях [13, 18] зазначають, що аеробне очищення стічних вод молокозаводів активним мулом дозволяє досягати ефективного вилучення вуглецю, нітратів та аміаку, а також складних органічних сполук, наприклад лактози, жирів та білків. Існують результати [59] досліджень, які свідчать про зниження показника $БСК_5$ до 95% для неконцентрованих стічних вод молокозаводів. Недоліки такої схеми очищення полягають в тому, що активний мул має низьку стійкість до змін навколишнього середовища, має здатність накопичувати токсини, спухає через розвиток нитчастих бактерій, погано осідає, чутливий до вмісту завислих речовин, а також гостро стоїть проблема утилізації відпрацьованого та надлишкового мулу.

Більше того, у працях [23, 60] окреслюють ряд інших недоліків очищення стічних вод молокозаводів в аеротенках. Зокрема це те, що процеси аеробного очищення ускладнюються у випадку надмірно високого вмісту лактози у стоці, яка швидко метаболізується, а також білків, що повільно розкладаються. Поряд з цим, спостерігаються процеси згущення та піноутворення, що сповільнюють процеси осідання мулу.

Окремої уваги надано проблемі очищення стічних вод молокозаводів, які містять казеїн [61, 62]. Як свідчать результати досліджень, присутність казеїну у стічних водах пригнічує процеси очищення неадаптованим активним мулом. Зокрема адаптованою мікрофлорою розчиняється до 93% казеїну, а неадаптованою до 2%. Це ідентифікувало відсутність протеолізу неадаптованою мікрофлорою за присутності казеїнів.

Також існуючі дослідження [63] свідчать про критичність впливу окисно-відновних умов середовища на процес аеробного очищення активним мулом. Зазначається, що ступінь очищення в аеротенках залежить від співвідношення між окиснювачем, відновником і ферментами. В даній праці чітко ідентифіковано взаємозв'язок між зміною показника E_h середовища та BCK_5 стічних вод молокозаводів в процесі очищення аеробами, що корелюється зі зміною концентрації кисню в аеротенку. Таким чином, це вказує на можливість регулювання концентрації кисню та показника E_h з метою забезпечення оптимальних окисно-відновних умов функціонування мікрофлори аеротенків та високих рівнів очищення за BCK_5 .

2) *Секвенційний біореактор SBR* (Реактор періодичної дії з послідовними стадіями очищення) (рис. 1.4).

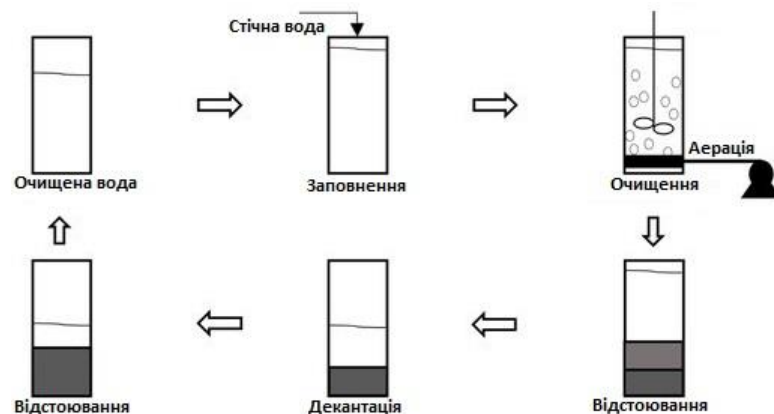
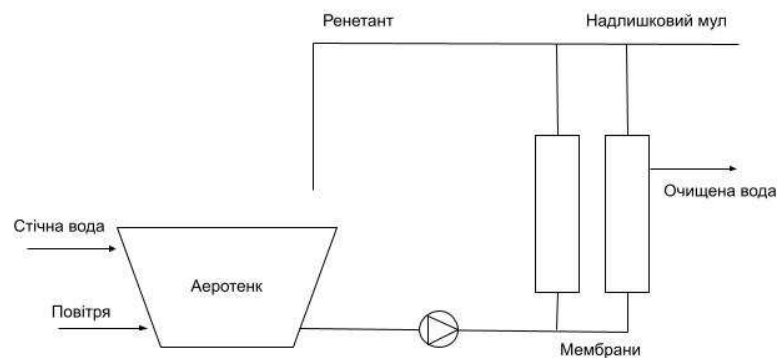


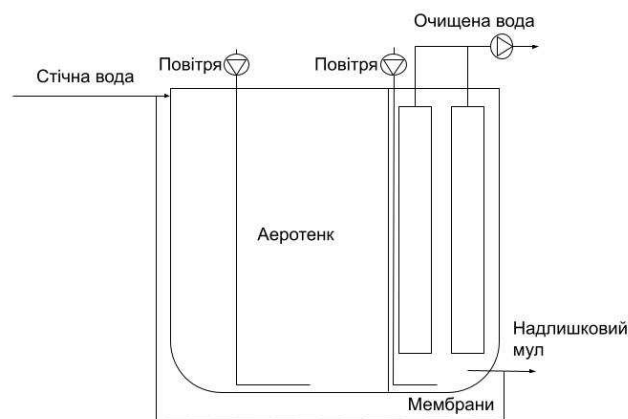
Рис. 1.4. Схема процесу аеробного очищення стічних вод молокозаводів у секвенційному біореакторі [13]

Літературні джерела [13] свідчать про те, що така схема очищення стічних вод молокозаводів є доволі гнучкою та дозволяє накопичувати біомасу у великих кількостях, що забезпечує вилучення до 85% лактози шляхом швидкого бродіння та наступного осідання, що дозволяє досягати високих ступенів очищення за ХСК. Водночас відомо [13], що ці системи очищення мають низькі швидкості вилучення фосфорних сполук, азоту та твердих речовин. Однак, відомі результати досліджень [16] щодо очищення стічних вод молокозаводів у секвенційному біореакторі з вільними осадовими флокулами із застосуванням попереднього механічного очищення. Було досягнуто очищення за ХСК на 97%, вилучено 63% твердих речовин та 38% азоту загального, що можна вважати високим результатом у розрізі зниження органічного забруднення у стоці.

3) Мембранний біореактор (MBR) (рис. 1.5).



а)



б)

Рис. 1.5. Мембранний біореактор для очищення стічних вод молокозаводів: а) з зовнішнім мембранным модулем; б) з внутрішнім мембранным модулем[58]

Згідно з літературними джерелами [13, 58], виділяють два основні типи мембранних біореакторів – з зовнішнім та внутрішнім мембранним модулем. Недоліком внутрішніх мембранних модулів вважають більшу схильність до забруднення у порівнянні з зовнішніми. Загалом, наведені джерела свідчать, що мембранні біореактори застосовуються в меншій мірі для сильноконцентрованих стічних вод молокозаводів, адже високий вміст жирів може забруднювати мембрани та знижувати їх продуктивність. Тому, у випадку використання мембранних біореакторів критично важливою є попередня обробка або розведення стоків.

Водночас відомі результати досліджень [58, 64, 65], що свідчать про високу ефективність використання мембранних біореакторів для очищення стічних вод молокозаводів. Зокрема для неконцентрованих та помірно концентрованих стічних вод було досягнуто зменшення показників БСК та ХСК на 85-99%, а вміст загального азоту на 13-96%. Для окремих зразків спостерігалось до 10 разів ефективніше очищення у порівнянні з традиційним очищення в аеротенку.

4) *Біофільтри*. Для очищення стічних вод молокозаводів також застосовують метод закріпленої біоплівки, що реалізується у біофільтрах. Відомо, що саме високонавантажувальні біофільтри доцільно застосовувати для стічних вод молокозаводів [66] (рис. 1.6).

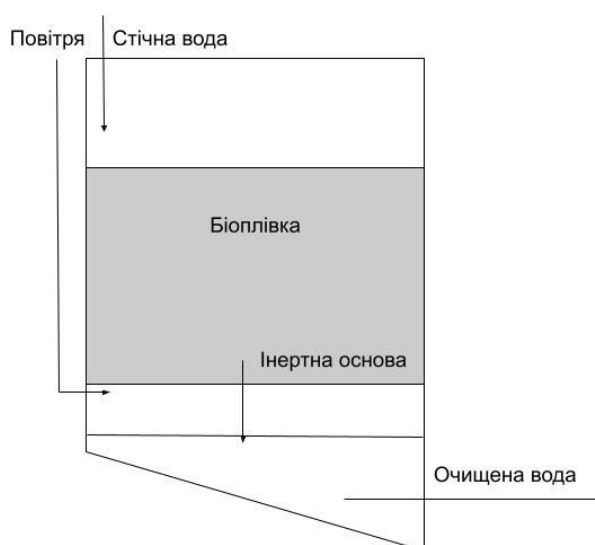


Рис. 1.6. Біофільтр для очищення стічних вод молокозаводів [66]

Виділяють [18] окремі переваги даної технології у порівнянні з активним мулом: зменшення кількості осадів, менший рівень вологості біоплівки, відсутність активного мулу, що набрякає, тощо. Однак, процес біофільтрування стічних вод молокозаводів має і ряд недоліків: потреба у попередній обробці або розведенні стоків, швидке замулення фільтрів через розвиток грибів та нитчастих бактерій, та інші.

5) *Природні об'єкти аеробного очищення.* Фахівцями [17, 18] також передбачається можливість біологічного очищення неконцентрованих стічних вод молокозаводів у природних об'єктах, зокрема на полях фільтрації, зрошення та біоставках. Однак, такі об'єкти мають низьку ефективність, потребують великих площ, несуть значні потенційні ризики забруднення поверхневих і підземних вод, а також накопичують іони металів [17, 18].

Спори та процеси анаеробного очищення.

1) *Анаеробні фільтри.* Сьогодні застосовують анаеробні біореактори, що містять шар іммобілізованого завантаження у вигляді біоплівки (рис. 1.7).

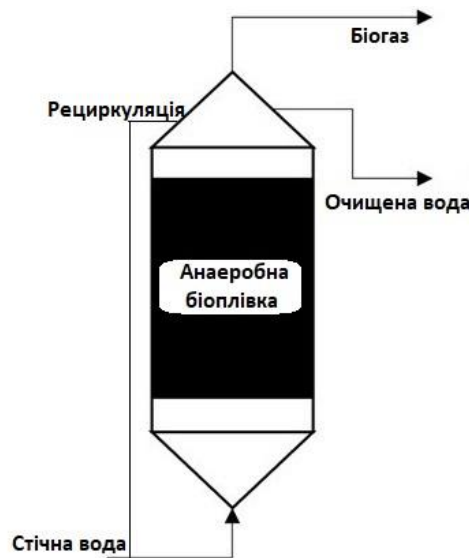


Рис. 1.7. Схема очищення стічних вод молокозаводів на анаеробному фільтрі [13]

Літературні джерела [17, 67, 68] свідчать про те, що застосування анаеробного фільтру найкраще підходить для неконцентрованих стічних вод

молокозаводів та дозволяє досягати до 90% зниження за ХСК у таких випадках. Водночас, у випадку високого вмісту жирів, ефективність роботи даної споруди різко знижується. Анаеробні біофільтри можуть вилучати лише до 40% жирів у стоці. Поряд із цим окремі дослідження свідчать про порушення стійкості біоплівки внаслідок завантаження жирами.

2) *Анаеробний реактор з насипним шаром (APBR)*. Як стверджують фахівці [69], даний реактор є максимально близький до анаеробного фільтру за своїм принципом роботи. а стічні води можуть подаватись у висхідній або низхідній конфігурації (рис. 1.8).

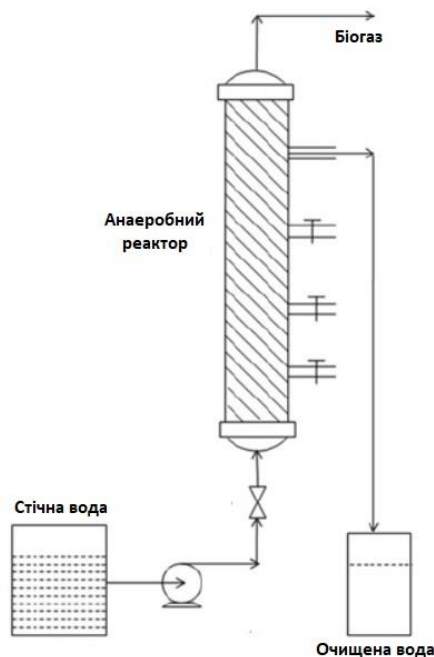


Рис. 1.8. Схема очищення стічних вод молокозаводів на анаеробному реакторі з насипним шаром [69]

Відомі результати досліджень [16, 17, 69, 70], які свідчать про те, що реактори з насипним шаром забезпечують високі рівні очищення стічних вод молокозаводів, зокрема концентрованих. Для сироватки з ХСК 59000 мгО₂/л було досягнуто ступінь очищення 90%, при часі затримки у 2,5 доби. Водночас відомо про здатність вилучати до 93% летких речовин та 90% завислих речовин з молочних стічних вод. Однак дані реактори мають ряд недоліків, зокрема накопичення надлишкової біомаси призводить до залипання у реакторі. Також, відомо, що у випадках ударних навантажень, відбувається порушення роботи

даної споруди, а повернення до нормального режиму роботи відбувається упродовж 6-16 годин.

3) Анаеробний реактор типу UASB (з висхідним потоком і муловим шаром) (рис. 1.9).

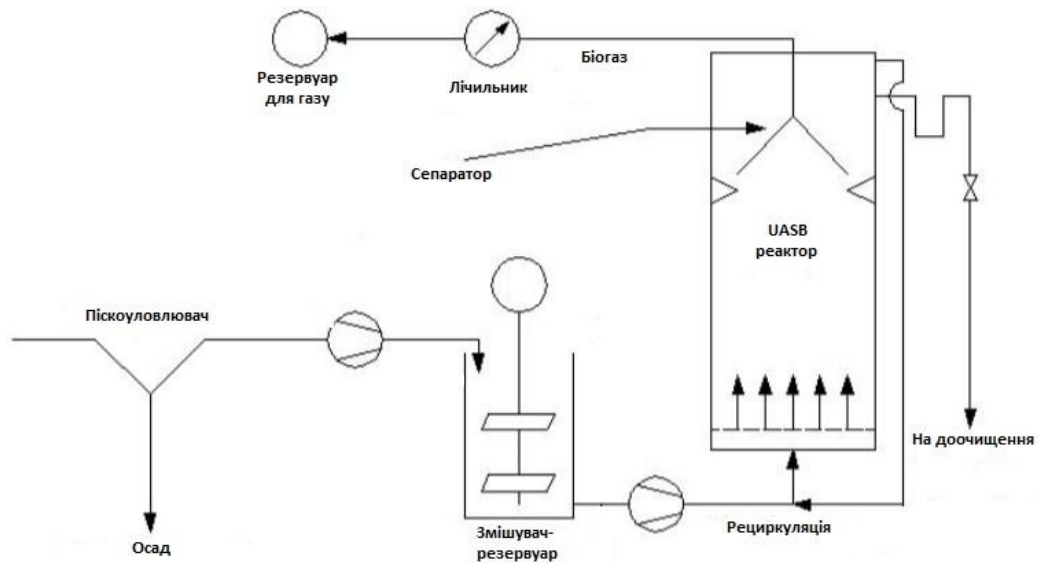


Рис. 1.9. Схема очищення стічних вод молокозаводів на анаеробному реакторі типу UASB [71]

Застосування анаеробного очищення на UASB реакторі у відомих працях відносять до первинного, вторинного та третинного біологічного очищення [57, 58]. Згідно з опублікованими роботами [17, 69, 72], такі реактори є рекомендованими для очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з ХСК до 40000-50000 мгО₂/л. Стверджується, що в таких реакторах відбувається мінералізація до 80% білків, розчинного ХСК та деградації летких жирних кислот, а також видаляється до 60% жирів. Результати досліджень [73, 74] вказують на можливість досягнення зниження ХСК до 90-96% для концентрованих стічних вод, що містять сироватку. Водночас зазначається про проблему накопичення надлишкової біомаси, особливо у випадках високого вмісту жирів у стоці, а також суттєвий вплив високих концентрацій іонів Ca²⁺ на процес очищення [73, 75].

Для даної споруди передбачаються невисокі експлуатаційні витрати та утворення біогазу як побічного продукту процесу очищення. Водночас вчені [73,

76, 77] окреслюють ряд недоліків даного процесу очищення, що значно обмежують його економічну ефективність. Зокрема це тривалий період введення споруди в експлуатацію, необхідність ретельного попереднього очищення стоку, підвищене енергоспоживання на підігрів у холодну пору року, чутливість до окремих токсичних компонентів стічних вод, що може призвести до потреби у перезапуску та відновлення споруди, а також значні витрати на організацію системи збору та очищення утвореного біогазу. Таким чином біогаз, що продукується може не приносити ніякого економічного ефекту взагалі з огляду на поширену практику його спалювання на вітчизняних підприємствах, на противагу дороговартісній утилізації. Враховуючи дані особливості, схема очищення концентрованих стічних вод із застосуванням анаеробного процесу на UASB реакторі, що запропонована у праці [71] (рис. 1.9) буде використана при здійсненні порівняльного техніко-економічного аналізу у Розділі 4.

4) *Метантенк традиційний*. Згідно літературних джерел, дана споруда є дещо застарілою за принципом дії, де стічна вода очищається протягом тривалого періоду часу [60, 78]. Серед переваг виділяють значно меншу кількість осаду у порівнянні з аеротенками, менше енергоспоживання та площу необхідну для організації процесу очищення [17, 56, 79]. Водночас основною перевагою метантенків є отримання метану та білокової біомаси, як супутньої продукції процесу очищення [23]. Однак у працях [17, 79, 80, 81] також окреслено широкий ряд недоліків, зокрема тривалий час формування активного мулу та метаногенезу, мала швидкість процесу очищення, чутливість до змін середовища та присутності окремих компонентів у стічній воді, неможливість вилучення фосфору, а також інші операційні складнощі.

Поряд з розглянутими спорудами анаеробного очищення відомо також про застосування *мембранних анаеробних біореакторів та комбінованих анаеробних систем* [17]. Зокрема відомі результати дослідження щодо застосування анаеробного мембранного біореактору з вбудованою мікрофільтраційною мембраною, яка забезпечила вилучення понад 99% органічних речовин з концентрованих стічних вод сирзаводу (сироватки), що мали вхідне значення

$XCK = 63000 \text{ мгО}_2/\text{л}$. Водночас встановлено [82], що такі реактори є чутливими до змін температури. Щодо прикладів застосування комбінованих анаеробних систем, то у працях [17, 83] наведені результати щодо очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, що містять сироватку з використанням поєднання ацидогенного метантенку з постійним перемішуванням та анаеробного реактору типу UASB, що забезпечило зниження показника ХСК на 90% за 4 доби.

Таким чином, застосування окремо розглянутих споруд та процесів біологічного очищення стічних вод молокозаводів реалізується в типових схемах [18, 58, 84], приклади яких наведено на рисунках (Рис. 1.10-1.11). Водночас, на практиці існує набагато ширший перелік *типових схем біологічного очищення*.

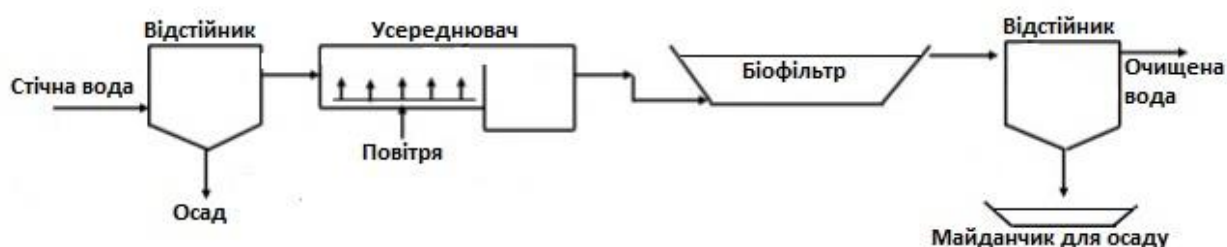


Рис. 1.10. Типова схема аеробного біологічного очищення стічних вод молокозаводів [84]

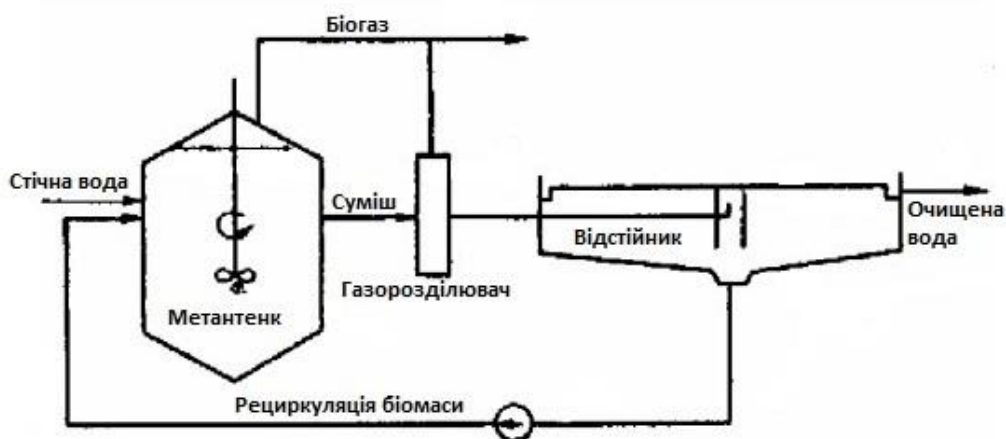
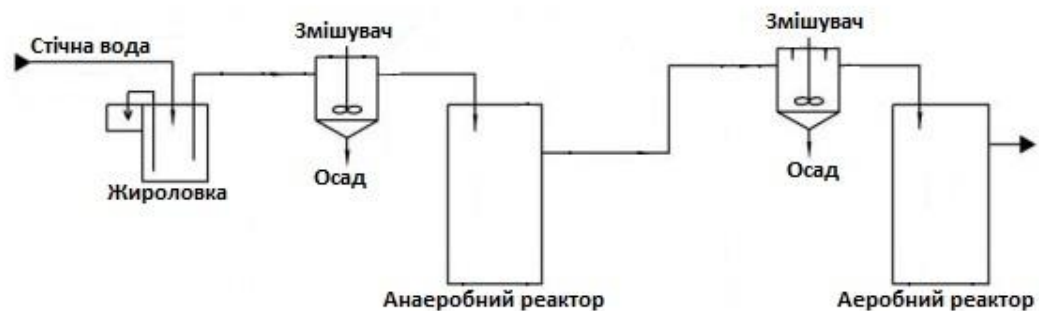
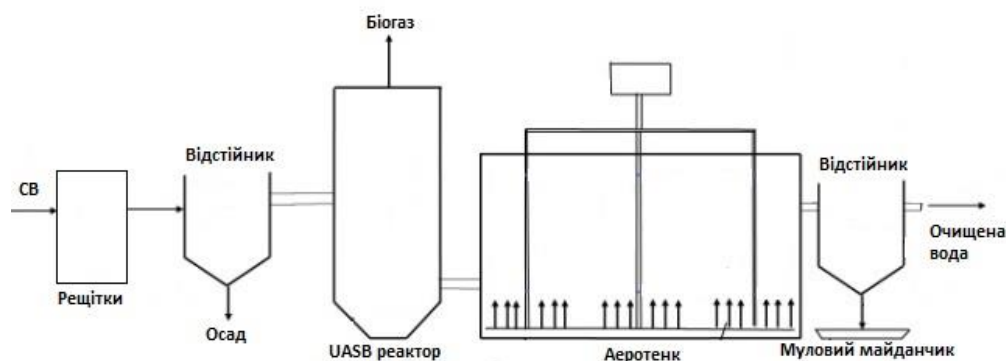


Рис. 1.11. Типова схема анаеробного біологічного очищення стічних вод молокозаводів [58, 78]

Водночас науковці та фахівці [13, 17] розглядають також і комплексні процеси *аеробно-анаеробного* очищення стічних вод молокозаводів. Стверджується, що аеробна стадія ефективно видаляє аміак та фосфор, БСК, а анаеробна стадія видаляє нітрати, вуглець та ХСК. Відомі результати досліджень з рівнем зниження ХСК до 95%, з вхідним ХСК=10000 мгО₂/л. У інших працях [21, 85] наведені результати роботи комплексного процесу очищення на анаеробному реакторі типу UASB та аеротенку, які свідчать про 98% зниження показника ХСК та вмісту азоту для стічних вод сирзаводу (сироватка) з вхідним ХСК=10000 мгО₂/л. Таким чином, комплексні біологічні процеси очищення можуть передбачати застосування реакторів з насипним шаром, анаеробних фільтрів, анаеробних реакторів типу UASB, та будь-яких інших розглянутих вище споруд. Науковці вважають, що такі системи є універсальними та можуть бути індивідуально підібрані залежно від типу стічних вод. Типові схеми комплексного біологічного очищення наведені на рис. 1.12 [63, 86].



(а)



(б)

Рис. 1.12. Типові схеми комплексного біологічного анаеробно-аеробного очищення стічних вод молокозаводів [63, 86]

Таким чином, аналізуючи розглянуті у даному розділі споруди та процеси біологічного очищення можна провести порівняння анаеробного та аеробного очищення концентрованих стічних вод молокозаводів. У розглянутих працях [13, 17, 18] більшою мірою рекомендується як самостійний процес анаеробного очищення у зв'язку з надлишковою біомасою, що утворюється в аеробному процесі, а також більш економічним анаеробним процесом, утворенням супутніх продуктів в ході анаеробного процесу, а також високими рівнями органічного забруднення, яке не може опрацювати аеробний процес. Водночас стверджується, що анаеробний процес самостійно теж не забезпечує необхідну глибину очищення стічних вод. Поряд із цим, у працях [17, 87, 88] особливу увагу приділено перевагам іммобілізованої мікрофлори, як аеробної так і анаеробної, яка дозволяє здійснювати складні багатостадійні процеси очищення, стабілізувати процес загалом, підвищити окислювальну здатність та підвищити

Таблиця 1.5

Порівняльна характеристика процесів біологічного очищення стічних вод
молокозаводів [13, 14, 58]

Параметр/характеристика	Аеробний процес	Анаеробний процес
Енергоспоживання	Високе	Низьке
Утворення біомаси	Високе	1/6-1/8 від аеробного
Вплив жирів на очищення	Незначний	Значний
Вплив ударних навантажень	Помірний	Значний
Виробництво енергії	-	Біогаз
Зниження ХСК	95%	70-90%
Вилучення азоту, фосфору	Високе	Низьке
Розвиток мікрофлори	Швидкий	Повільний
Чутливість до температури	Низька	Помірна
Потреба у підлученні	Ні	Так
Потреба у площах	Висока	Низька
Капітал	Низький	Високий
Витрати на обслуговування	Високі	Низькі

стійкість реакторів до ударних забруднень. Загалом, порівняльна характеристика процесів аеробного та анаеробного очищення стічних вод молокозаводів наведена у табл. 1.5 [13, 14, 58].

Дані з таблиці (табл. 1.5) свідчать про те, що кожен з процесів має свої недоліки та переваги. Поряд із цим, жодний з процесів біологічного очищення не передбачає вилучення та утилізації цінних компонентів стічних вод молокозаводів, таких як білки, що є вагомим недоліком технології біологічного очищення загалом. Водночас літературні дані свідчать про те, що жоден із самостійних процесів біологічного очищення не здатний забезпечити достатній рівень очищення у випадку надходження сильноконцентрованих стічних вод, які містять сироватку. Це виявляє потребу у застосуванні комбінованих схем очищення, що передбачатимуть також і процеси фізико-хімічного очищення.

1.2.2. Схеми фізико-хімічного очищення

Окрім традиційних біологічних процесів очищення, сьогодні ефективно застосовуються також і процеси фізико-хімічного очищення стічних вод молокозаводів. Такі процеси застосовують з метою вилучення завислих речовин та зменшення концентрації неорганічних та органічних забруднень. Здебільшого фізико-хімічні процеси не є самостійними очисними спорудами, а імплементуються для попереднього очищення або доочищення молочних стоків. Процеси та споруди фізико-хімічного очищення є менш чутливими до якісних показників стічних вод у порівнянні з біологічними та можуть застосовуватись у широкому діапазоні їх значень. До фізико-хімічних процесів очищення фахівці відносять [14, 56] коагуляцію, флокуляцію, мембранні процеси, реагентну обробку, адсорбцію, флотацію та інші.

Згідно з опублікованими працями, найбільш поширеною є практика застосування процесу *коагулювання* в очищенні стічних вод молокозаводів, у різних його формах та поєднанням з *флокуляцією* та *електрохімічними процесами* [13, 57, 61, 89].

Коагулювання розчином FeCl_3 забезпечує ефективне вилучення нерозчинних компонентів стічних вод, як органічних так і неорганічних. Це дозволяє уникати надмірного накопичення щільних відкладів та знижувати рівень зольності активного мулу при наступному біологічному очищенні. Також, застосування коагулювання для стоків з лужним середовищем підвищує його ефективність за рахунок посилення гідролізу хлориду заліза та активнішого утворення гідроксиду заліза, який діє як адсорбент. Водночас коагуляція є гнучким процесом і дозволяє очищувати стоки різних концентрацій шляхом регулювання витрати реагенту ($5\text{--}300 \text{ л/м}^3$), що у свою чергу передбачає відповідний об'єм споруд на які він подається. Більше того, коагулювання хімічно трансформує токсичні компоненти у стічних водах, що мають інгібуючий вплив на процеси життєдіяльності мікрофлори в аеробних умовах біологічного очищення. Вплив коагулювання на наступні процеси біологічного очищення також пов'язаний з попередженням процесів гниття, покращенням органолептичних показників, структурно-механічних властивостей осадів та освітленням стоку.

У праці [89] стверджується, що здебільшого процеси коагулювання та флокуляції здійснюють одночасно на очисних спорудах для вилучення зважених, колоїдних та розчинених речовин з неочищених стічних вод. Водночас, згідно з [57] процес коагулювання-флокуляції із застосуванням заліза хлориду ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$), алюмінію сульфату ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$) та вапна ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) також знижує і показники БСК та ХСК стічних вод молокозаводів з одночасним проясненням. Водночас відомо [13, 57] про ряд недоліків застосування неорганічних коагулянтів, зокрема утворення значної кількості осадів з підвищеним вмістом металів, що потребують окремої утилізації, а також вплив на рН стоку. Водночас існують ризики пов'язані з вторинним забрудненням стічних вод хлоридами. Окремо відзначається можливе пригнічення діяльності мікрофлори на біологічній очистці, а також можливість присутності солей алюмінію або заліза в очищеній воді. Тому вченими як альтернатива

пропонуються також синтетичні полімерні коагулянти, наприклад поліалюмінію хлорид та природні коагулянти [57, 61].

У праці [61] щодо очищення стічних вод молокозаводів пропонується застосування рисового лушпиння як природного коагулянту, яке є побічним продуктом розмелювання рису. Застосування даного коагулянту з дозою 5 мг/л, низьким рН та температурою до 30 °С забезпечує зниження БСК на 71% та ХСК на 80%, вилучення до 73% завислих речовин. У інших роботах [90, 91] наведені результати щодо застосування окремих культур молочнокислих бактерій як природних коагулянтів. Ці бактерії ферментують лактозу та денатурують молочні білки стічних вод, як наслідок ХСК знижується до 78%. Цей напрямок є перспективним у контексті наступних досліджень.

Поряд із цим відомо [13, 57, 92] про застосування процесу електрокоагуляції з використанням алюмінієвих та залізних електродів. Електрокоагуляція здійснюється шляхом індукування контрольованої електрогенерації коагулянтів та флокулянтів під дією постійного струму (гідроксиди заліза та алюмінію). Такий процес забезпечує часткове вилучення білків та жирів зі стічних вод молокозаводів та як наслідок зменшення ХСК до 97% для неконцентрованих стічних вод, а також їх значне прояснення. Серед переваг даного процесу також виділяють просту експлуатацію та відносну стійкість до зміни середовища стоку. Водночас у процесі електрокоагуляції можуть виникати труднощі з вилученням вуглеводів, зокрема лактози.

Також у працях [18] пропонується спільне застосування процесів коагуляції та *флотації*. Процес флотації характеризується здатністю забезпечувати високий ступінь прозорості оброблених стічних вод (понад 90%), при цьому істотно знижується показник БСК_{повн}. Водночас, флотація діє виключно на гідрофобні частки, утворюючи флотокомплекси за рахунок гідрофобних сил, що групуються у флотошлам, який вилучають у процесі очищення. Враховуючи той факт, що білки є гідрофобними частинками, флотація забезпечує ефективне вилучення залишкових концентрацій білків у концентрованих стічних водах молокозаводів, що містять сироватку.

Науковці стверджують що самотійно флотація не є ефективним процесом очищення стічних вод молокозаводів, однак спільне застосування з коагулюванням-флокуляцією або електрокоагуляцією дозволяє значно підвищити зменшення показників БСК та ХСК – до 75% для неконцентрованих стічних вод. Водночас такі схеми очищення мають такі недоліки як складність реагентного господарства та великі об’єми осадів. Типова схема такої технології фізико-хімічного очищення стічних вод молокозаводів наведена на рис. 1.13 [18].

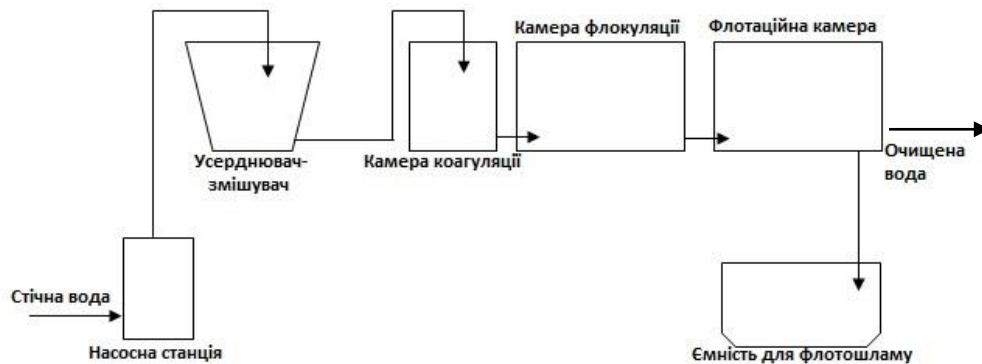


Рис. 1.13. Схема фізико-хімічного очищення стічних вод молокозаводу (коагулювання-флокуляція-флотація) [18]

Згідно з опублікованими роботами [13, 57, 58, 89], значно поширеними є також *мембранні процеси очищення* стічних вод молокозаводів (рис. 1.14). У роботі [58] мембранні процеси розглядаються як третинний процес очищення стічних вод молокозаводів, який дозволяє досягати нормативних значень за основними показниками.

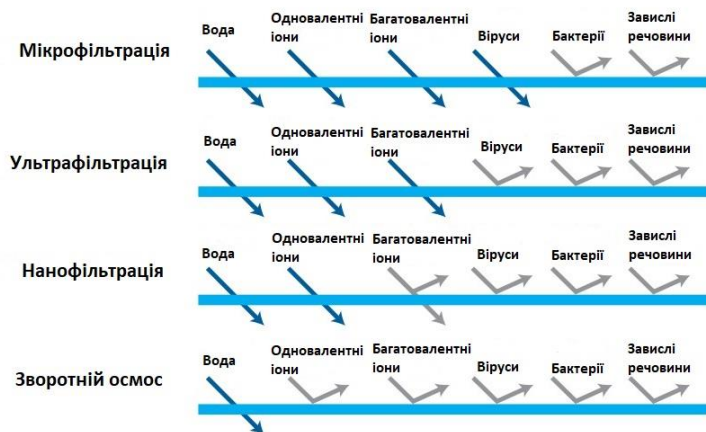


Рис. 1.14. Основні мембранні процеси очищення стічних вод молокозаводів [58]

Вчені стверджують [13, 89], що мембранні процеси це екологічно чиста технологія нетермічного очищення стічних вод, що є критично важливим для стоків з високим вмістом білкових компонентів. Водночас зазначається, що вплив на зміни загально азоту, ХСК та БСК мембранною фільтрацією самостійно є незначним. Однак існують результати застосування зворотнього осмосу, які свідчать про зниження ХСК на 85%, а також про успішне застосування нанофільтрації як третинної очистки стічних вод молокозаводу зі зменшенням ХСК до 98%. Проте в обох випадках це не є самостійна очисна споруда. Поряд з цим, автори розглядають також і більш новий процес прямого осмосу для очищення стічних вод молокозаводів, який дозволяє концентрувати рідкі середовища без застосування гідравлічного тиску, завдяки використанню осмотичного агенту (розчин для вилучення).

Водночас найбільш поширеним є процес ультрафільтрації, який розглядається і як процес обробки молочної сироватки з метою вилучення цінних компонентів [13, 58]. Цей процес забезпечує отримання концентрату сироваткових білків та лактози з молочної сироватки як основного потоку концентрованих стічних вод. Серед недоліків ультрафільтрації виділяють високу енергоємність, високу капітальну вартість та вартість заміни пошкодженого обладнання. Також, постійною проблемою є закупорення пор мембран та створення так званого динамічного поверхневого шару, що призводить до значних фінансових затрат [93]. Враховуючи дані особливості, схема очищення

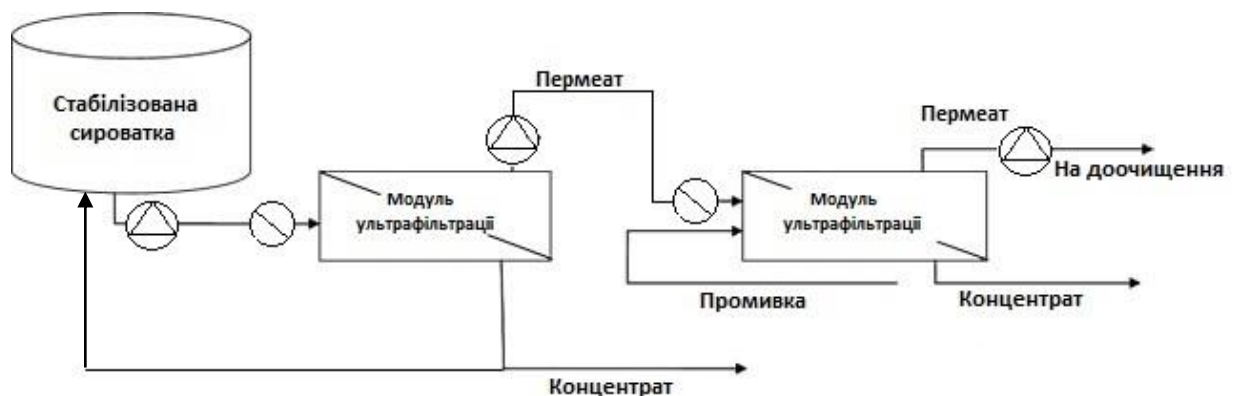


Рис. 1.15. Схема очищення концентрованих стічних вод молокозаводів із застосуванням процесу ультрафільтрації [94, 95]

концентрованих стічних вод із застосуванням процесу ультрафільтрації, що запропонована у працях [94, 95] (рис. 1.15) буде використана при здійсненні порівняльного техніко-економічного аналізу у Розділі 4.

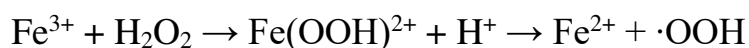
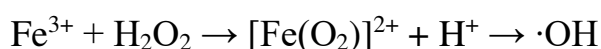
Також, має місце застосування інших фізико-хімічних процесів очищення стічних вод молокозаводів [57, 96]: адсорбція активованим вугіллям, яке здатне адсорбувати широкий спектр органічних сполук; реагентна обробка, зокрема окислення реагентами та корекція рН (вапнування, спільне введення сульфату/хлориду (III) заліза та пероксиду водню, тощо); обробка стічних вод чистим киснем для підвищення ступеня очищення за ХСК, яка розглядається кагортою науковців як потенційна заміна біологічній очистці, та інші.

Зокрема, за *реагентної обробки*, застосовують вапнування розчином $\text{Ca}(\text{OH})_2$, яке дозволяє не тільки підвищити рівень рН середовища стічних вод, але також і забезпечити утворення флокул, які адсорбують лактозу та продукти її ізомеризації (галактоза, глюкоза). Більше того, вапнування порушує баланс кальцію в білковій системі стічних вод, за рахунок зміни концентрації іонів Ca^{+2} . Це пояснюється тим, що кальцій у формі фосфатів кальцію зв'язаний з κ -казеїном має пряму залежність від вмісту розчинного кальцію в системі, а зміна балансу між зв'язаним та розчинним кальцієм може викликати зменшення заряду міцел κ -казеїну та порушувати їх стійкість. Таким чином, при вапнуванні здійснюється вплив на структуру білкових компонентів внаслідок збільшення концентрації розчиненого кальцію. Водночас додавання іонів кальцію з вапнуванням забезпечує наступне осадження фосфатів стічних вод, що не тільки впливає на співвідношення кальцій:фосфати, але також забезпечує наступне покращення роботи біологічних споруд очищення. Отже, вапнування не тільки осаджує лактозу, але також і забезпечує вилучення залишкових білкових компонентів у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів.

З іншого боку, застосування виключно вапнування забезпечує коригування окисно-відновних властивостей середовища за показником E_h , зокрема у бік зниження його значень, що може на наступних етапах очищення пригнічувати діяльність аеробної мікрофлори. Водночас, спільне застосування вапнування з

флокуляцією забезпечує утворення органічних зкоагульованих пластівців, які випадають у осад, який потім легко піддається розділенню. Застосування флокулянту також знижує витрати вапна і таким чином забезпечує дещо нижчі значення рН для ізомеризації лактози, що дозволяє забезпечувати оптимальні умови для наступного біологічного очищення аеробною мікрофлорою.

Поряд із цим, поширеним також є окиснення розчином 40% H_2O_2 , яке дозволяє досягти глибокого окислення розчинних органічних сполук, а також забезпечує утворення пергідроксокомплексів. Утворення координаційних сполук пергідроксокомплексів при взаємодії пероксидом водню з іонами металів:



Дані сполуки одночасно виступають і окисниками і сорбентами завдяки високій реакційній здатності та виділенню активних радикалів (OH , OOH). Водночас пергідроксокомплекси впливають на заряд білків та жирів, а також їх розчинність і навіть можуть викликати ефект їх агрегації, подібно до ефекту флокуляції. Також, введення пероксиду водню в процесі очищення забезпечує сприятливі умови для процесів життєдіяльності мікрофлори в аеробних умовах.

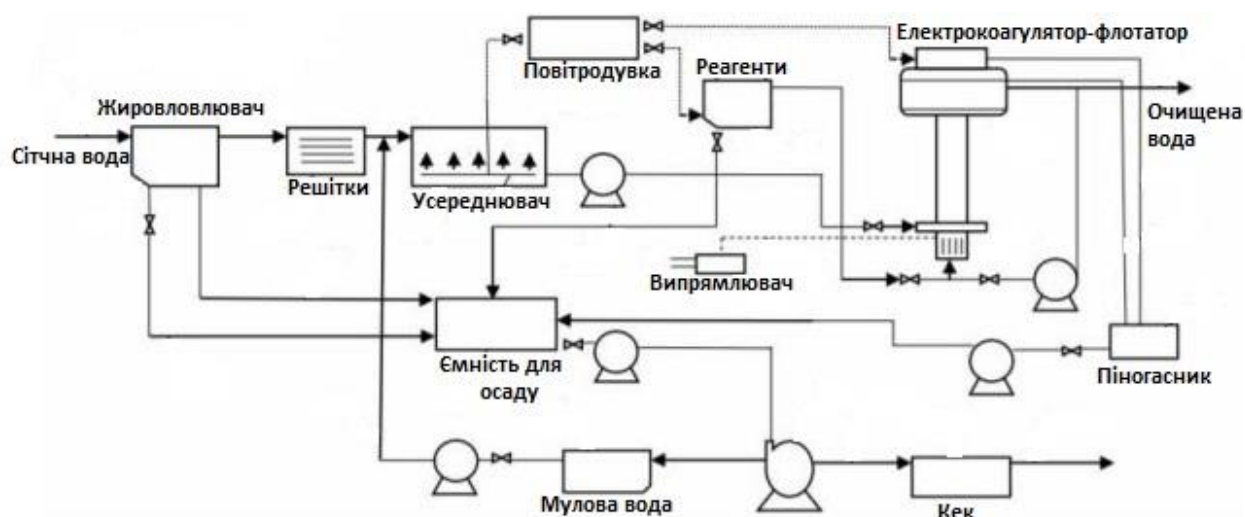


Рис. 1.16. Типова схема комплексного фізико-хімічного очищення стічних вод молокозаводів [97, 98]

Узагальнюючи розглянуті процеси очищення, як приклад наведена типова схема фізико-хімічного очищення стічних вод молокозаводів на рис. 1.16 [97, 98].

Аналізуючи наведені у розглянутій літературі [13, 57, 58, 89, 92, 96] процеси фізико-хімічного очищення можна узагальнити відомі дані щодо їх основних характеристик (табл. 1.6)

Таблиця 1.6

Характеристика основних процесів фізико-хімічного очищення стічних вод молокозаводів [13, 57, 58, 89, 92, 96]

Процес	Характеристика	Вхідна СВ	Очищена СВ	Ступінь очищення
Коагулювання	Попереднє очищення + сульфат заліза / сульфат алюмінію / хлорид кальцію / хлорид заліза	8400 мгО ₂ /л	3190-840 мгО ₂ /л	ЗР до 94%, фосфор до 89%, ХСК: 62-90%
Коагулювання-флокуляція	Попередня обробка + FeCl ₃ / Fe ₂ (SO ₄) ₃	8400 мгО ₂ /л	2940-840 мгО ₂ /л	ХСК: 65%-90%
Електрокоагуляція-електрофлокуляція	Залізні та алюмінієві розчинні електроди	3110 мгО ₂ /л	62 мгО ₂ /л	ХСК: до 98%, Фосфор до 89%, Азот до 81%
Мембранне очищення	Ультрафільтрація / нанофільтрація / зворотний осмос	5050 мгО ₂ /л	51 мгО ₂ /л	ХСК: до 99%, Фосфор до 89%, Азот до 86%
Адсорбція	Порошкоподібне активоване вугілля	1023 мгО ₂ /л	409-205 мгО ₂ /л	ХСК: до 60-80%, фосфор до 100%
Реагентна обробка	Попереднє очищення + Ca(OH) ₂ + FeSO ₄	5096 мгО ₂ /л	1784-765 мгО ₂ /л	БСК: 65-85%

Таким чином, процеси фізико-хімічного очищення стічних вод молокозаводів, зокрема концентрованих не рекомендовано розглядати як самостійні технології очищення. Однак з огляду на можливість значно покращити ефект очищення за усіма основними показниками (ХСК, БСК, завислі речовини, азот, фосфор, жири), що забезпечують традиційні біологічні процеси, рекомендовано застосовувати фізико-хімічні процеси в рамках комбінованих схем очищення.

1.2.3. Комбіновані схеми очищення

Враховуючи складність очищення стічних вод молокозаводів, зокрема концентрованих, а також те, що ні біологічні, ні фізико-хімічні процеси не забезпечують необхідно ступеня очищення самостійно, впроваджуються комбіновані схеми очищення. Це системи очищення, які передбачають послідовне застосування механічних/гідромеханічних, фізико-хімічних і біологічних процесів очищення, що забезпечує максимальні рівні очищення за ХСК, БСК та іншими основними показниками [17, 89, 99]. У цьому контексті під комбінованими схемами очищення розуміють сукупність типових та елементарних процесів очищення стічних вод молокозаводів. Водночас у даному дисертаційному дослідженні буде розроблено та запропоновано комбіновану схему очищення з точки зору організації процесу, що передбачає локальне очищення (періодичної дії) та централізоване (безперервної дії).

Щодо *механічних/гідромеханічних* процесів очищення, то зазначається [17, 57], що їх застосовують з метою видалення зважених речовин зі стічних вод. Вони не забезпечують значного зменшення органічного навантаження, однак саме їх робота забезпечує стабільний стік для наступних очисних споруд (фізико-хімічних чи біологічних). Саме механічні/гідромеханічні процеси здійснюють видалення великих фракцій забруднювачів та відходів, усереднення коливання органічного забруднення, рН середовища, температури, нейтралізацію миючих засобів та їх залишків. У відомих працях наводиться наступний перелік споруд механічного/гідромеханічного очищення стічних вод молокозаводів: решітки, пісколовки, жироловки, освітлювач з природньою аерацією, освітлювачі-перегнивачі, відстійники.

У працях [100, 101] розглянуто декілька успішно впроваджених проєктів комбінованих систем очищення стічних вод молокозаводів, зокрема для слабкоконцентрованих, концентрованих та сильноконцентрованих стічних вод.

Зокрема, на одному з французьких молокозаводів впроваджена комбінована схема очищення *слабкоконцентрованих стічних вод* сирзаводу, що передбачає поєднання аеробного процесу та мембран (рис. 1.17) [100, 101]. Витрата стічних

вод складає $150 \text{ м}^3/\text{день}$ з $\text{ХСК}=2000 \text{ мгО}_2/\text{л}$ та $\text{БСК}_5=1000 \text{ мгО}_2/\text{л}$. Очищена вода характеризується значеннями $\text{ХСК}=30 \text{ мгО}_2/\text{л}$, $\text{БСК}_5=5 \text{ мгО}_2/\text{л}$. Водночас виробник повідомляє про недоліки процесу, зокрема залипання мембран внаслідок утворення біоплівки, вартість обслуговування, а також вартість заміни мембран кожні чотири роки, або частіше у випадку пошкоджень.

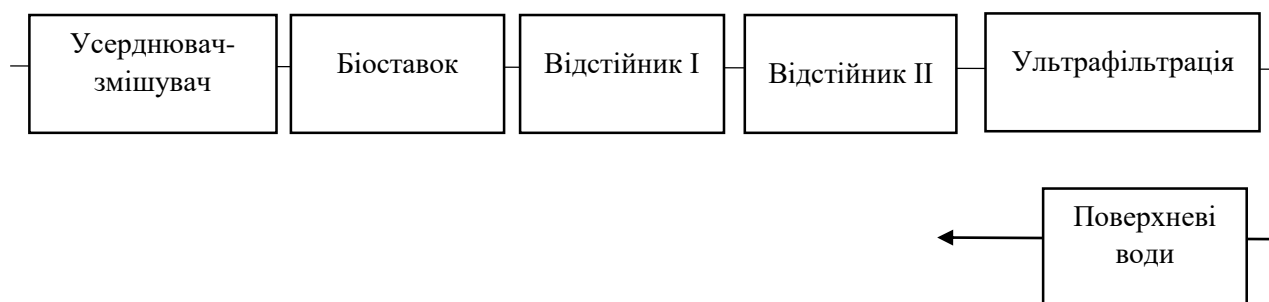


Рис. 1.17. Впроваджена схема комбінованого фізико-хімічного та біологічного очищення стічних вод молокозаводу

Також для очищення *концентрованих стічних вод* на очисних спорудах японського молокозаводу [100, 101] імплементована схема комбінованого механічного, фізико-хімічного та анаеробно-аеробного очищення, з витратою стічних вод $800 \text{ м}^3/\text{добу}$ та $\text{ХСК} 4800 \text{ мгО}_2/\text{л}$. Очищена вода має ХСК на рівні $32 \text{ мгО}_2/\text{л}$, а БСК на рівні $12 \text{ мгО}_2/\text{л}$. Після очищення за даною схемою, воду використовують для технічних потреб молокозаводу, а мул після осушення як добриво в нехарчовому рослинництві (рис. 1.18).



Рис. 1.18. Впроваджена схема комбінованого механічного, фізико-хімічного та анаеробно-аеробного очищення концентрованих стічних вод молокозаводу

Водночас у праці [102] рекомендується для застосування на очисних спорудах молокозаводів комбінована схема з точки зору організації процесу очищення, що включає блок локального очищення *сильноконцентрированных стічних вод* та блок централізованого очищення (рис. 1.19). На блоці локального очищення здійснюється реагентна обробка та фільтрування стоків, який може бути реалізований як на новій ділянці так і в межах існуючої. На блоці централізованого очищення здійснюється послідовне усереднення стоку, анаеробний процес очищення, повторна реагентна обробка, відстоювання осаджених забруднювачів, двоступеневе аеробне очищення, а також напірне фільтрування. Передбачається, що вилучені в процесі очищення осадки можуть бути використанні в кормових цілях. Досягається зменшення ХСК на 85-90% (з 51000 до 8000 мгО₂/л).

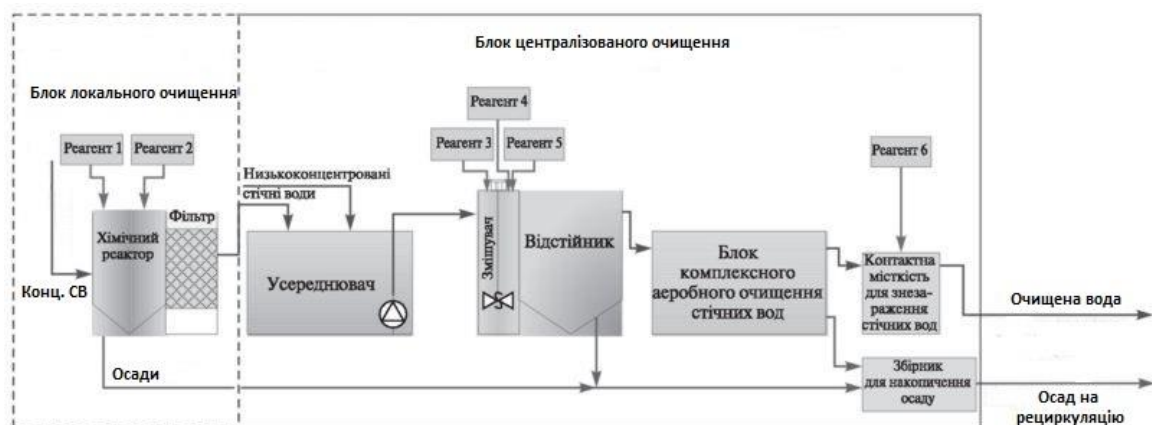


Рис. 1.19. Впроваджена комбінована схема, що включає блок локального очищення сильноконцентрованих стічних вод молокозаводів [102]

Отже, за результатами аналізу літературних джерел можна зробити висновок, що для ефективного очищення концентрованих стічних вод молокозаводів рекомендовано застосовувати комбіновані схеми очищення, зокрема з точки зору організації процесу, що передбачають локальне очищення для сильноконцентрованих стічних вод та поєднують гідро-механічні, фізико-хімічні та біологічні процеси.

1.3. Сироваткові білки та їх агрегативна стійкість у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів

Результати проведеного аналізу наукових праць свідчать про можливість зниження органічного забруднення у молочній сироватці за умов вилучення білкових компонентів, а також свідчать про особливу біологічну та фізіологічну цінність окремих сироваткових білків. У свою чергу, з метою вилучення білкових компонентів комплексно, або селективно у процесах очищення стічних вод, попередньо потрібно забезпечити порушення їх агрегативної стійкості, що обумовлюється рядом факторів.

Для аналізу білкових фракцій у контексті їх агрегативної стійкості в даній роботі розглянуто їх вміст та фізико-хімічні характеристики. У свою чергу, в табл. 1.7 наведено результати аналізу фракційного вмісту основних білків молочної сироватки.

Таблиця 1.7

Вміст білкових фракцій молочної сироватки [103, 104]

Фракція	Вміст від загальної кількості білків сироватки, %	Концентрація у сироватці, мг/л	Молекулярна маса, kDa	Ізоелектрична точка pI
β-лактоглобуліни	50-55	3000	18,3	4,9-5,4
β _A -лактоглобуліни				4,9-5,1
β _B -лактоглобуліни				5,2-5,4
β _C -лактоглобуліни				
α -лактальбумін	20-25	1200	14,2	4,2-4,8
Імуноглобуліни (Igs)	10	100–1000	146-970	5,5-8,3
Сироватковий альбумін (BSA)	1–6	100–400	66,2	4,7-4,9
Протеозо-пептонова фракція (PP3)/ Глікомакропептид (GMP)	0-15	0–900	7,0	3,5-4,0
Лактоферин (Lf)	2-3	150	80,0	8,7-8,8
Лактопероксидаза (LPO)	0,5	30	78	9,6
Остеопонтін	0,3	18	60–75	3,5-4,3

Дані з таблиці свідчать про те, що ізоелектричні точки (pI) білкових фракцій, які доцільно вилучати окремо, зокрема β-лактоглобулінів та α -лактальбуміну

знаходяться в межах 4,9-5,4 та 4,2-4,8 відповідно. Ця інформація є важливою у подальшому дослідженні порушення агрегативної стійкості білків у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів.

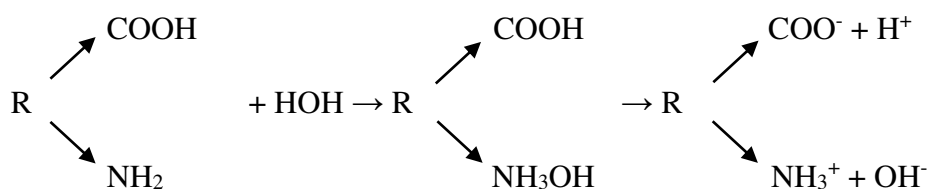
У свою чергу, згідно з основними положеннями колоїдної хімії про стійкість дисперсних систем, *основними складовими агрегативної стійкості білків є:*

1. Безпосередньо частинки білків сироватки;
2. Властивості середовища pH, Eh, rH_2 ;
3. Стабілізатори в системі – мінеральні компоненти сироватки.

Кожна з наведених складових розглянута окремо, а також проведено аналіз основних процесів, що відбуваються з білковою системою під впливом змін факторів, що визначають їх агрегативну стійкість у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів.

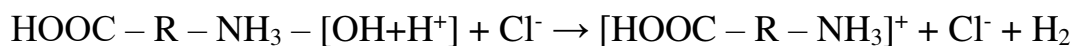
1. Безпосередньо частинки білків. Відомо, що важливим фактором стійкості білків, який безпосередньо пов'язаний з їх структурою є ізоелектричний стан у білковій системі [105], який кількісно виражається величиною ізоелектричної точки (pI). Встановлено, що ізоелектрична точка білків визначається їх амінокислотним складом, зокрема кількістю функціональних груп притаманних для відповідних амінокислот [106].

Відомо, що білки включають групи: карбоксильна $-\text{COOH}$, сульфогрупа $-\text{SO}_3\text{H}$, аміногрупа $-\text{NH}_2$. Білкові молекули, що є продуктами поліконденсації амінокислот, містять основні групи $-\text{NH}_2$ та кислотні $-\text{COOH}$. Дисоціацію цих груп білків, враховуючи гідратацію аміногруп, можна розкрити наступною схемою:

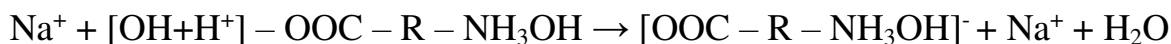


Водночас амфотерність білків яскраво проявляється при зміні значень pH в системі. У кислих середовищах з високою концентрацією іонів H^+ відбувається пригнічення кислотної дисоціації карбоксильних груп та відбувається

інтенсивне *присєднання іонів H^+* (далі *протонування*) до аміногруп, тож білки дисоціюють та реагують з кислотами з утворенням солей, як основи:

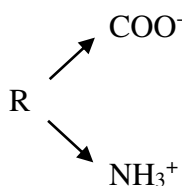


Однак у лужному середовищі, з високою концентрацією іонів OH^- , навпаки відбувається інтенсивна дисоціація карбоксильних груп та *відщеплення іонів H^+* (далі *депротонування*) від основних груп, тож білки дисоціюють та реагують з основами з утворенням солей, як кислоти:

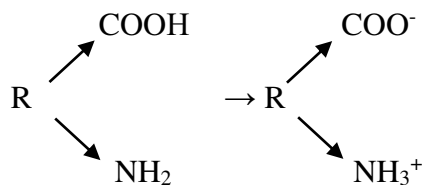


Отже, завдяки протонуванню в кислих середовищах молекули білка заряджаються позитивно, а депротонуванню в лужних – негативно. Відомо, що процеси протонування та депротонування характеризують протолітичну рівновагу у системі.

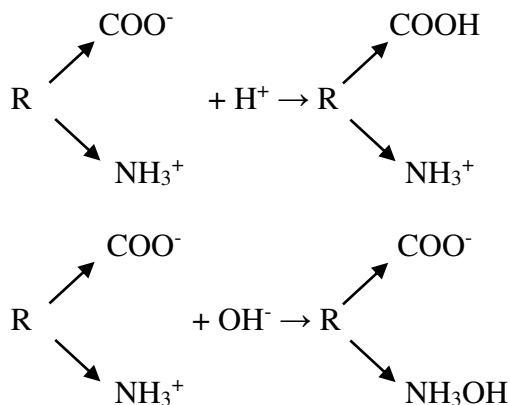
Вважають, що дисоціюючи одночасно з відщепленням іонів H^+ та OH^- , білки в розчинах перебувають у вигляді амфотерних іонів [107]:



Утворення подібного іону здійснюється за рахунок переходу іону водню з карбокисльної групи в аміногрупу:



Таким чином, можна стверджувати, що у білковій системі сироваткових білків відбувається чергування процесів протонування аміногруп та депротонування карбоксильних груп, що викликає чергування у білковій молекулі позитивно заряджених іонів NH_3^+ та негативно заряджених COO^- . Поява позитивного заряду в кислих середовищах і негативного в лужних для нейтральних молекул можна зобразити наступними схемами:



Таким чином, іонізовані групи бічних ланцюгів амінокислот, присутні на поверхні білка, або протоновані, або депротоновані залежно від рН системи, що значно впливає на стабільність і конформацію біомолекул білків у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів.

Водночас процеси протонування та депротоонування груп бічних ланцюгів амінокислот окремих білків та досягнення ізоелектричного стану визначаються також і кислотно-основною рівновагою середовища, тому дану складову агрегативної стійкості білків не можна розглядати у розриві від наступної складової, зокрема властивостей середовища.

2. *Властивості середовища.* Дослідження [40] свідчать про те, що вагомий вплив на нормальний процес вилучення сироваткових білків у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, має регулювання не тільки значення кислотно-основного показника (рН), параметрів температури та часу, що регламентується відомими літературними джерелами, а й контроль значення окисно-відновного потенціалу (E_h) середовища сироватки. Це пояснюється тим, що кислотно-основна рівновага водних систем, зокрема молока та молочної сироватки, тісно пов'язана з окисно-відновною рівновагою, які можуть бути прив'язані кількісно редокс-водневим показником середовища rH_2 , В (1.2):

$$rH_2 = \frac{E_h}{0,029} + 2pH \quad (1.2)$$

де: E_h – окисно-відновний потенціал середовища, В; 0,029 – константа, рН – водневий показник, безрозмірний. [36]

Показник окисно-відновного потенціалу середовища сироватки кількісно характеризує активність електронів в окисно-відновних реакціях. Це свідчить про наявність оберненого зв'язку між окисно-відновною рівновагою середовища та протолітичною рівновагою середовища.

Таким чином, наступною складовою агрегативної стійкості сироваткових білків є властивості водного середовища сироватки, що кількісно характеризуються показниками рН, Eh та gH_2 , а також температурою.

Відомо [108], що ефекти структурних, дисперсних та фазових перетворень білків можуть ускладнюватися залежно від параметрів середовища внаслідок протонування та депротонування іонізованих груп бічних ланцюгів амінокислот, процесів перезарядження, а також гідратації. Ці процеси впливають на білкову систему, що призводить до змін у процесах електростатичного гідрато-адсорбційного фактору стійкості та до змін у процесах утворення сольових мостиків при дії реагентів в межах ізоелектричної точки у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів. [40]

Властивості середовища також мають значний вплив на життєдіяльність бактерій сироватки та процеси їх метаболізму, що практично лишається без уваги при визначенні технологічних параметрів вилучення білків у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів. Водночас відомо, що хоча молочнокислі бактерії не здатні повністю окиснювати білки, вони утворюють проміжні продукти, що відіграє важливу роль в контексті агрегативної стійкості білків [109]. Вчені стверджують, що на швидкість та направлення процесів, які відбуваються під дією молочнокислих бактерій, впливають температура, тиск, рН, окисно-відновні умови середовища та ряд інших параметрів [35].

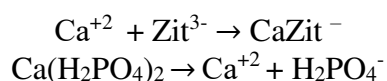
Водночас властивості середовища молочної сироватки є певною мірою попередньо сформовані і залежать також від основних параметрів вхідного молока, технології виробництва основної молочно-білкової продукції, типу використаних молочнокислих заквасок, температури зберігання сироватки, тощо. На параметри середовища впливає також час і умови зберігання сироватки.

Враховуючи нестабільність сироватки, середовище є динамічним за своїми параметрами та швидко змінюючись переходить від одного типу до іншого [110].

Поряд із цим, кількість зв'язаних мінеральних компонентів білком також залежить від фізико-хімічних властивостей середовища, адже кількість зменшується при пониженні температури, а іонна сила підвищується [111]. Таким чином, властивості середовища, як складова агрегативної стійкості білків є нерозривно пов'язані не тільки з безпосередньо частинками білків, але також і з третьою складовою – стабілізаторами в системі.

3. Стабілізатори в системі. Встановлено, що взаємодія між мінеральними компонентами та білками визначає їх електростатичний, гідрато-адсорбційний та структурний фактори стійкості.

В сироватку переходять майже всі мінеральні компоненти молока, а також солі, що використовують при виробництві основного продукту. Слід зауважити особливий вплив кальцію та фосфатів, цитратів на елементи фазових та агрегатних структур білків. Протолітична рівновага пов'язана з дією фосфатів, цитратів, карбонатів та білків. Рівняння нижче відображають стан гетерогенної рівноваги в якій перебувають молекули сироваткових білків з іонами стабілізаторів.



Ca → приєднаний до карбоксильних груп сироваткових білків
↓
Колоїдні фосфати ↔ Сироватковий білок

Відомо, що від колоїдного кальцію залежить концентрація розчиненого кальцію і цитратів (Zi) [112]. Кількість колоїдного кальцію зростає при підвищенні температури, та знижується при пониженні; при пониженні рН - знижується, при підвищенні - зростає; при підвищенні концентрації білків - колоїдний кальцій зростає, при розведенні – знижується. Вважають, що окремі одиниці субміцел з'єднані колоїдним кальцієм. Взаємодія між мінеральними

елементами і міцелами контролюються фізичними величинами: Z - потенціал поверхні; рівень гідратації. Ці характеристики впливають на стабільність білкових компонентів до нагрівання, мікробіологічної заплідненості.

Поряд з цим, фосфатнокислі солі проявляють протолітичну дію шляхом взаємного перетворення гідро- та дигідрофосфатів. При накопиченні кислоти у водній системі частини гідрофосфатів перетворюють в дигідрофосфати:



Існуючі дослідження протолітичної системи вказують, що білками зумовлюється від 35 до 63 % протолітичної дії, в тому числі від 26,3% - 57% казеїном і 8,3%-7% сироватковими білками. Для мінеральних компонентів частка складає від 65 до 37%. [113]

Отже, вилучення окремих фракцій сироваткових білків у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, треба проводити селективно, оскільки вони проявляють протолітичну дію по різному при дії на сироватку солей та кислот, що призводить до змін вмісту мінеральних компонентів. Враховуючи переважаючий стабілізуючий вплив іонів кальцію та фосфатів на сироваткові білки, необхідно забезпечувати селективний вплив саме на ці групи іонів-стабілізаторів.

Таким чином, за результатами аналізу білкової системи концентрованих стічних вод молокозаводів, що включає безпосередньо білки, мінеральні компоненти-стабілізатори та властивості середовища встановлено, що усі компоненти тісно пов'язані з процесами приєднання та відщеплення іонів H^+ (протонування-депротонування) та протолітичною рівновагою загалом, які визначають агрегативну стійкість білків та процеси її порушення. Це потрібно враховувати для забезпечення оптимальних параметрів вилучення білків у процесах локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів.

1.4. Аналіз процесів вилучення сироваткових білків у локальних системах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів

Враховуючи високі біологічну та фізіологічну цінності окремих фракцій сироваткового білка, їх вилучення з молочної сироватки у процесах очищення концентрованих стічних вод сьогодні розглядається як економічно привабливий концепт. Водночас, відомі дослідження показали, що обробка концентрованих стоків потребує значних витрат, обумовлюючи тенденцію до валоризації сироватки – стійкого очищення та вилучення цінних компонентів [114, 115, 116].

Валоризація сироватки стала не лише глобальною тенденцією, а й головним майбутнім викликом у рамках практичного впровадження принципів циркулярної економіки у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, що містять сироватку [117]. З цією метою науковці продовжують дослідження щодо розробки нових ефективних технологій очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, що передбачають вилучення білків.

На практиці, з метою вилучення сироваткових білків, найбільш широко застосовують мембранні процеси, зокрема процес *ультрафільтрації*. Літературні джерела [118] свідчать про те, що ретентат після процесу ультрафільтрації молочної сироватки може мати рівень збагачення білком до ~80%. Водночас аналіз робіт [93, 119, 120] дозволяє зробити висновки, що спосіб ультрафільтрації не забезпечує вихід чистого комплексу білкових компонентів у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів. Однак, саме можливість отримання концентрату сироваткових білків зробила спосіб ультрафільтрації найбільш поширеним сьогодні.

Відомо, що подібність розмірів фракцій β -лактоглобуліну та α -лактальбуміну є фактором значного ускладнення їх селективного вилучення в процесах очищення стічних вод методом мембранної фільтрації. Однак, існує ряд успішних досліджень та запатентованих технологій, що включають ультрафільтрацію як один з етапів у процесах селективного вилучення сироваткових білків [93, 119, 121]. Наприклад, відомо про технологію

розроблену Nilmar Ingredients, що передбачає процес концентрування фракції, збагаченої α -лактальбуміном. Також є ряд результатів ефективного використання ультрафільтрації у поєднанні з сорбційними методами, відцентровими, іонного обміну, тощо. [121, 122]

Однак, відомо про значні недоліки процесу ультрафільтрації, зокрема фоулінг мембран та утворення гелевого шару з відкладень білка та мінеральних осадів. Таке забруднення може стати незворотним, якщо концентрація окремого компонента зростає до такої міри, що на мембрані відбуватиметься осадження. У випадку кольтматації відбувається періодична промивка мембран, однак з часом їх ресурс зменшуватиметься, що призводить до значних фінансових затрат.

Загалом, ультрафільтрація не може виступати самостійним способом селективного вилучення сироваткових білків, але має високий потенціал для ефективного використання у комбінації з іншими процесами очищення концентрованих стічних вод молокозаводів.

Водночас, літературні джерела [123] свідчать про те, що за останні 20 років вченими було проведено ряд досліджень щодо застосування *іонного обміну* в процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів. Окремі дослідження [124, 125] свідчать, що застосування процесу іонного обміну в локальних циклах очищення стічних вод молокозаводів є екологічно чистою та недорогою технологією відновлення цінних компонентів та селективного вилучення окремих компонентів стоків [126, 127]. Водночас у даній дисертаційній роботі передбачається можливість порушення складових агрегативної стійкості сироваткових білків у процесі іонного обміну.

Застосування іонного обміну у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів може забезпечувати вилучення стабілізаторів з білкової системи, зокрема мінеральних компонентів, а також безпосередньо білкових фракцій з використанням окремих типів іонообмінних смол. Застосування процесу іонного обміну в процесах очищення концентрованих стічних вод, що включає вилучення білків сироватки можна зобразити у вигляді наступної схеми (Рис. 1.20) [128].

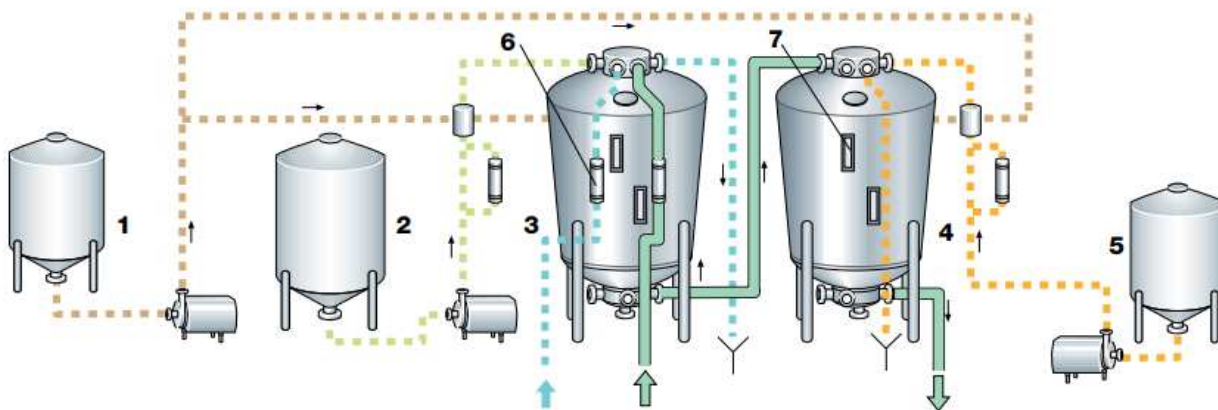
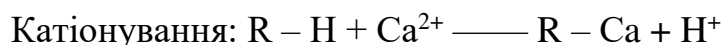


Рис. 1.20. Процес локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів із застосуванням процесу іонного обміну:

1 – Блок дезінфекції, 2- Резервуар з реагентом, 3 – Блок катіонування, 4 – Блок аніонування, 5 – Резервуар з реагентом, 6 – витратомір, 7 – віконце [128]

Демінералізація іонним обміном. Результати відомих досліджень свідчать про те, що застосування іонного обміну може забезпечувати ступінь демінералізації сироватки як основного компонента концентрованих стічних вод молокозаводів в межах 90-99% [129], що супроводжується реакціями[128]:



На ефективність процесів демінералізації молочної сироватки вагомий вплив має коректний підбір іонообмінних смол. При їх підборі визначальними факторами є селективність іонообмінної смоли до переважаючих мінеральних компонентів у системі сироватки, а також здатність смоли працювати за високих концентрацій органічних компонентів.

Згідно результатів попереднього аналізу складових агрегативної стійкості білків у розділі 1.3 встановлено, що з метою селективного вилучення окремих фракцій сироваткових білків, необхідно забезпечувати селективний вплив на мінеральні компоненти – стабілізатори кальцію та фосфатів (фосфати, гідрофосфати, дигідрофосфати), а отже необхідно підбирати смоли з найбільшими значеннями селективності до даних катіонів та аніонів. У свою чергу, селективність смоли визначається внутрішніми параметрами – природою

матриці, формою функціональних груп та зовнішніми параметрами – умовами середовища, концентрацію та складом сироватки.

При проведенні демінералізації сироватки, за умов використання коректно підібраних смол, відбувається комплексний процес, що включає вилучення з білкової системи стабілізуючих іонів, зміну параметрів рН, а значить і зміну тісно пов'язаних з ним E_h та rH_2 , що характеризують окисно-відновну рівновагу середовища. А також треба зауважити, що при іонному обміні відбувається часткова або більш повна денатурація або адсорбція певної частки білкових компонентів. Це свідчить про *комплексний вплив обробки сироватки іонним обміном на протолітичну рівновагу білкової системи та на кожну з трьох складових агрегативної стійкості білків: стабілізатори, умови середовища та безпосередньо білки*. Це є вагомою перевагою застосування іонного обміну в локальних циклах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів.

Відомі результати практичного застосування різних видів іонообмінних смол у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, що включають демінералізацію сироватки, свідчать про ефективність роботи слабкокислотних гелювих катіонітів на акриловій матриці типу D113 (еквівалентні: Lewatit CNP-80, Diaion WK-40, Dowex MWC-1, Purolite C104, Tulsion CX0-9), сильноосновних макропористих аніонітів на стирен-дивиніл бензольній матриці типу D202 (еквівалентні: Lewatit MP600, Diaion PA412/416, Dowex MSA-2, Purolite A510, Amberlite IRA910, Duolite A-162, IONAC A651, Tulsion A36MP), а також сильноосновних гелювих аніонітів на стирен-дивиніл бензольній матриці типу AB-17-8 chS, сильнокислотних гелювих катіонітів на полістиренній матриці типу 001x8 (еквівалентні: Lewatit S100, Dowex HCR, Purolite C100, ResinTech CG-8, Amberlite IR120, Tulsion T42), тощо. [130, 131]

Можна зробити висновок, що для катіонування найбільш поширеним є застосування сильно кислотних та слабкокислотних гелювих іонообмінних смол з різними матрицями як стирен-дивиніл бензольними так і акриловими. Для аніонування найбільш поширеним є застосування сильноосновних та слабкоосновних макропористих смол на стирен-дивиніл бензольній матриці, із

можливістю використання також і гелевих смол. Таким чином, спектр іоннообмінних смол у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, що включає демінералізацію молочної сироватки є доволі широким, що полегшує підбір матеріалу для експериментальних досліджень.

Вилучення білків іонним обміном. Застосування іонного обміну у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів також передбачає безпосереднє вилучення білкових компонентів. Це здійснюється за відомим [132] механізмом, який у першу чергу базується на електростатичній взаємодії між іонізованими (протонованими/ депронованими) функціональними групами білків та зарядженими групами смоли. У якості обмінних іонів білка можуть виступати і як донори протонів (карбоксильні або фосфорнокислі групи), так і акцептори протонів (ОН- групи та протоно-активний азот). В результаті заміни іонів у функціональних групах виникає перезарядження їх поверхні, змінюється структури форми, тобто порушуються фактори, що зумовлюють їх стабільність. Таким чином, можливість просторового розділення цих стадій (протонування та депротонування) за окремими фракціями іонітів (катіонування та аніонування) дозволить забезпечити вилучення окремих фракцій білків. Окрім електростатичної взаємодії механізм доповнюють гідрофобні взаємодії, які можуть забезпечувати вилучення та утримання білків навіть за умов слабого сумарного заряду білків [133]. Також механізм вилучення білків пов'язаний зі змінами рН середовища. У цьому розрізі особливу увагу приділяють ізоелектричному стану білків - значенню рН, за якого вони мають чистий заряд рівний нулю. Цей чистий заряд використовується для прогнозування поведінки білків у процесах очищення стічних вод на основі твердження, що білки не будуть утримуватися на рівні значень рІ та будуть вилучатись аніонітами при рН вище їх рІ або катіонітами при рН нижче їх рІ. [134]

Виходячи з точки зору досягнення значень рІ, можна легко регулювати рН, щоб змінити поверхневі заряди відповідно до вимог розділення. Ізоелектричні точки β –лактоглобуліну і α -лактальбуміну становлять 4,9–5,4 та 4,2–4,8 відповідно і знаходяться в кислотному діапазоні. Таким чином, аніонообмінна

хроматографія зазвичай використовується при нейтральному рН для отримання очищених β -лактоглобуліну і α -лактальбуміну, як з використанням слабких так і сильних аніонітів. У ряді відомих досліджень використовувались DEAE-Sephadex A-50 слабоосновний аніоніт з діетиламіноетильним лігандом та декстрановою матрицею, Q Sepharose Fast Flow – сильноосновний аніоніт лігандом квартерних амонієвих груп та агарозною матрицею, а також гідрофобна смола Octyl Sepharose 4 Fast Flow з октиловим лігандом та агарозною матрицею. Однак відомі також і дослідження, які свідчать про успішне застосування сильних катіонітів для фракціонування цих двох білків при кислому рН, з використанням SP Sepharose Fast Flow сильнокислотного катіоніту із сульфопропиловим лігандом та агарозною матрицею, який може використовуватись промислово для швидкого вилучення білків. [135-139]

Водночас, у напрямку безпосереднього вилучення білків іонним обміном продовжуються дослідження нових іонообмінних матеріалів. Такими можна вважати монолітні іонообмінні кріогелі для виділення біомолекул із складної сировини, що мають супермакропори, які дозволяють затримувати цільові іони білків. Також відомо про застосування супермагнітних непористих аніонообмінних опор, застосування нових термочутливих іонообмінних смол, тощо. Більше того, ведуться дослідження щодо вдосконалення вже застосовуваних смол, наприклад іонообмінних смол діетиламіноетил-Тойоперл, аміноетил- Тойоперл, сульфопропіл-Тойоперл. Зокрема, результати проведених досліджень свідчать про те, що обробка сироватки цими смолами забезпечила вилучення 1,26 г α -лактальбуміну і 3,57 г β -лактоглобуліну з 1 л сичужної сироватки. [140, 141, 142, 143]

Таким чином, застосування іонного обміну у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, що включає безпосереднє вилучення білків перебуває на стадії інтенсивних досліджень, однак отримані на сьогодні результати вже можуть забезпечувати їх успішне впровадження у виробничі процеси селективного вилучення сироваткових білків та характеризуються як один з найбільш перспективних процесів у цій сфері.

Водночас з *технологічної точки зору*, застосування процесу іонного обміну в локальних процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів має ряд *переваг* [144, 145]. Зокрема, повна автоматизація процесу включно з регенераційними циклами, висока економічна ефективність за рахунок низької енергопотреби та економічної регенерації, тривалий експлуатаційний період іонообмінних фільтрів, тощо. Однак найбільшою перевагою є можливість отримання додаткового економічного ефекту від вилучених білкових та мінеральних компонентів сироватки, а також зниженого навантаження на централізований цикл очищення стічних вод молокозаводів. [16, 19, 21]

У працях окреслюють також і ряд *технологічних недоліків* застосування процесу іонного обміну в локальних процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів. Зокрема, короткі проміжки між регенераціями смол, високе споживання реагентів для регенерації та високий солевміст у відходах, витрату промивної води [21, 128, 129]. До інших недоліків процесу іонного обміну вчені [146, 147] відносять: потребу у попередньому механічному (гідромеханічному) очищенні, складність обслуговування іонообмінних фільтрів, потреба в розділенні потоків стічних вод, чутливість до розчинників, детергентів та жирів, тощо. Поряд із цим, значним недоліком процесу іонного обміну вважають [16, 17, 125] обмежені можливості утилізації елюатів, зокрема після процесу катіонування, які містять значний надлишок кислот або хлору. Аналогічні проблеми відзначають і для процесу аніонування [148], зокрема для регенерації сильноосновних аніонітів існує потреба у 5-10 кратних затратах реагентів порівняно зі стехіометричними, що у свою чергу призводить до надлишку гідроксидів у елюатах. Однак у випадку вилучення мінеральних компонентів та білкових фракцій з особливою біологічною цінністю, елюати, що утворюватимуться можна розглядати як біологічно цінні відходи, що підлягають подальшій утилізації.

Водночас, у праці [144] до основних недоліків віднесено чутливість окремих смол до органічного забруднення, що обумовлює потребу у попередньому механічному (гідромеханічному) очищенні та можливість необоротної адсорбції

органічних речовин в іонообмінних смолах. Водночас в опублікованому дослідженні [145] поглинання органічних сполук іонообмінними смолами розглядають як корисний ефект очищення стічних вод. Відзначається, що воно здійснюється за рахунок вилучення розчинених компонентів та є неповним з огляду на часткове зменшення БСК. Відзначається, що в ході проведення досліджень змін роботи смол не було зафіксовано. Тобто чутливість та стійкість до органічного забруднення стічних вод варіюється залежно від типу іонообмінних смол.

Водночас відомо [144, 149], що у окремих випадках, іонний обмін цільово застосовують для очищення стічних вод з високим вмістом органічних сполук, зокрема для видалення кольору зі стоків целюлозно-паперових заводів, видалення кольору з сиропу тростинного цукру, для відновлення органічних сполук в харчовій промисловості, для видалення органічних кислот після виробництва фенолу, вилучення антибіотиків, тощо. Згідно тверджень вчених, це можливо з врахуванням характеристик окремих іонообмінних смол.

Загалом, результати аналізу застосування іонного обміну у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів дозволяють стверджувати, що іонний обмін може забезпечити порушення протолітичної рівноваги та складових агрегативної стійкості білків та дозволить цільово вилучати цінні білкові фракції, зокрема α -лактальбумін та β -лактоглобулін. Таким чином, доцільно провести експериментальні дослідження щодо розробки комбінованої технологічної схеми очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, яка б передбачала локальне очищення із застосуванням процесу іонного обміну з отриманням біологічно цінних компонентів.

Висновки до Розділу 1:

1. За результатами аналізу літературних джерел встановлено, що високий рівень органічного забруднення у сироватці, яка є основним компонентом концентрованих стічних вод молокозаводів, порушує процеси фізико-хімічного та біологічного очищення. У свою чергу, це обумовлює потребу в зниженні

органічного забруднення у сироватці та її об'ємів, а також організації локальних циклів очищення концентрованих стічних вод, що дозволить вилучати окремі білки молочної сироватки як біологічно цінні компоненти.

2. За результатами аналізу літературних джерел встановлено, що для ефективного очищення концентрованих стічних вод молокозаводів рекомендовано застосовувати комбіновані схеми очищення, зокрема з точки зору організації процесу, що передбачають локальне очищення для сильноконцентрованих стічних вод та поєднують гідро-механічні, фізико-хімічні та біологічні процеси.

3. За результатами аналізу білкової системи концентрованих стічних вод молокозаводів, що включає безпосередньо білки, мінеральні компоненти-стабілізатори та властивості середовища встановлено, що усі компоненти тісно пов'язані з процесами приєднання та відщеплення іонів H^+ (протонування-депротонування) та протолітичною рівновагою загалом, які визначають агрегативну стійкість білків.

4. Результати аналізу застосування іонного обміну у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів дозволяють стверджувати, що іонний обмін може забезпечити порушення складових агрегативної стійкості білків та протолітичної рівноваги загалом, а отже і вилучення білкових фракції, зокрема α –лактальбуміну та β -лактоглобуліну як біологічно цінних компонентів.

За результатами здійсненого аналізу та для досягнення мети дисертаційної роботи поставлено наступні завдання:

- дослідити процеси вилучення молочно-білкового згустку, в основному технологічному процесі, з метою зниження рівнів органічного забруднення та об'ємів концентрованих стічних вод молокозаводів;

- дослідити процес локального очищення концентрованих стічних вод з метою порушення агрегативної стійкості білків та вилучення органічного забруднення;

- дослідити метод очищення концентрованих стічних вод молокозаводів із застосуванням процесу іонного обміну з метою отримання біологічно цінних компонентів;

- виконати моделювання процесу локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з метою визначення раціональних значень параметрів, за яких можливо знизити органічне забруднення у стоці;

- дослідити процеси централізованого фізико-хімічного та біологічного доочищення та розробити комбіновану технологічну схему очищення концентрованих стічних вод молокозаводів;

- розробити рекомендації виробництву щодо впровадження локального циклу очищення концентрованих стічних вод, а також здійснити його техніко-економічне обґрунтування.

Основні теоретичні положення щодо очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, яке включає порушення агрегативної стійкості білків та їх вилучення представлені в роботах дисертанта [4; 6; 36; 40; 42; 110; 188; 209; 210].

РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ ТА МАТЕРІАЛИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для досягнення мети дисертаційного дослідження та виконання відповідних завдань на базі сертифікованої Гідрохімічної лабораторії кафедри водопостачання, водовідведення та бурової справи (Свідectvo про відповідність системи керування вимірюваннями № РТ-046/2025), а також лабораторій та потужностей підприємств, які впроваджували результати дисертаційного дослідження, було проведено відповідні експериментальні дослідження. Для кожного з етапів експериментальних та розрахункових досліджень було розроблено або підібрані відповідні плани та методології, підібрані дослідні матеріали та зразки, а також методики виконання тих чи інших аналізів, вимірювань та розрахунків.

2.1. Методологія та матеріали експериментальних досліджень

На першому етапі досліджено процеси вилучення молочно-білкового згустку, в основному технологічному процесі, з метою зменшення органічного забруднення у молочній сироватці та її об'ємів.

За традиційним підходом, технологічний процес добування молочно-білкового згустку за способом кислотної, сичужної, кислотно-сичужної коагуляції включає 4 стадії: прихованої коагуляції, масової коагуляції, утворення згустку (гелеутворення), відділення сироватки (синерезис). Дослідження на даному етапі проводились за функціональною схемою отримання молочно-білкового згустку, що передбачає нормалізацію та пастеризацію молока, сквашування та визрівання згустку, формування білкової маси та виділення сироватки (Рис. 2.1) [150-152].

Недоліком схеми на рис. 2.1 є низький рівень регулювання окисно-відновних умов, що сприяє погіршенню умов утворення згустку та унеможливорює оперативне втручання в перебіг технологічного процесу у разі його порушення, що може призвести до зменшення виходу продукту.

Відомо [37] що перетворення білкових компонентів та порушення їх агрегативної стійкості необхідно розглядати як такі, що відбуваються в хіміко-біологічній окисно-відновлювальній системі середовища молочної сировини та зазнають значного впливу залежно від зміни його властивостей, що кількісно виражаються показниками рН, Eh та rH_2 . Тому при проведенні даного дослідження здійснювали контроль та регулювання відповідних параметрів середовища.

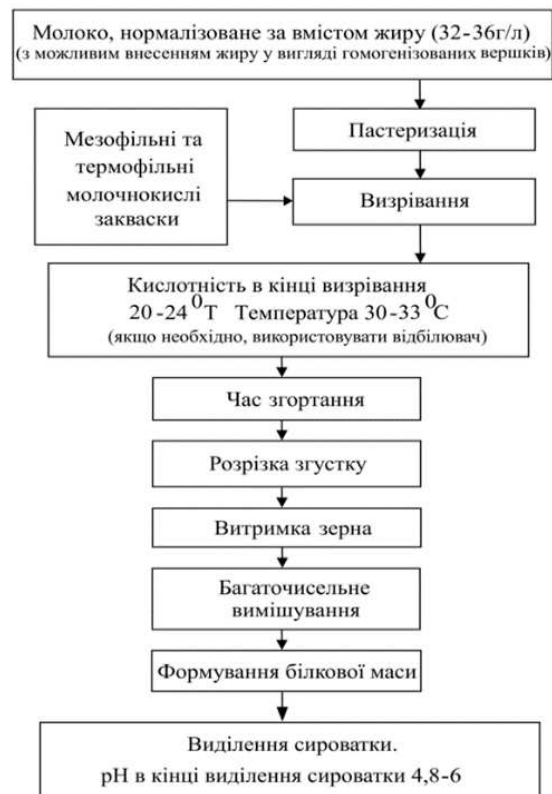


Рис. 2.1. Функціональна схема отримання молочно-білкового згустку

На даному етапі було проведено дві групи експериментів з добування молочно-білкового згустку: у першій використовувались закваска та хлорид кальцію для сквашування і молочна сироватка для регулювання параметру Eh, у другій – закваска та молочна сироватка для сквашування.

Вихід продукту визначали за загальною кількістю молочно-білкового згустку, що виділяється зі 100 літрів молока у кілограмах (кг). Зміни виходу продукту визначали за відсотковим відношенням молочно-білкового згустку, що виділяється (%).

Для проведення досліджень на першому етапі використовували наступні матеріали: свіже фермерське молоко найвищої якості, що відповідає вимогам діючого державного стандарту України [153]; закваска молочнокислих бактерій ЕКО ВІО СС – 313 R; сироватка після виробництва м'яких сирів за традиційними технологіями з кисло-відновлювальним середовищем.



Рис. 2.2. Універсальні іоніметри EB-74 та I-160MI для визначення параметрів рН та Eh середовища молочної сировини та стічних вод

Для проведення досліджень на даному етапі застосовували наступне обладнання: сепаратор Мотор Січ 100 для нормалізації молока; промислові установки молочного цеху СТ «Живий продукт» для процесів вилучення молочного-білкового згустку; універсальний іоніметр EB-74 та універсальний іоніметр I-160MI для визначення параметрів рН та Eh середовища (Рис. 2.2).

На другому етапі досліджено процес локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів та метод очищення із застосуванням процесу іонного обміну з метою отримання біологічно цінних компонентів.

На даному етапі було проведено *три попередніх дослідження*, зокрема: дослідження зміни параметрів молочної сироватки з метою регулювання кислотно-основних та окисно-відновних властивостей середовища; дослідження зміни протолітичної рівноваги в білковій системі сироватки з метою виявлення іонів-стабілізаторів, які більшою мірою визначають агрегативну стійкість

білкових фракцій α -лактальбуміну та β -лактоглобулінів; підбір іонообмінних смол для основного дослідження.

Дослідження зміни параметрів молочної сироватки з метою регулювання кислотно-основних та окисно-відновних властивостей середовища проводились за схемою традиційного отримання молочно-білкового згустку, що передбачає нормалізацію та пастеризацію молока, сквашування та визрівання згустку, виділення сироватки (Рис. 2.1) [150-152].

Зміни кислотно-основних та окисно-відновних властивостей середовища фіксувалися відповідними приладами для вхідної молочної сировини та для вихідної сироватки після формування білкової маси. Дані відрізняються для кожного зі зразків, що пояснюється відмінностями у типі заквасок, що використовують для заквашування молочної сировини при виробництві окремих видів білкової продукції (сирів).

Для проведення досліджень використовували наступні матеріали: свіже фермерське молоко найвищої якості, що відповідає вимогам діючого державного стандарту України [153]; сироватка після виробництва м'яких сирів за традиційними технологіями з кисло-відновлювальним середовищем (уся сироватка, що використовувалась в даній роботі була попередньо підготовлена, що включає механічне очищення, повільну пастеризацію та сепарацію з метою знежирення); хлорид кальцію (CaCl_2), що відповідає державним вимогам [154]; молокозсідальний фермент марки «РЕНІН», виробник «ЕКОКОМ», м. Дніпро, Україна [155]; закваски молочнокислих бактерій марок: ЕКО BIO СН – 211 R (*Streptococcus thermophiles*), ЕКО BIO СС – 313 R (*Lactococcus lactis subsp. Lactis*, *Lactococcus lactis subsp. Lactis biovar. Diacetylactis*, *Lactococcus lactis subsp. Cremoris*, *Streptococcus thermophiles*), ЕКО BIO СН 813 R (*Lactococcus lactis subsp. Lactis*, *Lactococcus lactis subsp. Cremoris*, *Streptococcus thermophiles*, *Leuconostoc mesenteroides subsp. Mesenroides*), виробник «ЕКОКОМ», м. Дніпро, Україна [156].

Для проведення досліджень застосовували наступне обладнання: промислові установки молочного цеху СТ «Живий продукт» для процесів

вилучення молочно-білкового згустку; універсальний іономір ЕВ-74, універсальний іономір І-160МІ та портативні рН-метр марки «Hanna HI 98127», Еh-метр марки «Ezodo 6041» для визначення параметрів рН та Еh середовища; термометр харчовий марки «UChef TP101».

Дослідження зміни протолітичної рівноваги в білковій системі сироватки з метою виявлення іонів-стабілізаторів, які більшою мірою визначають агрегативну стійкість білкових фракцій α -лактальбумінів та β -лактоглобулінів, проводились з використанням попереднього ультрацентрифугування зразків молочної сироватки із заданим вмістом іонів Ca^{+2} та іонів PO_4^{3-} , за методикою використаною у роботах [113, 157]. Ультрацентрифугування здійснювали за 145000 об/хв протягом 60 хв та температури зразків 20 °С.

Зміни протолітичної дії визначали за кривими потенціометричного титрування другого порядку, які будуються на основі проведеного кислотно-основного титрування сироватки після ультрацентрифугування або термічно-механічної підготовки, за методикою використаною в роботах [113, 158]. При побудові кривих потенціометричного титрування другого порядку на осі абсцис відкладають показник рН середовища, а на осі ординат відношення кількості титранту, що пішла на зміну показника рН до кількісної зміни показника рН від доданої кількості титранту ($\Delta V / \Delta \text{pH}$). Таким чином, на даних кривих чітко вираженими є піки протолітичної дії у певних проміжках значень рН, до змін концентрації іонів стабілізаторів або обробки іонним обміном. Ці піки можуть співпадати з окремими діапазонами ізоелектричних точок фракцій сироваткових білків (pI), зокрема α -лактальбумінів та β -лактоглобулінів, що свідчить про присутність відповідних білкових фракцій у зразку стічної води. Зріст, спад або ж відсутність піків протолітичної дії після змін концентрації іонів стабілізаторів або обробки іонним обміном свідчать про відповідні зміни вмісту відповідних білкових фракцій у зразку стічної води. [113, 158]

Для проведення досліджень використовували наступні матеріали: сироватка після виробництва м'яких сирів за традиційними технологіями; наважки з CaCl_2

для підвищення концентрації іонів Ca^{2+} у системі сироватки; наважки з Na_2HPO_4 для підвищення концентрації іонів фосфатів у системі сироватки; 0,1Н розчин HCl для проведення потенціометричного титрування; 0,1Н розчин NaOH для проведення потенціометричного титрування.

Для проведення досліджень застосовували наступне обладнання: ультрацентрифуга Бескман з ротором 70 ті, на базі партнерів в межах грантового проекту за підтримки якого здійснювались дослідження в даній роботі; установка для проведення потенціометричного титрування, що включає бюретку для титрування, магнітну мішалку та універсальний іономір EB-74 або універсальний іономір I-160MI.

Підбір іонообмінних смол проводився за методологією, яка передбачає обробку зразків сироватки у статичних умовах з метою визначення найбільш ефективних іонітів за ступенем вилучення іонів кальцію та фосфатів (селективністю). Час контакту з сироваткою у статичних умовах складає 30 хвилин за умов постійного перемішування. Після цього, для двох найбільш ефективних іонообмінних смол (катіоніт, аніоніт) проводять дослідження з визначення робочої та повної обмінної ємностей шляхом обробки сироватки у динамічних умовах за відповідною методикою [159], а також розрахунок регенераційних витрат.

Критичним фактором, що враховується при визначенні робочої обмінної ємності іонітів є величина досягнення допустимої концентрації іону, що видаляється у фільтраті, за іонами кальцію та фосфатів для катіоніту та аніоніту відповідно. З врахуванням літературних джерел та існуючих досліджень [160, 161] величиною допустимої концентрації іону, що видаляється у фільтраті було встановлено 5% від початкових концентрацій іонів.

Робочу динамічну обмінну ємність (D , г-екв/л) обчислюємо за формулою (2.1):

$$D = \frac{V_{\phi 1} \times c \times 1000}{V_i} \quad (2.1)$$

де: $V_{\phi 1}$ – загальний об’єм фільтрату, пропущеного через катіоніт до досягнення у фільтраті допустимої концентрації іону, що видаляється, мл; c – концентрація робочого розчину, г-екв/л; V_i – об’єм іоніту, мл.

Повну динамічну обмінну ємність (D_{Π} , г-екв/л) обчислюємо за формулою (2.2):

$$D_{\Pi} = \frac{(V_{\phi 2} \times c - \sum V_{\Pi} \times c_{\Pi}) \times 1000}{V_i} \quad (2.2)$$

де: $V_{\phi 2}$ – загальний об’єм фільтрату, пропущеного через катіоніт до вирівнювання концентрацій фільтрату та робочого розчину, мл; c – концентрація робочого розчину, г-екв /л; V_{Π} - об’єм порції фільтрату до досягнення у фільтраті допустимої концентрації іону, що видаляється, мл; c_{Π} – концентрація розчину в порції фільтрату після досягнення у фільтраті допустимої концентрації іону, що видаляється, г-екв/л; V_i – об’єм іоніту, мл.

Величини концентрацій робочого розчину та розчину в порції фільтрату після досягнення у фільтраті допустимої концентрації іону, що видаляється, розраховуємо за наступними формулами (2.3-2.4):

$$c = \frac{\frac{\rho_0}{1000}}{Me_{Ca}} \quad (2.3)$$

$$c_{\Pi} = \sum \frac{\frac{\rho_i}{1000}}{Me_{Ca}} \quad (2.4)$$

Витрату розчину для регенерації (P), зокрема солі для катіоніту та луку для аніоніту, в кг на одну регенерацію іонітового фільтру першого ступеню визначають за формулою (2.5):

$$P = \frac{f \times H \times D \times a}{1000}, \quad (2.5)$$

де: f – площа фільтру, m^2 ; H – висота шару катіоніту у фільтрі, м; D – робоча динамічна обмінна ємність катіоніту, г-екв/л; a – питома витрата розчину для регенерації на 1 г-екв робочої обмінної ємності іоніту (140-200 г/г-екв).

Для підбору смол застосовано сироватку після вилучення напівтвердих сирів із застосуванням мезофільно-термофільної закваски RSF 742 за складом: *Lactobacillus helveticus*, *Lactococcus lactis* subsp. *Cremoris*, *Lactococcus lactis* subsp. *Lactis*, *Streptococcus thermophilus*. Підбір здійснювали за переліком з 10 одиниць, з яких 5 аніонітів та 5 катіонітів, що були надані в рамках грантового проекту за підтримки якого здійснювались дослідження в даній роботі (TENOR). Перелік та основні характеристики іонообмінних смол з яких здійснювався підбір для застосування в основному експериментальному дослідженні наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Іонообмінні смоли для підбору в іонообмінні фільтри для проведення експериментальних досліджень

№ з/п	Марка смоли	Тип смоли	Матриця	Функц. група	Загальна обмінна ємність смол, екв/л	Щільність часток смоли, г/мл	Діапазон рН
Катіоніти							
1	Dowex Mac-3	Сл. кисл.	Макропор. поліакрил.	Карбокс.	3,8	1,18	5-14
2	Amberlite IRC83 H	Сл. кисл.	Макропор. зшит. акр.	Карбокс.	4,7	1,21	6-14
3	Amberlite IR120H	Сил.кис.	Гелева СДВБ	Сульфокис.	1,8	1,19	1-14
4	Amberlite IR120 Na	Сил.кис.	Гелева СДВБ	Сульфокис.	2,0	1,27	1-14
5	Dowex HCR-S/S	Сил.кис.	Гелева СДВБ	Сульфокис.	1,9	1,3	0-14
Аніоніти							
1	Dowex MWA-1	Сл. основ.	Макропор. СДВБ	Диметил.	1,2	1,04	0-7
2	Dowex Marathon WBA	Сл. основ.	Макропор. СДВБ	Трет.амін.	1,3	1,04	0-7
3	Pure PA301	Сл. основ.	Макропор. СДВБ	Четв.амін.	1,25	1,05	0-9
4	Amberlite IRA 96	Сл. основ.	Макропор. АДВБ	Трет.амін.	1,25	1,06	0-6
5	Amberlite IRA 910 Cl	Сил. основ.	Макропор. АДВБ	Диметил.	1,0	1,09	1-14

Основне дослідження на даному етапі проводились за технологією обробки рідких розчинів (зокрема концентрованих стічних вод, що містять сироватку), із застосуванням процесу іонного обміну на іонообмінних фільтрах у динамічних умовах. Іонний обмін здійснювали з використанням чотирьох окремих технологій обробки:

Na^+ - катіонування

OH^- - аніонування

OH^- - аніонування $\longrightarrow$ Na^+ - катіонування

Na^+ - катіонування $\longrightarrow$ OH^- - аніонування.

Безпосередня обробка сироватки на іонообмінних фільтрах здійснювалась із регульованим кислотно-основним та окисно-відновним середовищем зі швидкістю фільтрації 5 м/год або ж 15 мл/хв. Регенерація здійснювалась згідно з розрахованими робочими обмінними ємностями катіоніту та аніоніту за схемою: зворотна промивка-вспушення, безпосередньо регенерація, промивка дистильованою водою у два етапи. Основні розрахунки та показники в ході експериментів визначали за регламентованими у відомих літературних джерелах методиками, перелік яких наведений у табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Методики використання для дослідження щодо обробки сироватки із застосуванням процесу іонного обміну

№ з/п	Показники, розрахунки	Одиниці вимірювання	Метод вимірювання	Літературне джерело
1	2	3	4	5
1	Вміст кальцію у сироватці	мг/л %	Титриметричний	[162]
2	Вміст фосфатів у сироватці	мг/л %	Фотоколориметричний	[163]
3	Побудова та опрацювання кривих потенціометричного титрування другого порядку	$\Delta V/\Delta \text{pH}$ по pH	Побудова кривих	[113, 158]

1	2	3	4	5
4	Загальний вміст білка у сироватці, промивній воді, елюатах	%	Титриметричний (формольний)	[164, 165]
5	Визначення ХСК	мгО ₂ /л	Титриметричний	[166]
6	Визначення БСК _{повн}	мгО ₂ /л	Титриметричний	[167]
7	Визначення БСК ₅	мгО ₂ /л	Титриметричний	[167]
8	Розрахунок катіонітових та аніонітових фільтрів	-	Розрахунок	[168]

При побудові кривих потенціометричного титрування другого порядку сироватка титрувалась реагентами в діапазоні рН=4-10. При аналізі отриманих кривих, до уваги взято тільки діапазон рН=4-7, адже в цих межах лежать ізоелектричні точки білкових фракцій α -лактальбумінів та β -лактоглобулінів.

Для визначення фракційного складу білків сироватки у зразках стічної води (сироватки) до та після обробки іонним обміном за кривими потенціометричного титрування другого порядку застосовано методики використані в роботах [113, 158]. Згідно методик, за літературними значеннями (табл. 1.8) рІ білкових фракцій α -лактальбуміну (рН=4,2-4,8) та β -лактоглобуліну (рН=4,9-5,4), у відповідних проміжках рН знаходили піки протолітичної дії на кривих потенціометричного титрування другого порядку до та після обробки іонним обміном. Зріст, спад або ж відсутність піків протолітичної дії після обробки іонним обміном свідчать про зміни вмісту відповідних білкових фракцій у зразку стічної води. Для кожного з визначених піків протолітичної дії обчислювали об'єм титрату до обробки ($V_{\text{рН=i}}$) та після обробки ($V_{\text{рН=i'}}$), що витрачено на діапазон $\text{рН} = \text{рН}_{\text{пik}} \pm 0,2$. Далі розраховували відносне зменшення об'єму титранту ($\Delta V_{\text{рН=i}}$) для відповідних піків після обробки іонним обміном за формулою (2.6):

$$\Delta V_{\text{рН=i}} = 100 - \frac{V_{\text{рН=i'}} \times 100}{V_{\text{рН=i}}}, \% \quad (2.6)$$

Згідно з класичним підходом у потенціометричному титруванні, об'єм титранту (кількість еквівалентів титранту), що реагує в межах певного діапазону рН (окремі піки протолітичної дії), пропорційний кількості протонованих/депротонованих груп конкретної білкової фракції, що в свою чергу пропорційно масі цієї фракції у пробі [169, 170]. За розрахованим відносним зменшенням об'єму титранту розраховували очікувану масу вилучення відповідної білкової фракції ($B_{\text{фрак}}$) за формулою (2.7):

$$B_{\text{фрак}} = \Delta V_{\text{pH=i}} \times B_{\text{сер\%}} \times B_{\text{срв\text{тк}}}, \text{ г/л} \quad (2.7)$$

де: $B_{\text{сер\%}}$ - середні значення вмісту відповідної білкової фракції у сироватці згідно відомих літературних джерел, % (табл. 1.8); $B_{\text{срв\text{тк}}}$ – середній загальний вміст сироваткового білка у сироватці, г/л (9,1 г/л) [42].

Водночас на даному етапі, за результатами безпосередньої обробки сироватки іонним обміном, побудовано балансову схему процесу локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів із застосуванням технології послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування за сильнокисло-окислювального середовища. Для побудови балансової схеми потрібно попередньо розрахувати катіонітовий та аніонітовий фільтри 1-го ступеню, витрати води на приготування розчинів для регенерації, а також витрати розчинів для регенерації.

1) *Розрахунок катіонітового фільтру 1-го ступеню:*

Об'єм катіоніту визначаємо за формулою (2.8):

$$W_{\text{к1}} = \frac{\alpha_1 \cdot Q_{\text{доб}} \cdot \sum [K]}{n \cdot E_{\text{роб}}}, \text{ м}^3 \quad (2.8)$$

де: α_1 – коефіцієнт для врахування витрат води на власні потреби установки, для попередніх розрахунків приймається 1,1...1,5; $Q_{\text{доб}}$ – продуктивність установки, $\text{м}^3/\text{добу}$; $\sum [K]$ – сума катіонів у вхідній сироватці, мг-екв/л; n – число

фільтроциклів за добу; $E_{\text{роб}}$ - робоча динамічна обмінна ємність катіоніту, г-екв/м³.

$$n = \frac{T}{t + t_1} \quad (2.9)$$

де: T – тривалість роботи установки протягом доби, год; t – корисна тривалість одного циклу, год; t_1 – тривалість регенерації фільтра, год.

Сумарна площа фільтру: $F = W_{\text{н1}} / h$. Тоді швидкість фільтрування: $q_{\text{год}} / F$.

2) *Розрахунок аніонітового фільтру 1-го ступеню:*

Розрахункову швидкість фільтрування визначаємо за формулою (2.10):

$$V_{\text{р.а.}} = \frac{E_{\text{роб}} \cdot h_a - 5 \cdot h_a \cdot A}{T \cdot A + 0.02 E_{\text{роб}} \cdot \ln A - 0.1 A \cdot \ln A}, \text{ м/ГОД} \quad (2.10)$$

де: $E_{\text{роб}}$ – робоча динамічна обмінна ємність аніоніту, г-екв/л; h_a – висота завантаження аніоніту, м; A - сума аніонів у вхідній сироватці, мг-екв/л; T - тривалість роботи установки протягом доби, год.

Сумарна площа фільтру аніоніту визначається за формулою (2.11):

$$F = \frac{Q_{\text{доб}}}{n \times T \times V}, \text{ м}^2 \quad (2.11)$$

3) *Розрахунок витрат води на приготування розчинів для регенерації* проводимо за формулою (2.12):

$$Q_p = \frac{Q_{\text{доб}}}{10^4} \left(\frac{\sum K \cdot a_1}{b_1} + \frac{\sum A \cdot a_2}{b_2} \right), \text{ м}^3 \quad (2.12)$$

де: a_1 – питомі витрати солі, г/г-екв; a_2 – питомі витрати луку, г/г-екв; b_1 , b_2 – концентрації розчинів для регенерації.

4) *Розрахунок витрат розчинів для регенерації:*

4.1) *Витрату солі* (P , кг) на одну регенерацію катіонітового фільтру першого ступеню визначають за формулою (2.13):

$$P = \frac{f \times H \times D \times a}{1000}, \text{ кг} \quad (2.13)$$

де: f – площа фільтру, м^2 ; H – висота шару катіоніту у фільтрі, м ; D – робоча динамічна обмінна ємність катіоніту, г-екв/л ; a – питома витрата солі на 1 г-екв робочої обмінної ємності катіоніту (150-200 г/г-екв).

Після регенерації аніоніт промивають дистильованою водою до нейтральних значень pH (приблизно 3-5 об'ємів фільтру). Об'єм води для впуснення завантаження аніонітових фільтрів дорівнює половині об'єму промивної води.

Об'єм стічної води, що може бути оброблений за один регенераційний цикл визначають за формулою (2.14):

$$V_{\text{рц}} = \frac{D}{\sum[K]}, \text{ м}^3 \quad (2.14)$$

де: D – робоча динамічна обмінна ємність катіоніту, г-екв/л ; $\sum[K]$ – сума катіонів у вхідній сироватці, мг-екв/л .

4.2) *Витрату NaOH* (P_{NaOH} , кг) на одну регенерацію аніонітового фільтру першого ступеню визначають по формулі (2.13). Після регенерації аніоніт промивають дистильованою водою до нейтральних значень pH (приблизно 3-5 об'ємів фільтру). Об'єм води для впуснення завантаження аніонітових фільтрів дорівнює половині об'єму промивної води. Об'єм стічної води, що може бути оброблений за один регенераційний цикл визначають за формулою (2.14).

Для безпосередніх розрахунків матеріального балансу застосовано основні методики розрахунку матеріальних балансів хіміко-технологічних процесів [125, 171]:

$$m_A + m_B + m_C + \dots m_i = m_A' + m_B' + m_C' + \dots m_{\text{втрати}} \quad (2.15)$$

де: m_A, m_B, m_C, m_i – маса компонентів, що надходять на очищення; m_A', m_B', m_C' – маса компонентів після очищення, в складі елюатів, осадів, залишкової сироватки; $m_{\text{втрати}}$ – виробничі втрати.

Масу окремих компонентів визначали згідно з [172]:

$$m_A = \frac{M_A}{M_{AB}} \times m_{AB} + \frac{M_A}{M_{AC}} \times m_{AC} \dots \quad (2.16)$$

де: $M_A, M_B \dots$ - молярна маса іонів А і В, що входять до складу АВ, АС і т.д.;
 $m_{AB}, m_{AC} \dots$ - маса речовин, що надходять зі стоком стічних вод згідно з вхідними даними.

Поряд з проведеними розрахунками, до іонного обміну, після стадії Na^+ -катіонування та після стадії OH^- -аніонування, були проведені *контрольні вимірювання основних параметрів та вмісту основних компонентів стічних вод*, що містять сироватку, зокрема: загальний вміст білка, рН, Eh, ХСК, БПК_{повн}, кальцій, фосфати, вміст білкових фракцій α -лактальбуміну, β -лактоглобуліну та казеїну.

Для проведення основного дослідження на другому етапі використовували наступні матеріали: сироватка після виробництва м'яких сирів за традиційними технологіями із застосуванням мезофільно-термофільної закваски RSF 742; реагенти для регулювання умов середовища сироватки – 1Н НСІ, 1Н NaOH; реагенти для титрування сироватки до та після обробки на іонітах – 0,1Н НСІ та 0,1 NaOH; реагенти для визначення вмісту кальцію, фосфатів, загального вмісту білка, показників ХСК та БСК_{повн} – згідно з методиками.

Водночас, для досліджень за кожною з технологій обробки іонним обміном параметри вхідної сироватки відрізнялись. Загалом, особливістю використаної сироватки є високий вміст фосфатів, що значно перевищує дані з відомих літературних джерел і є пов'язаним з тим, що фермери додають надлишкові концентрації фосфатів у молоко для забезпечення його термостабільності. Однак, за реагентного регулювання середовища змін зазнавали не тільки відповідні параметри умов середовища сироватки, але також і значення вмісту фосфатів, кальцію та білка.

У свою чергу, вміст білка у досліджуваній сироватці також значно перевищує відомі середні значення вмісту сироваткового білка у сироватці – 0,91%. Це пояснюється тим, що у сироватці отриманій з крафтових виробництв,

де не завжди забезпечується максимальний рівень глибини переробки, зазвичай присутні залишкові концентрації молочних білків, зокрема казеїнів. Таким чином, можна вважати, що у вхідній сироватці близько 1,0-1,4% білків складає молочний казеїн.

Для проведення основного дослідження на другому етапі застосовували наступне обладнання: іонообмінні фільтри у вигляді лабораторних бюреток об'ємом 100 мл; установка для проведення потенціометричного титрування, що включає бюретку для титрування, магнітну мішалку та універсальний іономір ЕВ-74 або універсальний іономір І-160МІ; портативні рН-метр марки «Hanna HI 98127», Eh-метр марки «Ezodo 6041» для визначення параметрів рН та Eh середовища (рис. 2.3); фотоколориметр КФК-2 зі світлофільтром 670 нм для визначення вмісту іонів фосфатів у сироватці (рис. 2.4).



Рис. 2.3. рН-метр марки «Hanna HI 98127» та Eh-метр марки «Ezodo 6041»



Рис. 2.4. Фотоколориметр КФК-2

На третьому етапі досліджено процеси централізованого фізико-хімічного та біологічного доочищення та розроблено комбіновану технологічну схему очищення концентрованих стічних вод молокозаводів.

Експериментальні дослідження на даному етапі передбачають варіювання процесів централізованого очищення стічних вод з метою максимізації ступеня очищення, мінімізації витрат реагентів, а також забезпечення оптимальних умов перебігу процесів очищення на усіх стадіях.

Дослідження глибокого фізико-хімічного доочищення передбачало варіювання таких процесів як: вапнування, коагулювання, окиснення, флокуляція, сорбція вугіллям, озонування, флотація. Дослідження біологічного доочищення передбачало дослідження роботи існуючих очисних споруд на вітчизняних молочних підприємствах, зокрема аеротенків та метантенків.

Дослідження на даному етапі проводились за регламентованими у відомих літературних джерелах методиками, технологіями та технологічними регламентами, перелік яких наведений в табл. 2.3 та 2.4. Водночас визначення показників ХСК, БСК_{повн}, БСК₅, вміст фосфатів виконували згідно методик у табл. 2.2.

Таблиця 2.3

Методики використанні для дослідження централізованого доочищення концентрованих стічних вод молокозаводів

№ з/п	Технологія обробки стічних вод	Літературне джерело
1	Коагулювання стічних вод	[173]
2	Окиснення стічних вод	[166, 174]
3	Вапнування стічних вод	[173]
4	Флокуляція стічних вод	[173]
5	Сорбція активованим вугіллям	[173]
6	Озонування стічних вод	[175]
7	Аерація стічних вод	[176]
8	Фільтрування стічних вод	[176]

Методики використанні для дослідження централізованого доочищення
концентрованих стічних вод молокозаводів

№ з/п	Показники	Одиниці вимірювання	Метод вимірювання	Літературне джерело
1	Вміст завислих речовин у стічних водах	мг/л	Ваговий	[176]
2	Вміст жирів у стічних водах	мг/л	Ваговий	
3	Вміст хлоридів у стічних водах	мг/л	Титриметричний (аргентометрія)	

Для проведення досліджень на третьому етапі використовували ті самі матеріали та реагенти, що і на першому та другому етапах досліджень. Додатково використовували озон згенерований на промислових та лабораторних озонаторах. Враховуючи нестабільність вмісту сироватки у стоці та присутність окремих категорій промивних вод, досліджували 3 види стічних вод: І-концентровані ($XCK=5020$ мгО₂/л, $БСК_{ПОВН}=4000$ мгО₂/л), ІІ-сильноконцентровані ($XCK=9600$ мгО₂/л, $БСК_{ПОВН}=7680$ мгО₂/л), ІІІ-слабкоконцентровані ($XCK=2500$ мгО₂/л, $БСК_{ПОВН}=2000$ мгО₂/л). Суміш стічних вод (сироватки) після локального циклу очищення із застосування процесу іонного обміну зі слабкоконцентрованою промивною водою віднесено до ІІ-сильноконцентрованих стічних вод за ХСК.

Для проведення досліджень на даному етапі застосовували наступне обладнання: промислові очисні споруди молочних підприємств спроектовані та імplementовані ТзОВ «Комфорт-Еко», зокрема споруди фізико-хімічного очищення (змішувач, флотатор-відстійник, та ін.) та споруди біологічного очищення (аеротенки, метантенки); лабораторне обладнання для дослідження процесів очищення зразків стічних вод та проведення визначення окремих показників стічних вод.

2.2. Методологія здійснення математичного моделювання та техніко-економічного обґрунтування локального циклу очищення концентрованих стічних вод молокозаводів

За результатами експериментальних досліджень виконували *моделювання процесу локального очищення концентрованих стічних вод* молокозаводів з метою визначення раціональних значень параметрів, за яких можливо зменшити органічне забруднення у стоці.

Дослідження на даному етапі проводились з використанням наступних методик: статистичний метод лінійної регресії [177]; метод оцінки параметрів лінійної регресії – метод найменших квадратів [178]; метод побудови нелінійної моделі [179]; метод перехресної крос-валідації для перевірки якості моделі, зокрема метод K-fold Cross-Validation [180].

Важливо передбачити випадок, коли модель лінійної регресії побудована на всіх наявних даних може не мати достатньої статистичної значущості, оскільки вона не перевірена на нових невідомих даних. Для уникнення такої ситуації наявні дані поділено на дві групи: навчальна вибірка (більша частина даних) та контрольна вибірка (менша частина даних). Модель навчається на даних навчальної вибірки і перевіряється на елементах контрольної вибірки. Саме перевірка на нових, невідомих для моделі, дозволяє достатньо повно оцінити якість моделі, згідно з методом перехресної крос-валідації [180].

Згідно основного принципу перехресної крос-валідації, весь набір даних розбито на кілька піднаборів, з яких один використано для тестування моделі, а інші піднабори об'єднано в навчальну вибірку, яка використовується для навчання моделі. Процедура повторена декілька разів, зі зміною піднабору для тестування. Обчислено середню помилку, коефіцієнт детермінації та середні коефіцієнти моделі.

У даній роботі для отриманої моделі було застосовано десятикратну крос-валідацію для вибірок з повторенням. Співвідношення розміру навчальної та контрольної вибірки становило 80% - 20%.

Для проведення досліджень на четвертому етапі використовували наступне програмне забезпечення: середовище Microsoft Excel; середовище Python з використанням бібліотеки stats models [180].

За результатами експериментальних досліджень розробляли **рекомендації виробництву** щодо впровадження локального циклу очищення концентрованих стічних вод, а також здійснювали його **техніко-економічне обґрунтування**.

Були розроблені рекомендації виробництву щодо практичного впровадження запропонованої технології послідовного Na^+ -катионування та OH^- -аніонування в рамках локального циклу очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, за схемою на рис. 4.1.

При здійсненні техніко-економічного обґрунтування запропонованої технології, для порівняння було обрано технологію локального очищення із застосуванням ультрафільтрації за схемою на рис. 1.15, а також технологію локального очищення із застосуванням анаеробного реактору типу UASB за схемою на рис. 1.9.

Для проведення техніко-економічних розрахунків було використано методику визначення капітальних витрат (CAPEX) та експлуатаційних витрат (OPEX), що наведена у працях [181, 182]. До CAPEX відносять початкові інвестиції для придбання активів: витрати на придбання обладнання ($A_{\text{ПО}}$), витрати на інженерні роботи та проектування ($A_{\text{ІРП}}$), витрати на будівництво ($A_{\text{Буд}}$). До OPEX відносять поточні витрати, необхідні для щоденної експлуатації та обслуговування очисних споруд: енергоспоживання ($A_{\text{Е}}$), використання хімічних реагентів ($A_{\text{ХР}}$), робоча сила та технічне обслуговування ($A_{\text{ТО}}$), моніторинг та дотримання нормативних вимог ($A_{\text{МОН}}$). Таким чином, CAPEX та OPEX розраховані за формулами (2.17, 2.18):

$$\text{CAPEX} = A_{\text{ПО}} + A_{\text{ІРП}} + A_{\text{Буд}} \quad (2.17)$$

$$\text{OPEX} = A_{\text{Е}} + A_{\text{ХР}} + A_{\text{ТО}} + A_{\text{МОН}} \quad (2.18)$$

Поряд з капітальними витратами враховано також і витрати на амортизацію ($A_{\text{АМОРТ}}$). Для їх розрахунку використано метод прямолінійного нарахування амортизації, згідно з яким річні витрати на амортизацію розраховують за формулою (2.19) [183]:

$$A_{\text{АМОРТ}} = \frac{\text{Вартість споруд та обладнання} - \text{Ліквідаційна вартість}}{\text{Експлуатаційний період}} \quad (2.19)$$

У випадках, коли точно оцінити ліквідаційну вартість споруд та обладнання для кожної технологічної схеми локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів неможливо, її приймають нульовою. Експлуатаційний період споруд та обладнання визначено згідно з рекомендаціями виробників та ст. 138 Податкового кодексу України [184].

Таким чином, річна вартість функціонування схеми локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів складатиме:

$$TAC = A_{\text{АМОРТ}} + OPEX \quad (2.20)$$

Можливий річний економічний ефект (E , грн/рік) від впровадження технологічної схеми процесу локального процесу очищення концентрованих стічних вод, у порівнянні з іншими схемами очищення, розраховано за формулою (2.21):

$$E = TAC_{\text{порівняння}} - TAC_{\text{впровадженої}} \quad (2.21)$$

Для розрахунку потенційного додаткового економічного ефекту від вилучених цінних компонентів та їх наступного використання ($E_{\text{ЦК}}$) враховують очікувану кількість вилучених цінних компонентів (N , кг, м³) та їх ринкову вартість (P , грн) у вигляді вторинної сировини (2.22) [185]:

$$E_{\text{ЦК}} = N \times P \quad (2.22)$$

Для розрахунку середньої кількості білків та мінеральних компонентів, що вилучаються із застосуванням іонного обміну було враховано складену балансову схему процесу очищення (рис. 3.17). Для розрахунку середньої кількості білково-жирового концентрату сироватки, що вилучається із застосуванням ультрафільтрації було враховано середнє вилучення 12,5 кг сухої маси з 1м³ стічних вод [186]. Для розрахунку середньої кількості біогазу, що вилучається із застосуванням UASB-реактору було враховано середнє вилучення 0,3 м³ СН₄/кг ХСК [187]. Було враховано також наступні середні вартості вилученої вторинної сировини: молочні білки технічні/кормові – 45 грн/кг; кальцій технічний – 7 грн/кг; фосфати технічні – 33 грн/кг; білково-жировий концентрат сухий технічний/кормовий – 15 грн/кг; біогаз – 15 грн/м³.

Таким чином, річна вартість функціонування окремої технологічної схеми матиме вигляд:

$$TAC_1 = (A_{AMORT} + OPEX) - E_{ЦК} \quad (2.23)$$

У свою чергу, зведений можливий річний економічний ефект ($E_{ЗВ}$, грн/рік) від впровадження технологічної схеми процесу локального очищення концентрованих стічних вод, у порівнянні з іншими схемами очищення:

$$E_{ЗВ} = TAC_{1\text{порівняння}} - TAC_{1\text{впровадженої}} \quad (2.24)$$

Після проведення розрахунків порівняно зведені річні економічні ефекти запропонованої схеми очищення та схем очищення обраних для порівняння, зроблено відповідні висновки про техніко-економічну доцільність впровадження технології, що пропонується.

Висновки до Розділу 2:

1. Для виконання завдань дисертаційної роботи було розроблено або підібрано методики проведення експериментальних досліджень, зокрема:

- схема експерименту з вилучення молочно-білкового згустку та регулювання умов середовища молочної сировини;

- схеми експериментів з очищення концентрованих стічних вод молокозаводів із застосуванням процесу іонного обміну;
- схеми досліджень фізико-хімічного та біологічного доочищення стічних вод молокозаводів.

2. Для виконання завдань дисертаційної роботи було розроблено або підібрано методики математичної обробки отриманих результатів та здійснення необхідних розрахунків, зокрема:

- методика математичного моделювання процесу локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів;
- методика розрахунків для техніко-економічного обґрунтування запропонованого циклу локального очищення.

РОЗДІЛ 3. РОЗРОБКА КОМБІНОВАНОЇ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ОЧИЩЕННЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОЗАВОДІВ З ОТРИМАННЯМ БІОЛОГІЧНО ЦІННИХ КОМПОНЕНТІВ

З розглянутих раніше літературних джерел, відомо, що сироватка є компонентом стічних вод молокозаводів, який обумовлює високу концентрацію та рівні органічного забруднення у стічній воді [42]. Водночас сироватка має комплексний вплив як на біологічні, так і на фізико-хімічні процеси очищення, а отже потрібно уникати її потрапляння на очисні споруди разом з основним потоком (після миття обладнання) і перенаправляти на локальну переробку з метою попереднього очищення та вилучення цінних компонентів [188].

Поряд із цим, результати проведеного аналізу молочної сироватки як цінного ресурсу свідчать про те, що її білкові компоненти мають високу біологічну та фізіологічну цінність, зокрема фракції α -лактальбуміну та β -лактоглобуліну. Тому доцільно провести дослідження їх вилучення в процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних компонентів.

Відомо, що для вилучення білкових фракцій необхідно порушити їх агрегативну стійкість. Ґрунтуючись на основних положеннях колоїдної хімії про стійкість дисперсних систем, можна стверджувати, що основними складовими агрегативної стійкості сироваткових білків є: безпосередньо частинки білків сироватки, властивості середовища (pH, Eh, rH_2) та стабілізатори в системі – мінеральні компоненти сироватки (іони кальцію та фосфати). Поряд із цим, усі складові агрегативної стійкості є тісно пов'язаними між собою. А отже, вплив на ту чи іншу складову агрегативної стійкості сироваткових білків, або на протолітичну рівновагу комплексно, може бути використаним для очищення концентрованих стічних вод молокозаводів і отримання відповідних білкових фракцій та інших біологічно цінних компонентів.

В даній роботі пропонується розглядати іонний обмін, який дозволяє зменшити вміст іонів кальцію та фосфору у сироватці і таким чином

дестабілізувати білкову систему, з наступним вилученням білків як біологічно цінних компонентів. Передбачається, що використання іонного обміну може дозволити не тільки селективно вилучати мінеральні компоненти-стабілізатори в системі, але також і селективно впливати на агрегативну стійкість білкових фракцій сироватки. Оскільки сам іоніт є протолітичною системою, у процесах водоочищення, селективне вилучення компонентів з водного середовища супроводжується зміною таких параметрів, як рН та Eh, відповідно і gH_2 . Водночас, можна передбачити часткову денатурацію або адсорбцію певної частини білкових компонентів в товщі завантаження іоніту. Таким чином, це свідчить про комплексний вплив іонного обміну на основні компоненти концентрованих стічних вод, що містять сироватку у процесах їх очищення.

З урахуванням наведених теоретично-практичних положень, проведено експериментальні дослідження з розробки систем очищення концентрованих стічних вод молокозаводів у комбінованих системах, що включають локальний цикл очищення сироватки з отриманням біологічно цінних компонентів та наступне доочищення в централізованому циклі із загальним стоком стічних вод молокозаводів.

3.1. Дослідження процесів вилучення молочно-білкового згустку з метою зниження органічного забруднення у сироватці

На першому етапі було досліджено процеси вилучення молочно-білкового згустку, в основному технологічному процесі, з метою зменшення органічного забруднення та об'ємів концентрованих стічних вод молокозаводів.

Враховуючи те, що підвищення виходу білкового продукту за рахунок максимального вилучення молочних білків, зокрема казеїнів є основною умовою зменшення органічного забруднення у сироватці, було проведено експерименти на стадії добування молочно-білкового згустку, що включають регулювання кислотнo-основних та окисно-відновних властивостей середовища. Таким чином, за досягнення оптимальних умов середовища, очікується зниження

об'ємів та концентрацій відходів, а як наслідок і органічного навантаження на системи очисних споруд біологічного очищення.

Було проведено дві групи експериментів з добування молочно-білкового згустку за методикою описаною у Розділі 2. Зміни окисно-відновних та кислотно-основних властивостей середовища сировини наведені у таблиці (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Експериментальні дослідження з добування молочно-білкового згустку

№ з/п	Стадія процесу	pH	Eh, мВ	rH ₂
Група експериментів №1				
1	Прийомка молока	6,9	+225	21,5
2	Нормалізація молока	6,6	+180	19,4
3	Введення молочної сироватки через 3 години сквашування	6,35	-130	8,2
4	Утворення згустку через 6 годин	4,8	-460	-6,3
Група експериментів №2				
1	Прийомка молока	6,9	+225	21,5
2	Нормалізація молока	6,6	+180	19,4
3	Сквашування через 3 години	6,3	-300	2,3
4	Утворення згустку через 5 годин	4,8	-490	-7,3

Хід та результати експериментів №1 (рис. 3.1-3.3). Через 3 години сквашування молочно суміш характеризується високою окисно-відновлювальною буферністю, що не відповідає оптимальним умовам функціонування молочнокислої мікрофлори та утворення згустку. Для регулювання ОВП за показником Eh, в молочну суміш додано молочну сироватку з pH = 4,4 - 4,6 одиниць, $Eh \leq -100$ мВ, яка містить молочну кислоту та кальцій хлорид, у кількості 1-2% від об'єму молочної суміші. У результаті утворюється кисло-відновлювальне середовище, що забезпечує оптимальні умови утворення згустку. Внаслідок сумісної дії хлориду кальцію та молочної кислоти покращуються умови виділення сироватки і на 7% підвищується вихід продукції.

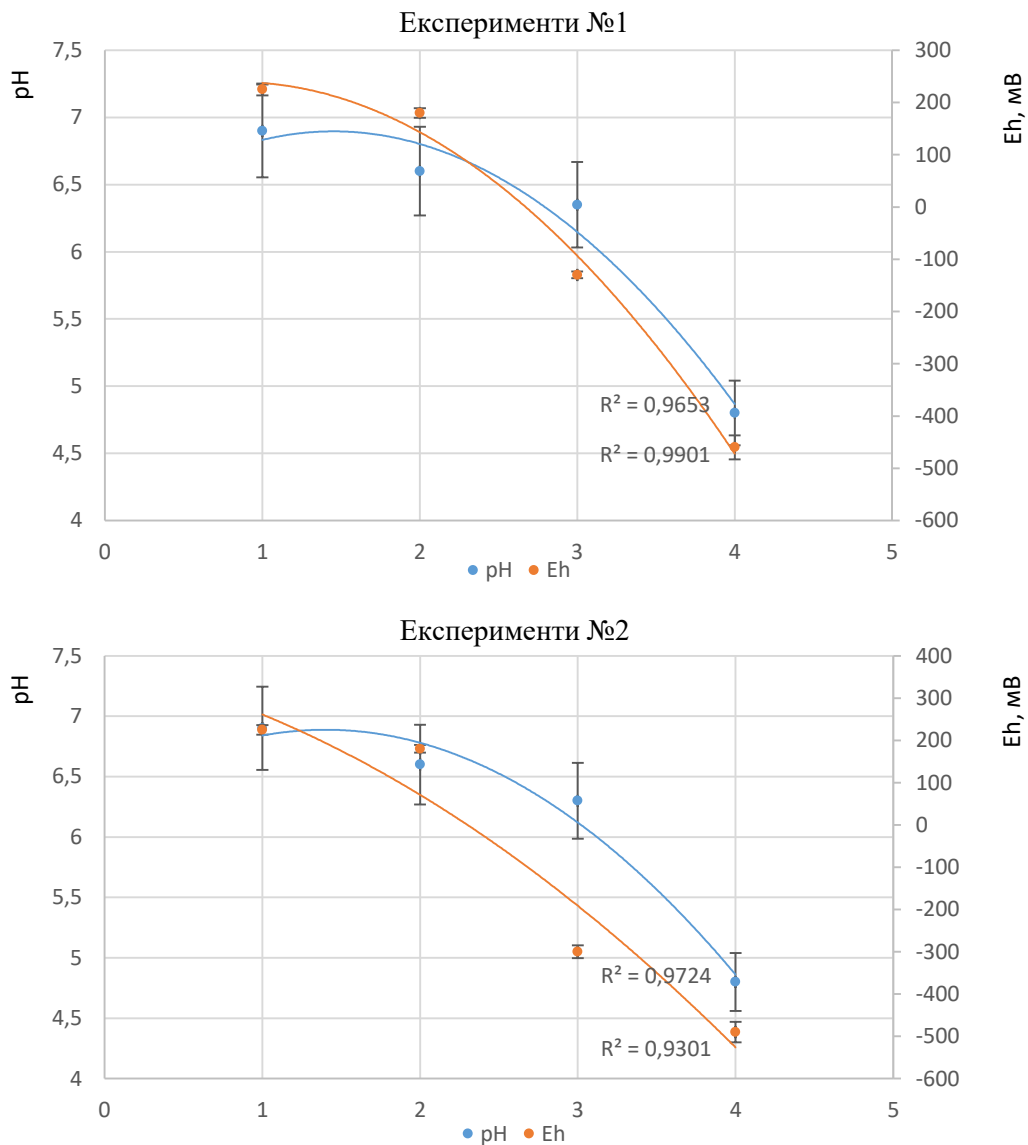


Рис. 3.1. Зміна Eh та рН в ході експериментів №1 та №2

Хід та результати експериментів №2 (рис. 3.1-3.3). Одночасно із заквашуванням в молочну сировину введено молочну сироватку з рН = 4,4–4,6 одиниць, $Eh \leq -100$ мВ, яка містить молочну кислоту та кальцій хлорид, в кількості 1-2% від об'єму молочної суміші з метою забезпечення оптимальних умов функціонування молочнокислої мікрофлори та утворення згустку, а саме кисло-відновлювального середовища. В результаті, згусток утворюється за меншим значенням рН і за менший проміжок часу. Вихід продукту, за рахунок утворення білкового комплексу (казеїнового пилу і сироваткових білків), збільшується на 1,5%.

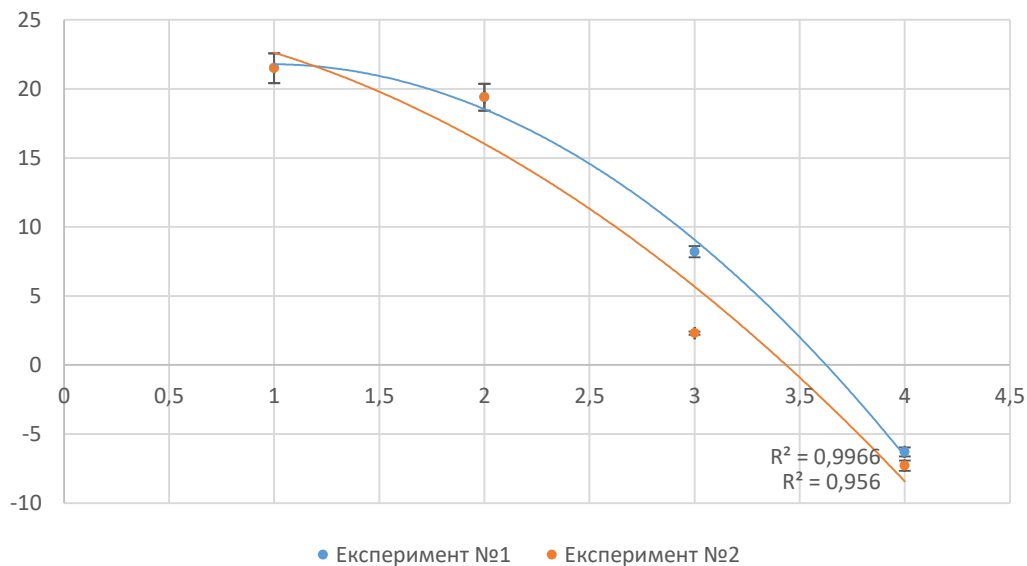


Рис. 3.2. Зміна gH_2 в ході експериментів №1 та №2



Рис. 3.3. Проведення досліджень процесів вилучення молочно-білкового згустку з метою зменшення органічного забруднення у сироватці

Отже, на підставі експериментальних даних встановлено, що процес добування молочно-білкового згустку за способом кислотної та сичужної коагуляції згустку і його завершення здійснюється в умовах, що відповідають кисло-відновлювальному середовищу, якому відповідає gH_2 в межах від -5,5 до -7 [6]. Зміна значень показника gH_2 в ході експериментів наведена на рис. 3.2.

Таким чином, результати експериментальних вказують на можливість забезпечити оптимальні окисно-відновні умови функціонування молочнокислої мікрофлори шляхом регулювання окисно-відновного потенціалу за показником

Ен введенням молочної сироватки з $pH = 4,4 - 4,6$ одиниць, $Eh \leq -100$ мВ, яка містить молочну кислоту та кальцій хлорид, у кількості 1-2 % від об'єму молочної суміші на стадії заквашування молочної сировини, що створить оптимальні умови утворення згустку до досягнення rH_2 в межах від -5 до -7 В та підвищить вихід продукту на 7%. Водночас результати свідчать про те, що незалежно від способу добування молочного згустку процес закінчується в межах $pH = 4,8$ та $Eh = -460...-490$ мВ, при rH_2 в межах -6,3...-7,3 В. Отже, контроль та регулювання процесу перетворення білків, що призводить до утворення осаду, зокрема до і після зневоднення можна рекомендувати здійснювати за показником rH_2 , що дозволить прогнозувати напрямок процесів утворення молочно-білкового згустку, що відповідають умовам підвищення виходу продукту та зменшення органічного забруднення у сироватці. [189]

Таким чином, з метою зменшення вмісту органічних забруднень в концентрованих стічних водах молокозаводів, рекомендовано часткове повернення молочної сироватки з $pH = 4,4 - 4,6$ одиниць, $Eh \leq -100$ мВ, яка містить молочну кислоту та кальцій хлорид, у кількості 1-2% від об'єму молочної суміші в основний технологічний процес виробництва сирів. Це забезпечить оптимальні умови функціонування молочнокислої мікрофлори та утворення згустку, підвищить вихід продукту на 7% та знизить органічне забруднення.

3.2. Дослідження процесу локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів та методу очищення із застосуванням процесу іонного обміну з метою отримання біологічно цінних компонентів

На другому етапі було досліджено обробку молочної сироватки із застосуванням іонного обміну в процесах локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних компонентів. У даній роботі застосовано процес іонного обміну, який дозволяє комплексно впливати на усі складові агрегативної стійкості білків, що було обґрунтовано в Розділі 1.5.

Було проведено експериментальні дослідження згідно з результатами яких встановлено, що білкова фракція β -лактоглобулінів є чутливою до фосфатів, а фракція α -лактальбуміну до кальцію. Дані експериментальних досліджень щодо змін протолітичної рівноваги в білковій системі сироватки з метою визначення іонів-стабілізаторів, які більшою мірою визначають агрегативну стійкість білкових фракцій α -лактальбуміну та β -лактоглобулінів наведені в Додатку А.

У свою чергу, враховуючи результати з Додатку А, з метою вилучення α -лактальбуміну та β -лактоглобулінів як біологічно цінних компонентів, було проведено ряд експериментальних досліджень щодо обробки сироватки з різними типами середовища. Безпосередньо іонний обмін здійснювали з використанням чотирьох окремих технологій обробки описаних у Розділі 2.

Також враховуючи те, що у вхідній сироватці близько 1,0-1,4% білків складає молочний казеїн, який має шаперонну активність щодо β -лактоглобуліну та утворює стабільні агрегати з даною фракцією сироваткового білка [190], очікується спільне вилучення білкових агрегатів β -лактоглобуліну з молочним казеїном.

З метою аналізу змін агрегативної стійкості білків у процесі іонного обміну, для кожної технології обробки за різних типів середовища було побудовано криві потенціометричного титрування другого порядку сироватки, до та після іонного обміну, які характеризують відповідні зміни протолітичної дії окремих фракцій білків, згідно методики наведеної у Розділі 2.

У свою чергу, перед здійсненням безпосереднього дослідження щодо обробки сироватки із застосуванням процесу іонного обміну, було проведено підбір іонообмінних смол з переліку та за методикою наведеними у Розділі 2 даної роботи.

3.2.1. Підбір іонообмінних смол для проведення експериментальних досліджень обробки сироватки із застосуванням процесу іонного обміну

Для проведення дослідження щодо обробки сироватки із застосуванням процесу іонного обміну з метою очищення концентрованих стічних вод

молокозаводів з отриманням біологічно цінних компонентів, було проведено підбір іонообмінних смол, зокрема катіоніту та аніоніту.

Підбір проведено у два етапи: на першому етапі за переліком з 5 катіонітів та 5 аніонітів було здійснено обробку молочної сироватки у статичних умовах, згідно методики наведеної у Розділі 2. Необхідну кількість іонітів було визначено виходячи з паспортних даних про загальну обмінну ємність смол, щільність часток смол та вміст іонів кальцію та фосфатів у вхідній сироватці (табл. 3.2).

Табл. 3.2

Визначення кількості іонітів для обробки сироватки в статичних умовах

№ з/п	Марка смоли	Вміст кальцію, фосфатів у сироватці, г/л	Загальна обмінна ємність смол, екв/л	Щільність часток смоли, г/мл	Необхідна кількість смоли для обробки 1л сироватки у статистиці, г
Катіоніти					
1	Dowex Mac-3	0,52	3,8	1,18	8
2	Amberlite IRC83 H		4,7	1,21	6,7
3	Amberlite IR120H		1,8	1,19	17,2
4	Amberlite IR120 Na		2,0	1,27	16,5
5	Dowex HCR-S/S		1,9	1,3	17,8
Аніоніти					
1	Dowex MWA-1	1,24	1,2	1,04	33,9
2	Dowex Marathon WBA		1,3	1,04	31,3
3	Pure PA301		1,25	1,05	32,9
4	Amberlite IRA 96		1,25	1,06	32,1
5	Amberlite IRA 910 Cl		1,0	1,09	42,7

Сироватка, що була використана для підбору смол характеризується наступними параметрами: $pH=4,2$, $Eh= +80...+120$ мВ, $c(Ca^{+2})=0,9$ г/л, $c(PO_4^{3-})=1,2$ г/л. Сироватка є стабільною протягом періоду досліджень з огляду на високий вміст фосфатів. Результати щодо обробки сироватки у статичних умовах наведено в табл. 3.3.

Табл. 3.3

Результати обробки сироватки іонообмінними смолами у статичних умовах

Проба	Вхідна с(Са ⁺² / РО ₄ ³⁻) мг/л	pH	Смола	Тип смоли	с(Са ⁺² / РО ₄ ³⁻) після обробки, мг/л	Δ с(Са ⁺² / РО ₄ ³⁻), мг/л	Δ с(Са ⁺² / РО ₄ ³⁻), %
Катіоніти (вилучення Са ⁺²)							
1.1	520	7,0	Dowex Mac-3	Макр. акрил., слабко- кислотний	340	180	34,7
1.2		4,2			425	95	18,3
1.3		9,0			350	170	32,7
Сер		-			372	149	28,6
2.1		4,3	Amber IRC83	Макр. акрил., слабко- кислотний	440	80	15,4
2.2		7,1			400	120	23,1
2.3		9,0			370	150	28,9
Сер		-			403	117	22,5
3.1		4,3	Amber IR120H	Гелева СДВБ, сильно- кислотний	280	240	46,2
3.2		7,0			320	200	38,5
3.3		9,0			290	230	44,2
Сер		-			297	223	43
4.1		4,3	Amber IR120N A	Гелева СДВБ, сильно- кислотний	290	230	44,2
4.2		7,0			330	190	36,5
4.3		9,0			400	120	23,1
Сер		-			340	180	34,6
5.1		4,3	Dowex HCR- S/S	Гелева СДВБ, сильно- кислотний	200	320	61,5
5.2		7,0			290	230	44,2
5.3		9,0			400	120	23,1
Сер		-			300	220	43
Аніоніти (вилучення РО ₄ ³⁻)							
6.1	1236	4,3	Dowex MWA- 1	Макр. СДВБ, слабко- основний	1038	198	16
6.2		7,0			1095	141	11,4
6.3		9,0			1062	174	14,1
Сер		-			1065	171	13,8
7.1		4,3	Dowex Marath WBA	Макр. СДВБ, слабко- основний	938	298	24,1
7.2		6,8			1005	231	18,7
7.3		9,2			636	600	45,5
Сер		-			859,7	376,3	29,4
8.1		4,3	PA301	Макр. СДВБ, слабко- основний	961	275	22,3
8.2		7,0			968	268	21,7
8.3		8,9			1085	151	12,2
Сер		-			1004,7	231,3	18,7
9.1		4,3	Amber IRA 96	Макр. АДВБ, слабко- основний	871	365	29,5
9.2		7,0			894	342	27,7
9.3		8,8			1122	114	9,2
Сер		-			962,3	273,7	22,1
10.1		4,3	Amber IRA910	Макр. АДВБ, сильно- основний	864	372	30,1
10.2		6,8			847	389	31,5
10.3		9,0			871	365	29,5
Сер		-			860,7	375,3	30,4

Дані з табл. 3.3 свідчать про те, що серед катіонітів найвищий рівень вилучення іонів Ca^{2+} досягається за обробки сироватки гелевими сильно-кислотними катіонітами зі стирен-дивінілбензольними (СДВБ) матрицями, у широкому спектрі умов середовища. Найгірше вилучаються іони кальцію у лужному середовищі, найкраще – у сильно-кислому. За отриманими результатами було обрано катіоніт для проведення подальших експериментальних досліджень - Dowex HCR-S/S.

У свою чергу, серед аніонітів найвищий рівень вилучення іонів фосфатів досягається за обробки сироватки макропористими сильно-основними аніонітами з акрилдивінілбензольними (АДВБ) матрицями, у широкому спектрі умов середовища. Найгірше вилучаються аніони у лужному середовищі, найкраще – у нейтральному та кислому. За отриманими результатами було обрано аніоніт для проведення подальших експериментальних досліджень - Amberlite IRA 910.

На другому етапі підбору іонообмінних смол експериментальним шляхом в динамічних умовах визначали робочу та повну обмінну ємності катіоніту Dowex HCR-S/S та аніоніту Amberlite IRA 910, за методикою наведеною у Розділі 2. Величини допустимої концентрації іону, що видаляється у фільтраті складають: для катіоніту – 26 мг/л Ca^{2+} , для аніоніту - 60 мг/л PO_4^{3-} . Результати наведені в табл. 3.4 і табл. 3.5.

Таблиця 3.4

Обробка сироватки катіонітом марки Dowex HCR-S/S в динамічних умовах

Об'єм іонообмінної смоли, мл	№ проби	Об'єм пропущеного розчину, мл	с (Ca^{2+}), мг/л	С/С ₀	№ проби	Об'єм пропущеного розчину, мл	с (Ca^{2+}), мг/л	С/С ₀
1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0	0	520	1,00	37	370	50	0,10
	1	10	16	0,03	38	380	77	0,15
	2	20	12	0,02	39	390	105	0,20
	3	30	10	0,02	40	400	133	0,26
	4	40	15	0,03	41	410	160	0,31
	5	50	14	0,03	42	420	185	0,36
	6	60	11	0,02	43	430	213	0,41
	7	70	10	0,02	44	440	240	0,46
	8	80	9	0,02	45	450	267	0,51
	9	90	13	0,03	46	460	297	0,57

Продовження табл. 3.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	10	100	15	0,03	47	470	320	0,62
	11	110	17	0,03	48	480	348	0,67
	12	120	17	0,03	49	490	373	0,72
	13	130	14	0,03	50	500	400	0,77
	14	140	12	0,02	51	510	432	0,83
	15	150	10	0,02	52	520	460	0,88
	16	160	13	0,03	53	530	488	0,94
	17	170	16	0,03	54	540	515	0,99
	18	180	15	0,03	55	550	520	1,00
	19	190	11	0,02	56	560	520	1,00
	20	200	11	0,02				
	21	210	12	0,02				
	22	220	15	0,03				
	23	230	14	0,03				
	24	240	14	0,03				
	25	250	12	0,02				
	26	260	13	0,03				
	27	270	16	0,03				
	28	280	17	0,03				
	29	290	11	0,02				
	30	300	10	0,02				
	31	310	9	0,02				
	32	320	12	0,02				
	33	330	15	0,03				
	34	340	18	0,03				
	35	350	22	0,04				
	36	360	28	0,05				

Таблиця 3.5

Обробка сироватки аніонітом марки Amberlite IRA910 в динамічних умовах

Об'єм іонообмінної смоли, мл	№ проби	Об'єм пропущеного розчину, мл	с (PO ₄ ³⁻), мг/л	C/C ₀
1	2	3	4	5
10	0	0	1236	1
	1	10	20	0,02
	2	20	22	0,02
	3	30	25	0,02
	4	40	19	0,02
	5	50	26	0,02
	6	60	27	0,02
	7	70	22	0,02
	8	80	28	0,02
	9	90	26	0,02
	10	100	24	0,02
	11	110	19	0,02

1	2	3	4	5
	12	120	18	0,01
	13	130	22	0,02
	14	140	25	0,02
	15	150	24	0,02
	16	160	23	0,02
	17	170	26	0,02
	18	180	22	0,02
	19	190	39	0,03
	20	200	62	0,05
	21	210	211	0,17
	22	220	350	0,28
	23	230	505	0,41
	24	240	648	0,52
	25	250	802	0,65
	26	260	960	0,78
	27	270	1115	0,90
	28	280	1200	0,97
	29	290	1236	1,00
	30	300	1236	1,00

До моменту досягнення допустимої концентрації іону, що видаляється у фільтраті за оборобки катіонітом, зокрема до 36 проби, було оброблено 360 мл сироватки. До набуття вхідної концентрації, зокрема до 55 проби, було оброблено 550 мл сироватки. Побудуємо криву адсорбції та зміни масової концентрації іонів кальцію з метою подальшого визначення робочої та повної об'ємної ємності даного катіоніту по сироватці (рис. 3.4).

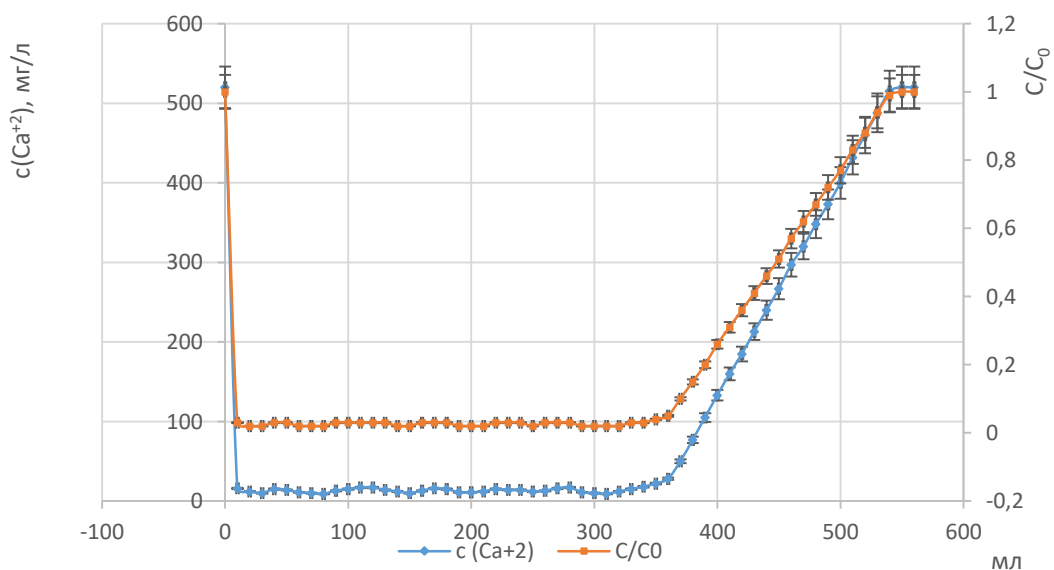


Рис. 3.4. Зміна масової концентрації іонів Кальцію при обробці сироватки смолою Dowex HCR-S/S

До моменту досягнення допустимої концентрації іону, що видаляється у фільтраті за обробки аніонітом, зокрема до 20 проби, було оброблено 200 мл сироватки. До набуття вхідної концентрації, зокрема до 29 проби, було оброблено 290 мл сироватки. Побудуємо криву адсорбції та зміни масової концентрації іонів фосфатів з метою подальшого визначення робочої та повної об'ємної ємності даного аніоніту по сироватці (рис. 3.5).

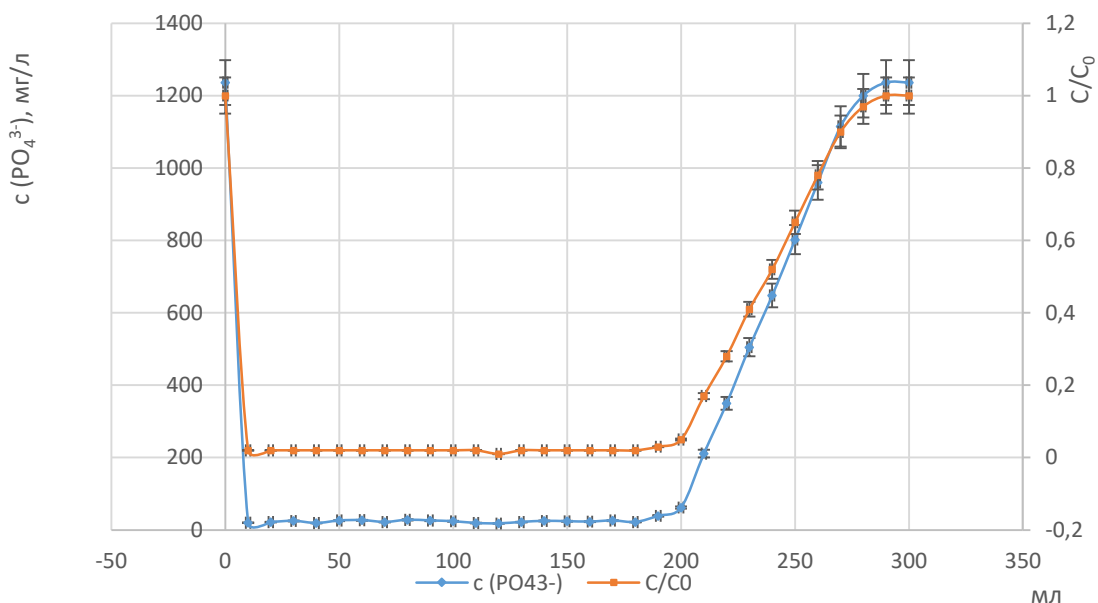


Рис. 3.5. Зміна масової концентрації іонів фосфатів при обробці сироватки смолою Amberlite IRA 910

Результати обчислень робочої динамічної та повної динамічної обмінних ємностей, згідно методики наведеної у Розділі 2, зведено в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Розрахунок робочої та повної обмінних ємностей іонітів

Іоніт	$V_{ф1}$, мл	$V_{ф2}$, мл	c , г-екв/л	V_i , мл	D , г-екв/м ³	D_p , г-екв/м ³
Dowex HCR-S/S	360	550	0,026	10	935	1400
Amberlite IRA910	200	290	0,039	10	780	1100

Також розраховано регенераційні витрати для обраних іонітів, згідно методики наведеної у Розділі 2.

Розрахунок для катіоніту Dowex HCR-S/S:

$$P = (0,00018 \times 0,6 \times 935 \times 200) / 1000 = 0,02 \text{ кг} = 20 \text{ г}$$

Необхідний об'єм 4% розчину NaCl: $20/4 = 5 = 500 \text{ мл}$

Розрахунок для аніоніту Amberlite IRA910:

$$P = (0,00018 \times 0,8 \times 780 \times 140) / 1000 = 0,0157 \text{ кг} = 15,7 \text{ г}$$

Необхідний об'єм 4% NaOH: $15,7/4 = 3,925 = 392,5 \text{ мл}$

Після регенерації катіоніт промивають дистильованою водою до нейтральних значень рН (приблизно 3-5 об'ємів фільтру): від 0,2 до 0,3 л. Об'єм води для впуснення завантаження катіонітового фільтру дорівнює половині об'єму промивної води: 0,1-0,15 л.

Після регенерації аніоніт промивають дистильованою водою до нейтральних значень рН (приблизно 5-10 об'ємів фільтру): від 0,4 до 0,8 л. Об'єм води для впуснення завантаження аніонітового фільтру дорівнює половині об'єму промивної води: 0,2-0,4 л.

За отриманими дослідними даними можна передбачати високу ефективність застосування катіоніту Dowex HCR-S/S та аніоніту Amberlite IRA910 у процесах обробки сироватки із застосуванням процесу іонного обміну з метою очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, з отриманням біологічно цінних компонентів.

3.2.2. Дослідження обробки сироватки процесом іонного обміну за технологією послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування

На наступному етапі було проведено дослідження обробки сироватки процесом іонного обміну за технологіями наведеними у Розділі 2, зокрема: Na^+ - катіонування; OH^- - аніонування; послідовного OH^- - аніонування та Na^+ - катіонування; послідовного Na^+ - катіонування та OH^- - аніонування. За результатами проведених досліджень встановлено, що найбільше зменшення вмісту загального білку у стічних водах, було досягнуто за технології

послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування. Тому, в даному розділі наведено деталізовані результати експериментальних досліджень за відповідною технологією, а результати досліджень за технологіями Na^+ -катіонування, OH^- -аніонування, послідовного OH^- -аніонування та Na^+ -катіонування наведено в Додатку Б.

Враховуючи основні типи середовища, яких може набувати сироватка, а також з метою аналізу впливу середовища сироватки на процес іонного обміну, реагентно було забезпечено три типи середовища: сильнокисло-окислювальне, слабкокисло-окислювальне, лужно-відновлювальне (табл. 3.7).

Таблиця 3.7

Основні параметри зразків сироватки для обробки катіонітом та аніонітом послідовно

№ 3/п	Середовище	pH	Eh, мВ	rH ₂ , В
1	Вхідна сироватка (кисло-окислювальне)	5,9	+78	14,49
2	Сильнокисло-окислювальне	4,3	+96	11,91
3	Слабокисло-окислювальне	6,5	+100	16,45
4	Лужно-відновлювальне	9,2	-10	18,06

Усі зразки сироватки із заданим середовищем було пропущено через катіонітовий та аніонітовий фільтри смол марок Dowex HCR-S/S шаром у 50 мл та Amberlite IRA910U шаром у 90 мл послідовного, зі швидкістю 5 м/год або ж 15 мл/хв. У кожній пробі визначали масову концентрацію іонів фосфатів та кальцію. Також фіксували зміни параметрів середовища після послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування. Результати обробки наведені в Таблиці 3.8.

Таблиця 3.8

Результати обробки сироватки катіонітом та аніонітом послідовно

№ 3/п	Середовище	Об'єм пропущеної сироватки, мл	c (PO_4^{3-}), мг/л	c (Ca^{+2}), мг/л	pH	Eh, мВ	rH ₂ , В
1	2	3	4	5	6	7	8
Вхідна сироватка (кисло-окислювальне)							
1.0	Вхідна сироватка	-	2318	861,72	5,9	+78	14,49
1.1	Після іонного обміну	80	1956	124,25	7,5	+114	18,93
1.2		80	2250	144,29	7,3	+116	18,60
1.3		100	2278	140,28	6,9	+132	18,35
Σ1	Середнє після іонного обміну	87	2161	136,27	7,23	+120	18,60

Продовження табл. 3.8

1	2	3	4	5	6	7	8
Сильнокисло-окислювальне							
2.0	Вхідна сироватка	-	2214	761,52	4,3	+96	11,91
2.1	Після іонного обміну	80	19	40,08	13,1	-125	21,89
2.2		80	12,8	36,07	13	-120	21,86
2.3		100	25,6	46,09	13,1	-126	21,86
$\Sigma 2$	Середнє після іонного обміну	87	19,13	40,08	13	-123	21,76
Слабокисло-окислювальне							
3.0	Вхідна сироватка	-	2278	791,58	6,5	+100	16,45
3.1	Після іонного обміну	80	1058	100,20	8,1	+144	21,17
3.2		80	1239	130,26	7,8	+135	20,26
3.3		100	1157	130,26	8	+140	20,83
$\Sigma 3$	Середнє після іонного обміну	87	1150	120,24	8	+140	20,83
Лужно-відновлювальне							
4.0	Вхідна сироватка	-	2300	861,72	9,2	-10	18,06
4.1	Після іонного обміну	80	1741	170,34	6,4	+176	18,87
4.2		80	1941	190,38	6,5	+155	18,34
4.3		100	1679	320,64	6,7	+145	18,40
$\Sigma 4$	Середнє після іонного обміну	87	1787	226,45	6,5	+159	18,48

На першому етапі, для сироватки з характером середовища, що відповідає **кисло-окислювальному (вхідна)** в процесах послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування побудовано криві потенціометричного титрування другого порядку (рис. 3.6, 3.7).

Згідно з кривою потенціометричного титрування другого порядку до послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (рис. 3.6), спостерігаються піки протолітичної дії: $\text{pH}=4,5$ та $\text{pH}=4,9-5,0$. У свою чергу, пік $\text{pH} = 4,5$ лежить в межах ізоелектричної точки $\alpha\text{-La}$, а пік $\text{pH} = 4,9-5,0$ лежить в межах ізоелектричної точки $\beta\text{-Lg}_A$. На діапазон $\text{pH}=4,3-4,7$ припадає 22% титранту від загального об'єму в діапазоні $\text{pH}=4-7$ ($V_{\text{pH}=4,5}/V_{\text{заг}}$), а на діапазон $\text{pH}=4,7-5,2$ припадає 32% титранту від загального об'єму в діапазоні $\text{pH} = 4-7$ ($V_{\text{pH}=4,9-5,0}/V_{\text{заг}}$). У свою чергу, на кривій потенціометричного титрування другого порядку після послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (рис. 3.7), піки протолітичної дії не ідентифікуються. Об'єм титранту, що пішов на діапазон $\text{pH}=4,3-4,7$ для

сироватки після іонного обміну складає 49% від об'єму титранту, що пішов на цей діапазон для вхідної сироватки ($V_{\text{pH}=4,5} / V_{\text{pH}=4,5}'$). Об'єм титранту що пішов на діапазон рН=4,7-5,2 для сироватки після іонного обміну складає 54% від об'єму титранту, що пішов на цей діапазон для вхідної сироватки ($V_{\text{pH}=4,9-5,0} / V_{\text{pH}=4,9-5,0}'$). Водночас, загальний об'єм титранту, що було витрачено в діапазоні рН=4-7 для сироватки після іонного обміну складає 55% від об'єму витраченого в даному діапазоні до іонного обміну ($V_{\text{pH}=4-7} / V_{\text{pH}=4-7}'$). Таким чином, це свідчить про те, що протолітична дія білкової фракції α -La в діапазоні рН=4,3-4,7 зменшилась приблизно на 51% ($\Delta V_{\text{pH}=4,5}$), а протолітична дія фракції β -Lg_A в діапазоні рН=4,7-5,2 зменшилась приблизно на 46% ($\Delta V_{\text{pH}=4,9-5,0}$), а також протолітична дія системи сироватки загалом у діапазоні рН=4-7 – зменшилась на 45% ($\Delta V_{\text{pH}=4-7}$). Результати аналізу кривих потенціометричного титрування другого порядку наведені у Табл. 3.9.

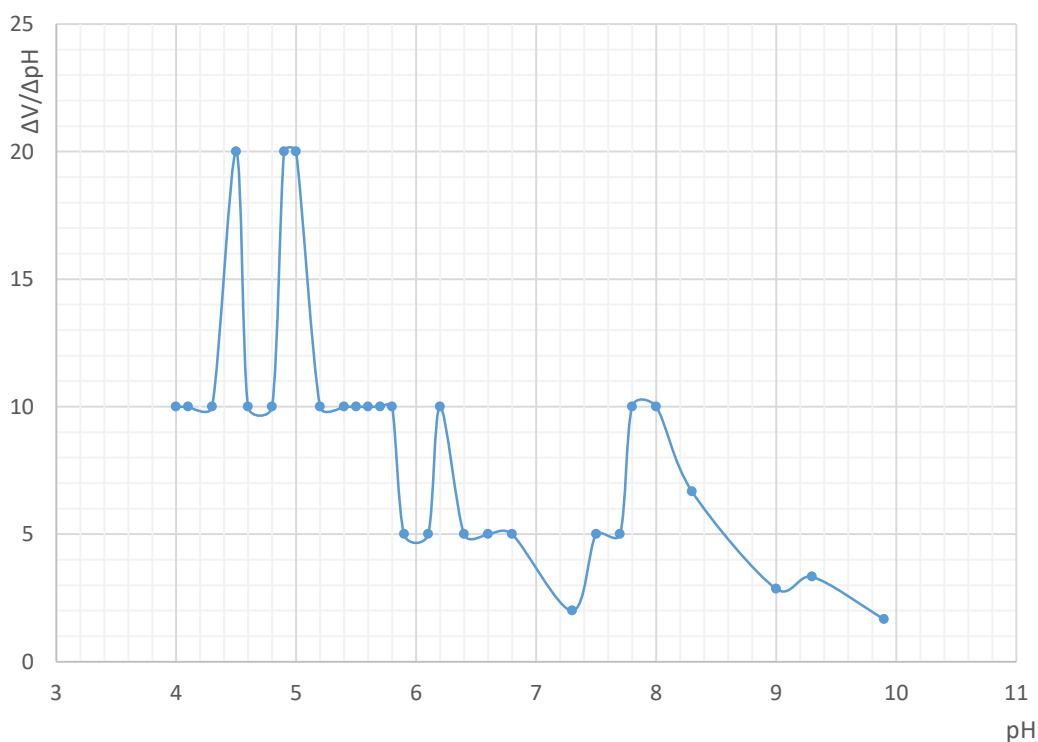


Рис. 3.6. Крива потенціометричного титрування другого порядку вхідної сироватки до послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (кисло-окислювальне середовище)

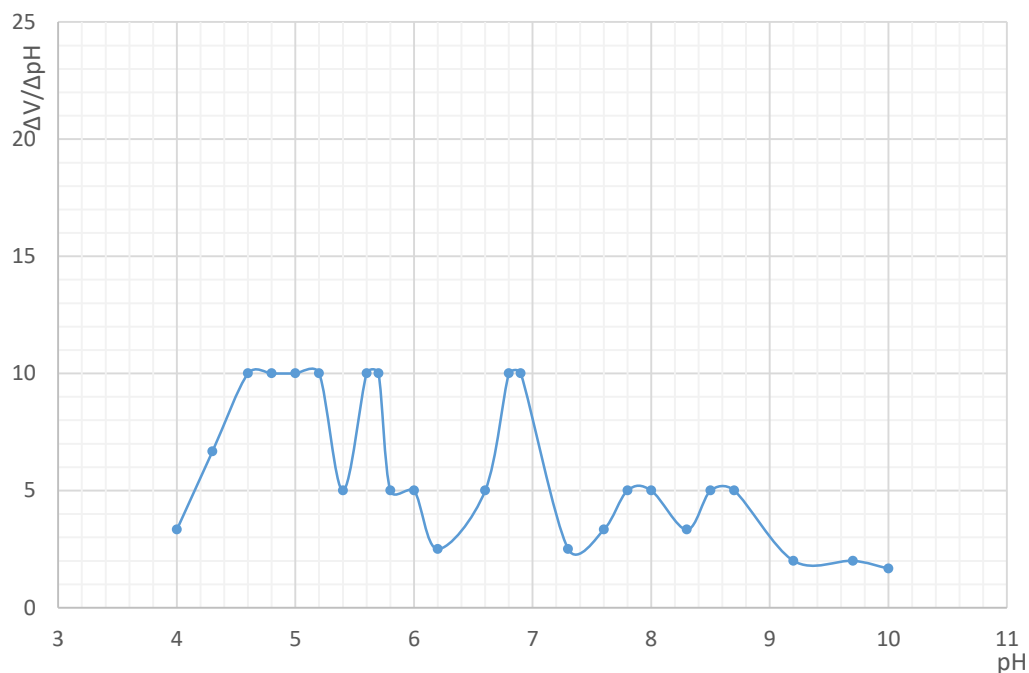


Рис. 3.7. Крива потенціометричного титрування другого порядку вхідної сироватки після послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (кисло-окислювальне середовище)

Таблиця 3.9

Зміни кількості титранту в пікових точках кривих потенціометричного титрування другого порядку (КА, вхідна сироватка)

	До обробки	Після обробки
Пікові значення pH	pH=4,5, pH=4,9-5,0	
$V_{\text{pH}=4,5}/V_{\text{заг}}, \%$	22	-
$V_{\text{pH}=4,9-5,0}/V_{\text{заг}}, \%$	32	-
$V_{\text{pH}=4,5}/V_{\text{pH}=4,5}, \%$	-	49
$V_{\text{pH}=4,9-5,0}/V_{\text{pH}=4,9-5,0}, \%$	-	54
$V_{\text{pH}=4,7}/V_{\text{pH}=4,7}, \%$	-	55
$\Delta V_{\text{pH}=4,5} (\alpha\text{-La}), \%$	51	
$\Delta V_{\text{pH}=4,9-5,0} (\beta\text{-Lg}_A), \%$	46	
$\Delta V_{\text{pH}=4-7}, \%$	45	

Таким чином, для вхідної сироватки, у процесі послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування можливо дещо зменшити протолітичну дію в діапазонах $\text{pH}=4,3-4,7$ та $\text{pH}=4,7-5,2$. Можна припустити, що це відображає відповідний процес вилучення білків фракції $\alpha\text{-La}$ у кількості 51% (0,93-1,16 г/л) та фракції $\beta\text{-Lg}_A$ у кількості 46% (2,1-2,3 г/л). Водночас це супроводжується зменшенням співвідношення кальцій:фосфати у 6,17 разів після Na^+ -

катіонування та зменшенням у 5,87 разів після OH^- -аніонування у порівнянні з вхідною сироваткою.

На другому етапі, для сироватки з характером середовища, що відповідає **сильнокисло-окислювальному** в процесах послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування побудовано криві потенціометричного титрування другого порядку (рис. 3.8, 3.9).

Згідно з кривою потенціометричного титрування другого порядку до послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (рис. 3.8), спостерігаються піки протолітичної дії: $\text{pH}=4,8$ та $\text{pH}=5,4$. У свою чергу, пік $\text{pH}=4,8$ лежить в межах ізоелектричної точки $\alpha\text{-La}$, а пік $\text{pH}=5,4$ лежить в межах ізоелектричних точок $\beta\text{-Lg}_{\text{B,C}}$. На діапазон $\text{pH}=4,6\text{-}5,0$ припадає 30% титранту від загального об'єму в діапазоні $\text{pH}=4\text{-}7$ ($V_{\text{pH}=4,8}/V_{\text{заг}}$), а на діапазон $\text{pH}=5,2\text{-}5,6$ припадає 24% титранту від загального об'єму в діапазоні $\text{pH}=4\text{-}7$ ($V_{\text{pH}=5,4}/V_{\text{заг}}$).

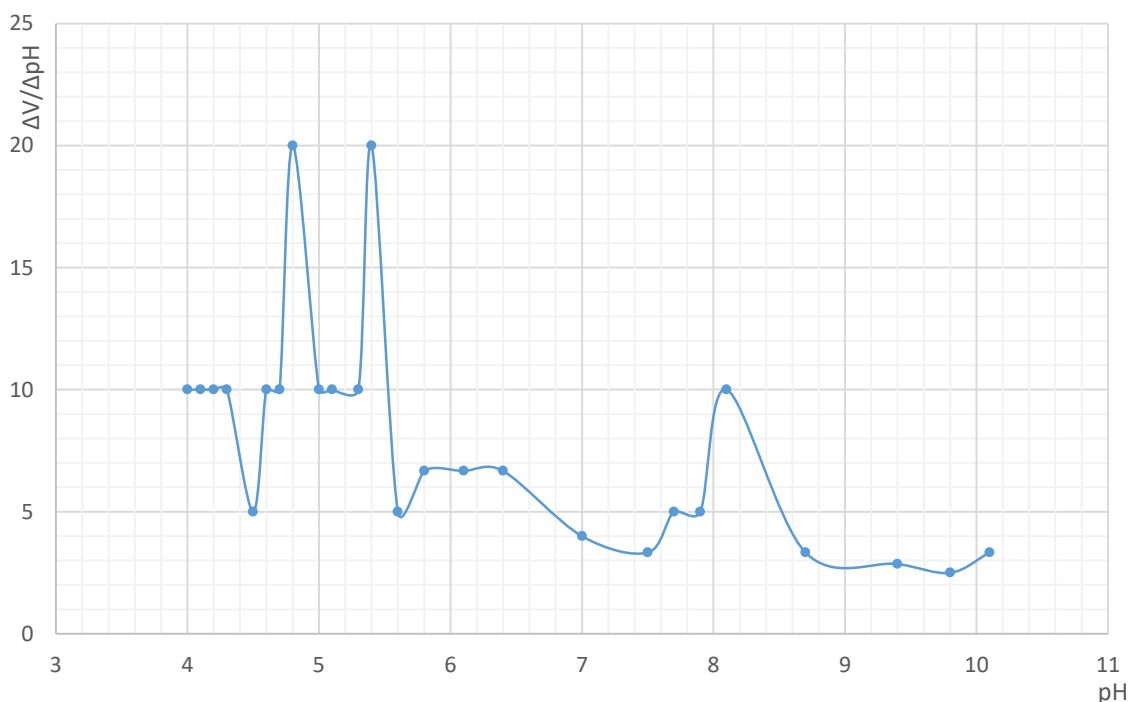


Рис. 3.8. Крива потенціометричного титрування другого порядку сироватки до послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (сильнокисло-окислювальне середовище)

У свою чергу, на кривій потенціометричного титрування другого порядку після послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (рис. 3.9), піки протолітичної дії не ідентифікуються. Об'єм титранту, що пішов на діапазон

pH=4,6-5,0 для сироватки після іонного обміну складає 30% від об'єму титранту, що пішов на цей діапазон для вхідної сироватки ($V_{\text{pH}=4,8} / V_{\text{pH}=4,8}'$). Об'єм титранту, що пішов на діапазон pH=5,2-5,6 для сироватки після іонного обміну складає 35% від об'єму титранту, що пішов на цей діапазон для вхідної сироватки ($V_{\text{pH}=5,4} / V_{\text{pH}=5,4}'$). Водночас, загальний об'єм титранту, що було витрачено в діапазоні pH=4-7 для сироватки після іонного обміну складає 26% від об'єму витраченого в даному діапазоні до іонного обміну ($V_{\text{pH}=4-7} / V_{\text{pH}=4-7}'$). Таким чином, це свідчить про те, що протолітична дія білкової фракції α -La в діапазоні pH=4,6-5,0 зменшилась приблизно на 70% ($\Delta V_{\text{pH}=4,8}$), а протолітична дія фракцій β -Lg_{B,C} в діапазоні pH=5,2-5,6 зменшилась приблизно на 65% ($\Delta V_{\text{pH}=5,4}$), а також протолітична дія системи сироватки загалом у діапазоні pH=4-7 зменшилась на 74% ($\Delta V_{\text{pH}=4-7}$). Результати аналізу кривих потенціометричного титрування другого порядку наведені у табл. 3.10.

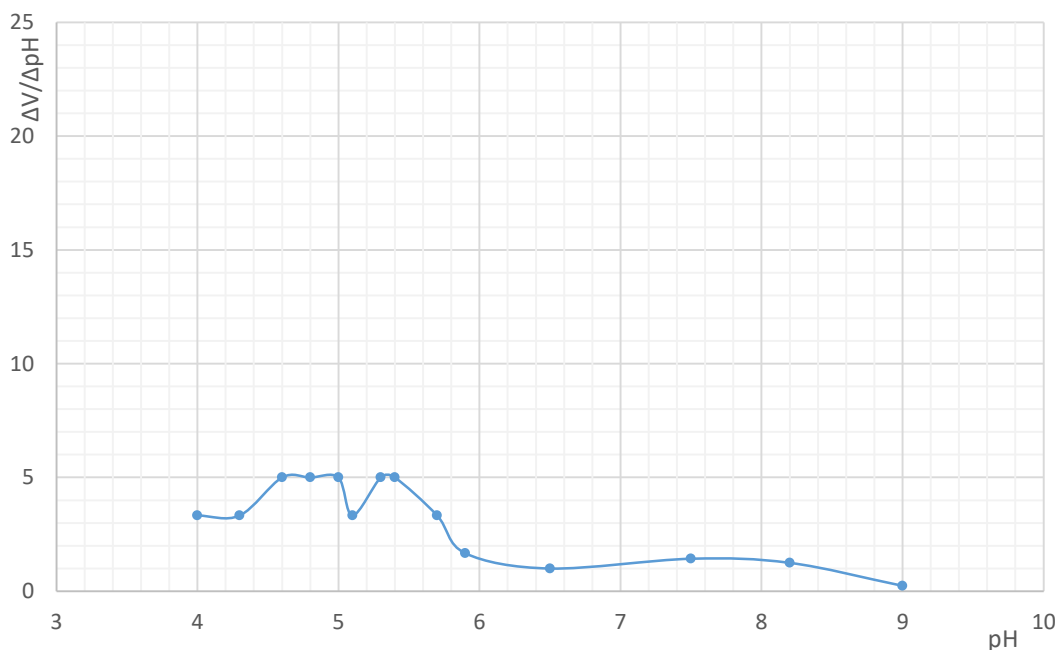


Рис. 3.9. Крива потенціометричного титрування другого порядку сироватки після послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (сильнокисло-окислювальне середовище)

Зміни кількості титранту в пікових точках кривих потенціометричного титрування другого порядку (КА, сильноокисло-окислювальна сироватка)

	До обробки	Після обробки
Пікові значення pH	pH=4,8, pH=5,4	
$V_{\text{pH}=4,8}/V_{\text{заг}}, \%$	30	-
$V_{\text{pH}=5,4}/V_{\text{заг}}, \%$	24	-
$V_{\text{pH}=4,8}/V_{\text{pH}=4,8}, \%$	-	30
$V_{\text{pH}=5,4}/V_{\text{pH}=5,4}, \%$	-	35
$V_{\text{pH}=4,7}/V_{\text{pH}=4,7}, \%$	-	26
$\Delta V_{\text{pH}=4,8} (\alpha\text{-La}), \%$	70	
$\Delta V_{\text{pH}=5,4} (\beta\text{-Lg}_{\text{B,C}}), \%$	65	
$\Delta V_{\text{pH}=4-7}, \%$	74	

Таким чином, за допомогою реагентного регулювання середовища сироватки до досягнення сильноокисло-окислювального, у процесі послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування можливо значно зменшити протолітичну дію в діапазонах pH=4,6-5,0 та pH=5,2-5,6. Можна припустити, що це відображає відповідний процес вилучення білків фракції $\alpha\text{-La}$ у кількості 70% (1,3-1,6 г/л) та фракції $\beta\text{-Lg}_{\text{B,C}}$ у кількості 65% (2,9-3,2 г/л). Водночас це супроводжується зменшенням співвідношення кальцій:фосфати у 19 разів після Na^+ -катіонування та збільшенням у 6 разів після OH^- -аніонування у порівнянні з вхідною сироваткою.

На третьому етапі, для сироватки з характером середовища, що відповідає **слабкоокисло-окислювальному** в процесах послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування побудовано криві потенціометричного титрування другого порядку (Рис. 3.10, 3.11).

Згідно з кривою потенціометричного титрування другого порядку до послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (Рис. 3.10), спостерігаються три піки протолітичної дії: pH=4,4-4,6, pH=4,9-5,0 та pH=5,4. У свою чергу, пік pH=4,4-4,6 лежить в межах ізоелектричної точки $\alpha\text{-La}$, pH=4,9-5,0 лежить в межах ізоелектричної точки $\beta\text{-Lg}_\text{A}$, а пік pH=5,4 лежить в межах ізоелектричних точок $\beta\text{-Lg}_{\text{B,C}}$. На діапазон pH=4,2-4,8 припадає 34% титранту від загального об'єму в діапазоні pH=4-7 ($V_{\text{pH}=4,4-4,6}/V_{\text{заг}}$), на діапазон pH=4,7-5,2 припадає 31%

титранту від загального об'єму в діапазоні $\text{pH}=4-7$ ($V_{\text{pH}=4,9-5,0}/V_{\text{заг}}$), а на діапазон $\text{pH}=5,2-5,6$ припадає 22% титранту від загального об'єму в діапазоні $\text{pH}=4-7$ ($V_{\text{pH}=5,4}/V_{\text{заг}}$).

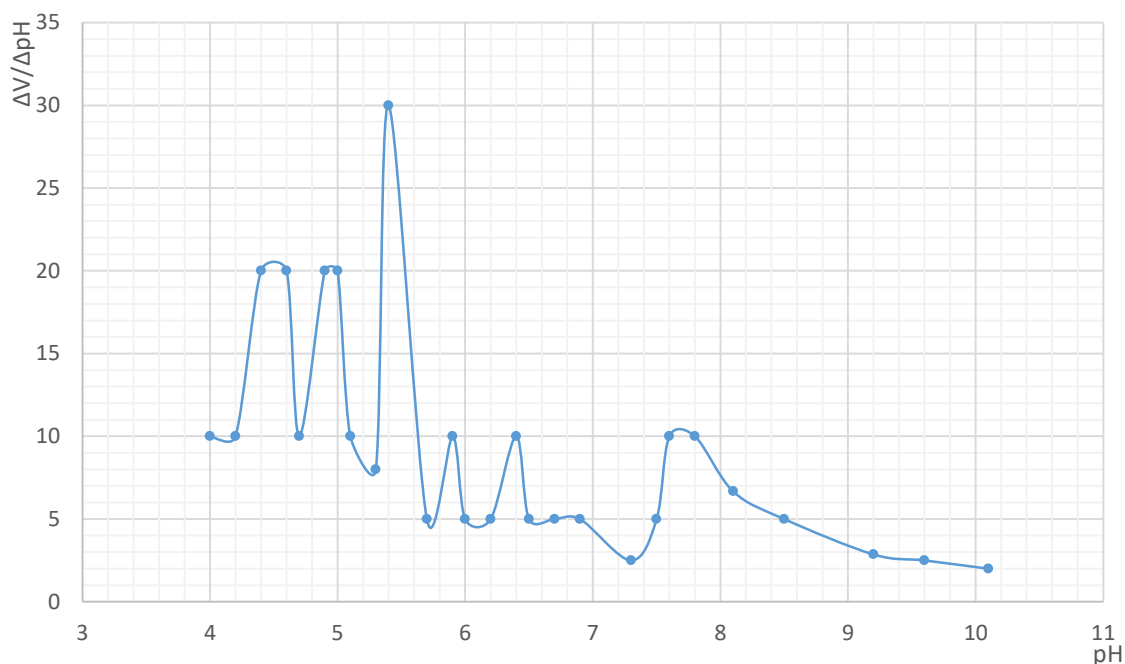


Рис. 3.10. Крива потенціометричного титрування другого порядку сироватки до послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (слабокисло-окислювальне середовище)

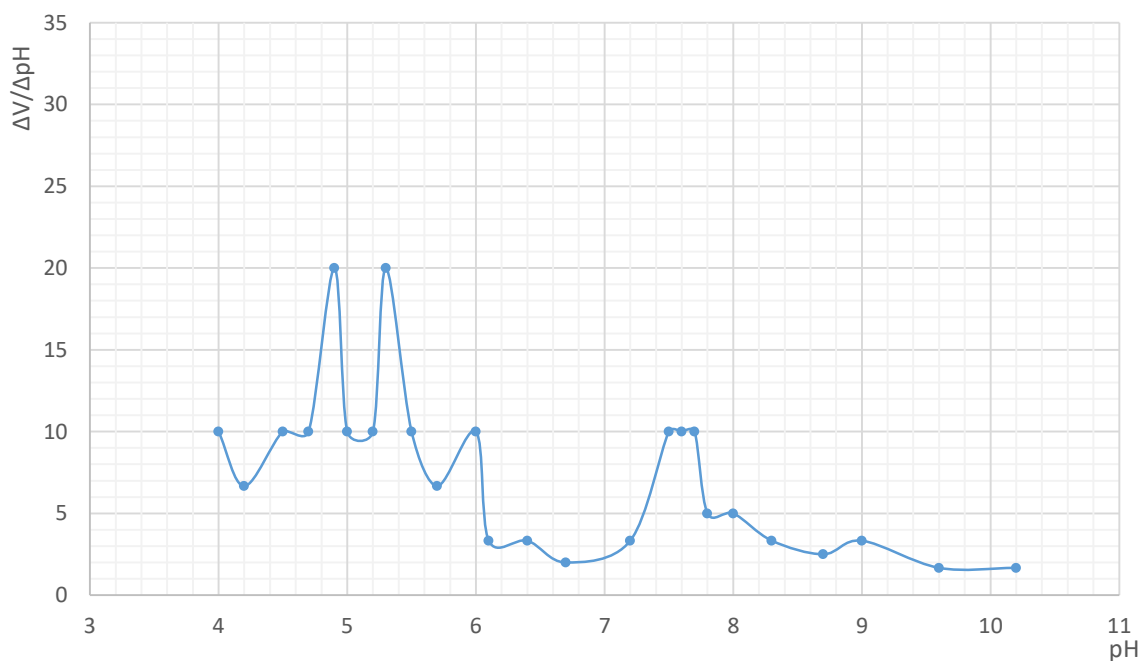


Рис. 3.11. Крива потенціометричного титрування другого порядку сироватки після послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (слабокисло-окислювальне середовище)

У свою чергу, на кривій потенціометричного титрування другого порядку після послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (Рис. 3.11), ідентифікуються піки протолітичної дії: $\text{pH}=4,9$ та $\text{pH}=5,3$. Об'єм титранту, що пішов на діапазон $\text{pH}=4,2-4,8$ для сироватки після іонного обміну складає 53% від об'єму титранту, що пішов на цей діапазон для вхідної сироватки ($V_{\text{pH}=4,4-4,6}/V_{\text{pH}=4,4-4,6}'$). Об'єм титранту що пішов на діапазон $\text{pH}=4,7-5,2$ для сироватки після іонного обміну складає 78% від об'єму титранту, що пішов на цей діапазон для вхідної сироватки ($V_{\text{pH}=4,9-5,0}/V_{\text{pH}=4,9-5,0}'$). Об'єм титранту що пішов на діапазон $\text{pH}=5,2-5,6$ для сироватки після іонного обміну складає 96% від об'єму титранту, що пішов на цей діапазон для вхідної сироватки ($V_{\text{pH}=5,4}/V_{\text{pH}=5,4}'$). Водночас, загальний об'єм титранту, що було витрачено в діапазоні $\text{pH}=4-7$ для сироватки після іонного обміну складає 64% від об'єму витраченого в даному діапазоні до іонного обміну ($V_{\text{pH}=4-7}/V_{\text{pH}=4-7}'$). Таким чином, це свідчить про те, що протолітична дія білкової фракції $\alpha\text{-La}$ в діапазоні $\text{pH}=4,2-4,8$ зменшилась приблизно на 47% ($\Delta V_{\text{pH}=4,4-4,6}$), протолітична дія фракції $\beta\text{-Lg}_A$ в діапазоні $\text{pH}=4,7-5,2$ зменшилась приблизно на 22% ($\Delta V_{\text{pH}=4,9-5,0}$), протолітична дія фракцій $\beta\text{-Lg}_{B,C}$ в діапазоні $\text{pH}=5,2-5,6$ зменшилась приблизно на 4% ($\Delta V_{\text{pH}=5,4}$), а також протолітична дія системи сироватки загалом у діапазоні $\text{pH}=4-7$ зменшилась на 36% ($\Delta V_{\text{pH}=4-7}$). Результати аналізу кривих потенціометричного титрування другого порядку наведені у Табл. 3.11.

Таблиця 3.11

Зміни кількості титранту в пікових точках кривих потенціометричного титрування другого порядку (КА, слабкокисло-окислювальна сироватка)

	До обробки	Після обробки
Пікові значення pH	$\text{pH}=4,4-4,6, \text{pH}=4,9-5,0, \text{pH}=5,4$	
$V_{\text{pH}=4,4-4,6}/V_{\text{заг}}, \%$	34	-
$V_{\text{pH}=4,9-5,0}/V_{\text{заг}}, \%$	31	-
$V_{\text{pH}=5,4}/V_{\text{заг}}, \%$	22	
$V_{\text{pH}=4,4-4,6}/V_{\text{pH}=4,4-4,6}', \%$	-	53
$V_{\text{pH}=4,9-5,0}/V_{\text{pH}=4,9-5,0}', \%$	-	78
$V_{\text{pH}=5,4}/V_{\text{pH}=5,4}', \%$	-	96
$V_{\text{pH}=4-7}/V_{\text{pH}=4-7}', \%$	-	64
$\Delta V_{\text{pH}=4,2-4,5}(\alpha\text{-La}), \%$	47	
$\Delta V_{\text{pH}=4,9-5,0}(\beta\text{-Lg}_A), \%$	22	
$\Delta V_{\text{pH}=5,4}(\beta\text{-Lg}_{B,C}), \%$	4	
$\Delta V_{\text{pH}=4-7}, \%$	36	

Таким чином, за допомогою реагентного регулювання середовища сироватки до досягнення слабкокисло-окислювального, у процесі послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування можливо дещо зменшити протолітичну дію в діапазонах $\text{pH}=4,2-4,8$, $\text{pH}=4,7-5,2$ та $\text{pH}=5,2-5,6$. Можна припустити, що це відображає відповідний процес вилучення білків фракції $\alpha\text{-La}$ у кількості 47% (0,85-1,1 г/л) та фракцій $\beta\text{-Lg}_{\text{A,B,C}}$ у кількості 26% (1,2-1,3 г/л). Водночас це супроводжується зменшенням співвідношення кальцій:фосфати у 7 разів після Na^+ -катіонування та зменшенням у 3,5 рази після OH^- -аніонування у порівнянні з вхідною сироваткою.

На четвертому етапі, для сироватки з характером середовища, що відповідає **лужно-відновлювальному** в процесах послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування побудовано криві потенціометричного титрування другого порядку (Рис. 3.12, 3.13).

Згідно з кривою потенціометричного титрування другого порядку до послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (Рис. 3.12), спостерігаються

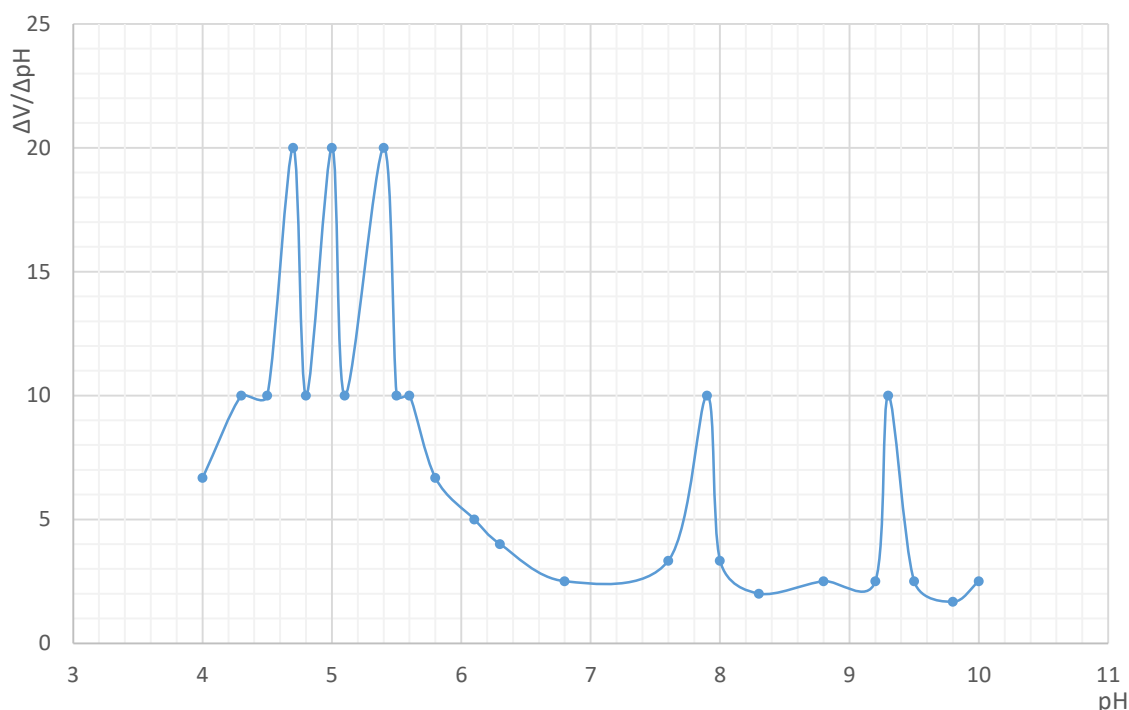


Рис. 3.12. Крива потенціометричного титрування другого порядку сироватки до послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (лужно-відновлювальне середовище)

три піки протолітичної дії: $pH=4,7$, $pH=5,0$ та $pH=5,4$. У свою чергу, пік $pH=4,7$ лежить в межах ізоелектричної точки α -La, $pH=5,0$ лежить в межах ізоелектричної точки β -Lg_A, а пік $pH=5,4$ лежить в межах ізоелектричних точок β -Lg_{B,C}. На діапазон $pH=4,5-4,9$ припадає 31% титранту від загального об'єму в діапазоні $pH=4-7$ ($V_{pH=4,7}/V_{заг}$), на діапазон $pH=4,8-5,2$ також припадає 31% титранту від загального об'єму в діапазоні $pH=4-7$ ($V_{pH=5,0}/V_{заг}$), а на діапазон $pH=5,2-5,6$ припадає теж 31% титранту від загального об'єму в діапазоні $pH=4-7$ ($V_{pH=5,4}/V_{заг}$).

У свою чергу, на кривій потенціометричного титрування другого порядку після послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (Рис. 3.13), ідентифікуються піки протолітичної дії: $pH=4,7$ та $pH=5,0$. Об'єм титранту, що пішов на діапазон $pH=4,5-4,9$ для сироватки після іонного обміну складає 100% від об'єму титранту, що пішов на цей діапазон для вхідної сироватки ($V_{pH=4,7}/V_{pH=4,7}'$). Об'єм титранту що пішов на діапазон $pH=4,8-5,2$ для сироватки після іонного обміну складає 100% від об'єму титранту, що пішов на цей діапазон для вхідної сироватки ($V_{pH=5,0}/V_{pH=5,0}'$). Об'єм титранту що пішов на діа-

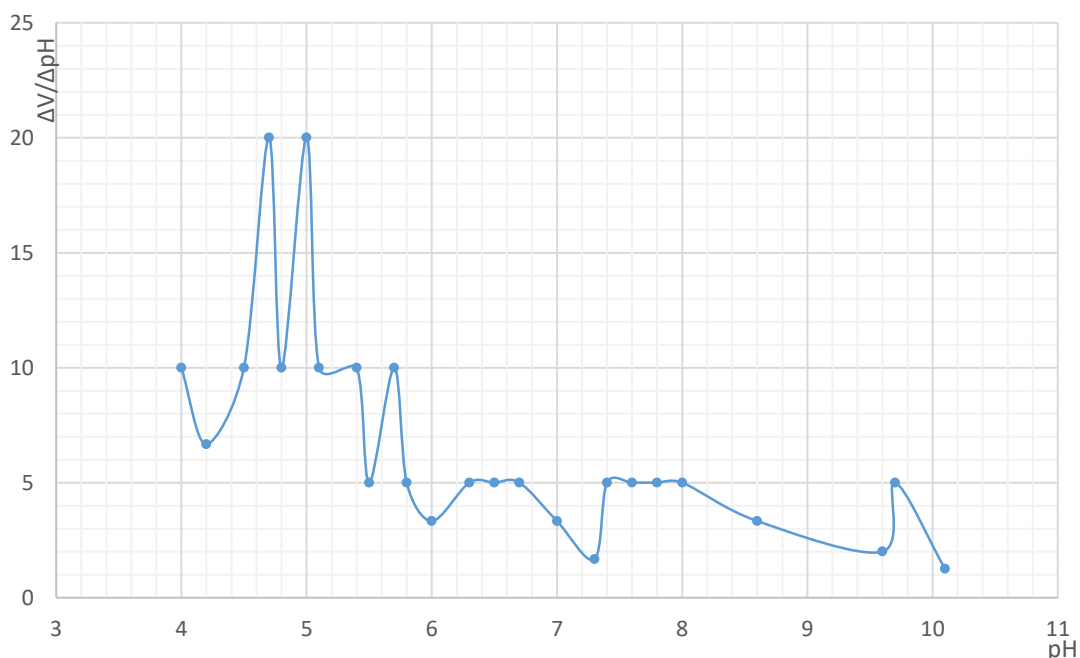


Рис. 3.13. Крива потенціометричного титрування другого порядку сироватки після послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (лужно-відновлювальне середовище)

пазон рН=5,2-5,6 для сироватки після іонного обміну складає 56% від об'єму титранту, що пішов на цей діапазон для вхідної сироватки ($V_{\text{pH}=5,4}/V_{\text{pH}=5,4}'$). Водночас, загальний об'єм титранту, що було витрачено в діапазоні рН=4-7 для сироватки після іонного обміну складає 95% від об'єму витраченого в даному діапазоні до іонного обміну ($V_{\text{pH}=4-7}/V_{\text{pH}=4-7}'$). Таким чином, це свідчить про те, що протолітична дія білкової фракції α -La в діапазоні рН=4,5-4,9 не змінюється ($\Delta V_{\text{pH}=4,7}$), протолітична дія фракції β -Lg_A в діапазоні рН=4,8-5,2 також не змінюється ($\Delta V_{\text{pH}=4,9-5,0}$), а протолітична дія фракцій β -Lg_{B,C} в діапазоні рН=5,2-5,6 зменшилась приблизно на 44% ($\Delta V_{\text{pH}=5,4}$), а також протолітична дія системи сироватки загалом у діапазоні рН=4-7 зменшилась на 5% ($\Delta V_{\text{pH}=4-7}$). Результати аналізу кривих потенціометричного титрування другого порядку наведені у Табл. 3.12.

Таблиця 3.12

Зміни кількості титранту в пікових точках кривих потенціометричного титрування другого порядку (КА, лужно-відновлювальна сироватка)

	До обробки	Після обробки
Пікові значення рН	рН=4,7, рН=5,0, рН=5,4	
$V_{\text{pH}=4,7}/V_{\text{заг}}, \%$	31	-
$V_{\text{pH}=5,0}/V_{\text{заг}}, \%$	31	-
$V_{\text{pH}=5,4}/V_{\text{заг}}, \%$	31	-
$V_{\text{pH}=4,7}/V_{\text{pH}=4,7}', \%$	-	100
$V_{\text{pH}=5,0}/V_{\text{pH}=5,0}', \%$	-	100
$V_{\text{pH}=5,4}/V_{\text{pH}=5,4}', \%$	-	56
$V_{\text{pH}=4-7}/V_{\text{pH}=4-7}', \%$	-	95
$\Delta V_{\text{pH}=4,7} (\alpha\text{-La}), \%$	-	
$\Delta V_{\text{pH}=5,0} (\beta\text{-Lg}_A), \%$	-	
$\Delta V_{\text{pH}=5,4} (\beta\text{-Lg}_{B,C}), \%$	44	
$\Delta V_{\text{pH}=4-7}, \%$	5	

Таким чином, за допомогою реагентного регулювання середовища сироватки до досягнення лужно-відновлювального, у процесі послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування можливо частково зменшити протолітичну дію в діапазоні рН=5,2-5,6. Можна припустити, що це відображає відповідний процес вилучення білків фракцій β -Lg_{B,C} у кількості до 44% (до 2 г/л). Водночас це супроводжується зменшенням співвідношення кальцій:фосфати у 3,78 разів

після Na^+ -катіонування та зменшенням у 2,91 рази після OH^- -аніонування у порівнянні з вхідною сироваткою. Такі незначні зміни протолітичної дії білкової системи можна пояснити реакцією білків на лужно-відновлювальне середовище в процесах іонного обміну.

Водночас із визначенням масової концентрації іонів кальцію та фосфатів було проведено визначення загального вмісту білка формольним методом у кожній з проб. Результати визначення відсоткового вмісту білка наведено в табл. 3.13 та на рис. 3.14.

Таблиця 3.13

Зміни загального вмісту білка у процесі послідовного
 Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування

№ З/п	Середовище	pH	Eh, mV	rH ₂ , V	Б, %
Вхідна сироватка (кисло-окислювальне)					
1.0	Вхідна сироватка	5,9	+78	14,49	2,300
1.1	Після іонного обміну	7,5	+114	18,93	1,787
1.2		7,3	+116	18,60	1,699
1.3		6,9	+132	18,35	1,787
Σ1	Середнє після іонного обміну	7,23	+120	18,60	1,752
Сильнокисло-окислювальне					
2.0	Вхідна сироватка	4,3	+96	11,91	2,123
2.1	Після іонного обміну	13,1	-125	21,89	0,310
2.2		13	-120	21,86	0,327
2.3		13,1	-126	21,86	0,354
Σ2	Середнє після іонного обміну	13	-123	21,76	0,327
Слабкокисло-окислювальне					
3.0	Вхідна сироватка	6,5	+100	16,45	1,796
3.1	Після іонного обміну	8,1	+144	21,17	0,908
3.2		7,8	+135	20,26	0,929
3.3		8	+140	20,83	0,973
Σ3	Середнє після іонного обміну	8	+140	20,83	0,937
Лужно-відновлювальне					
4.0	Вхідна сироватка	9,2	-10	18,06	1,831
4.1	Після іонного обміну	6,4	+176	18,87	1,462
4.2		6,5	+155	18,34	1,415
4.3		6,7	+145	18,40	1,504
Σ4	Середнє після іонного обміну	6,5	+159	18,48	1,460

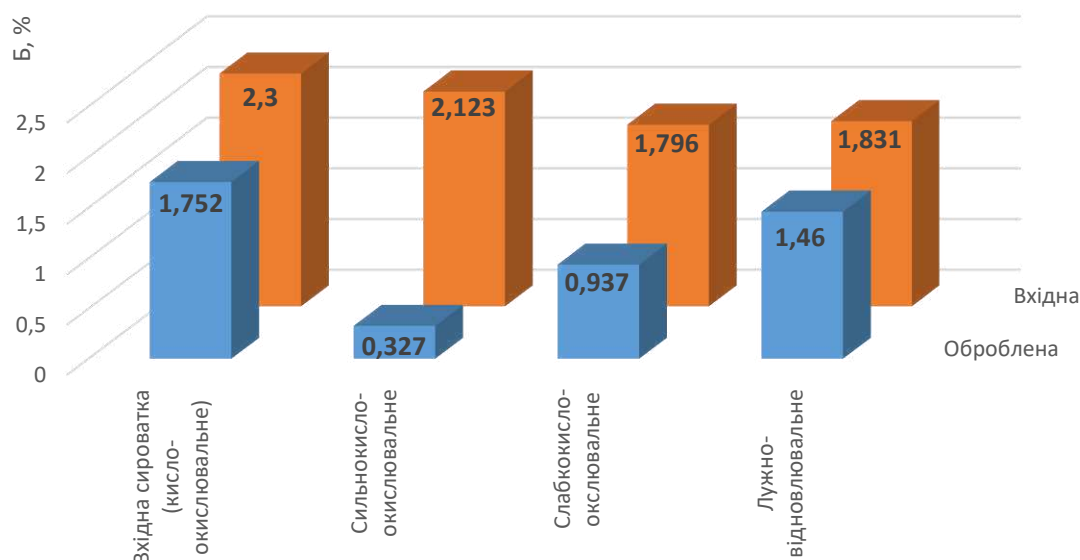


Рис. 3.14. Зміни загального вмісту білка у процесі послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування

З метою аналізу отриманих результатів щодо вилучення іонів кальцію та фосфатів та впливу на зміни вмісту загального білка, результати наведені у вигляді зведеної таблиці та діаграми (табл. 3.14 та рис. 3.15).

Таблиця 3.14

Результати вилучення іонів фосфатів та кальцію та зміни вмісту загального білка у процесі послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування

№ З/П	c_0 (PO_4^{3-}), мг/л	c (PO_4^{3-}), мг/л	Δc (PO_4^{3-}), %	c_0 (Ca^{+2}), мг/л	c (Ca^{+2}), мг/л	Δc (Ca^{+2}), %	B_0 , %	B , %	ΔB , %
$\Sigma 1$	2318	2161	6,78	861,72	136,27	84,19	2,3	1,752	23,83
$\Sigma 2$	2214	19,1	99,14	761,52	40,08	94,74	2,123	0,327	84,6
$\Sigma 3$	2278	1150	49,52	791,58	120,24	84,84	1,796	0,937	47,83
$\Sigma 4$	2300	1787	22,31	861,72	226,45	73,73	1,831	1,460	20,26

Поряд з отриманими результатами, потрібно також враховувати кількість казеїну та інших білкових фракцій сироватки, що сумісно вилучаються у процесі послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування. Результати відповідних балансових розрахунків наведено в таблиці (табл. 3.15)

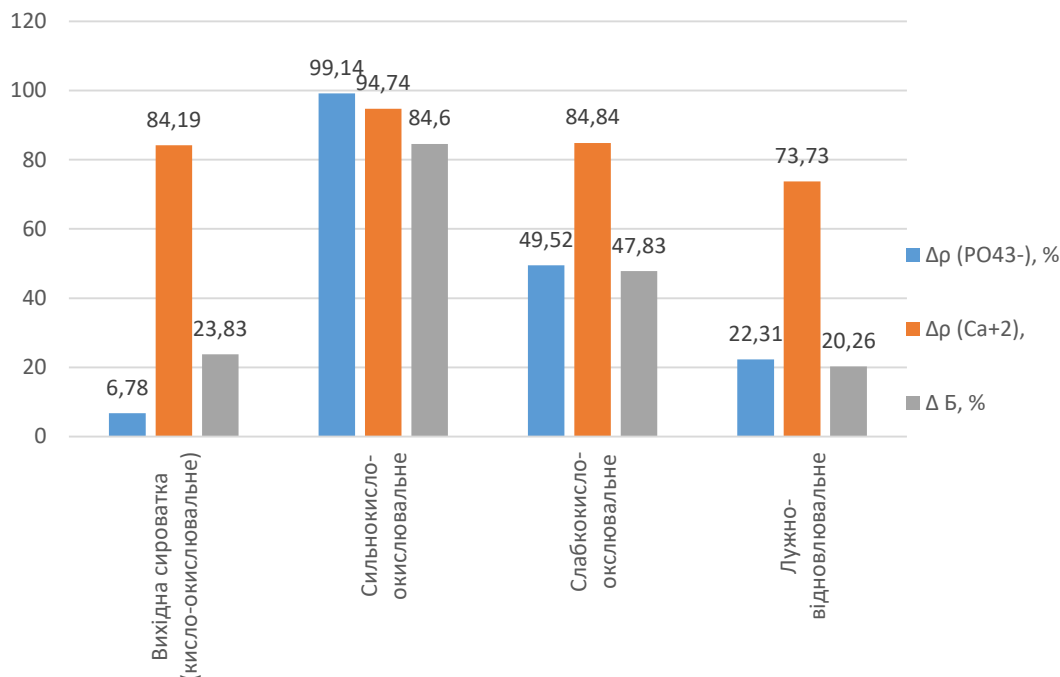


Рис. 3.15. Результати вилучення іонів фосфатів та кальцію та зміни вмісту загального білка у процесі послідовного Na⁺-катіонування та OH⁻-аніонування

Табл. 3.15

Аналіз білкових фракцій, що сумісно вилучаються у процесі послідовного Na⁺-катіонування та OH⁻-аніонування

	Вхідний вміст, г/л	Вилучено, г/л	Залишок в сироватці, г/л
Вхідна сироватка (кисло-окислювальне середовище)			
α-La+ β-Lg	До 7,28	До 3,46	До 3,82
Казеїн та інші фракції	14	0,3	До 13,7
Сильнокисло-окислювальне середовище			
α-La+ β-Lg	До 7,28	До 4,85	До 2,43
Казеїн та інші фракції	14	До 13,08	До 0,84
Слабкокисло-окислювальне середовище			
α-La+ β-Lg	До 7,28	До 2,4	До 4,88
Казеїн та інші фракції	8,86	4,37	До 4,49
Лужно-відновлювальне середовище			
α-La+ β-Lg	До 7,28	До 2	До 5,28
Казеїн та інші фракції	9,21	1,21	До 8

Наведені результати (табл. 3.15) свідчать про те, що найменша кількість сумісно вилучених домішок білкових фракцій досягається за кисло-

окислювального середовища (0,3 г/л) для вхідної сироватки та за лужно-відновлювального середовища (1,21 г/л).

Як показали дослідження (Рис. 3.6-3.15, Табл. 3.8-3.15), найвищі значення вилучених іонів кальцію та фосфатів у процесі послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування сироватки здійснюються для сильнокисло-окислювального середовища – 99,14% фосфатів та 94,74% кальцію. Більше того, саме за цього типу середовища сироватки було отримано максимальні значення зменшення вмісту загального білка – 84,6%. Водночас це супроводжується зменшенням співвідношення кальцій:фосфати у 19 разів після Na^+ -катіонування та збільшенням у 6 разів після OH^- -аніонування у порівнянні з вхідною сироваткою. Також, згідно з отриманими експериментальними результатами щодо послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування за сильнокисло-окислювального середовища, відбувається зменшення протолітичної дії у діапазонах рН, що відповідають рІ фракцій α -лактальбуміну та β -лактоглобуліну. Зокрема, відбувається процес вилучення білків фракції α -La у кількості 70% (1,3-1,6 г/л) та фракції β -Lg_{B,C} у кількості 65% (2,9-3,2 г/л).

Отримані результати мають особливу науково-практичну цінність, адже ця технологія локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів може забезпечити селективне вилучення α -лактальбуміну та β -лактоглобуліну, що підлягають наступній утилізації, зокрема як вторинна сировина у харчовій промисловості, у випадках дозволених відповідними нормативними актами. Більше того, селективне вилучення фракцій β -лактоглобуліну та казеїну, які є алергенами для людей групи ризику з низькою адаптаційною можливістю, дозволить отримувати залишкову сироватку, яка теж може підлягати наступній утилізації. Таким чином, отримані експериментальні результати можуть бути використані для розробки комбінованих схем очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних компонентів, що підлягають наступній утилізації.

Таким чином, за отриманими результатами експериментальних досліджень щодо локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, що містять

сироватку з отриманням біологічно цінних компонентів із застосуванням процесу іонного обміну, а також за даними з Додатку Б, було сформовано підсумкову таблицю (Табл. 3.16).

Таблиця 3.16

Зведена таблиця результатів обробки сироватки процесом іонного обміну

Схема обробки	Середовище	$\Delta c (PO_4^{3-})^*$, %	$\Delta c (Ca^{+2})^*$, %	ΔB^{**} , %	Селективно, % (г/л)
1	2	3	4	5	6
Na ⁺ катіонування	Вхідна сироватка (Кисло-окислювальне)	-	89,53	34,34	α -La – 81% (1,47-1,84 г/л) β -Lg _A – 42% (1,91-2,1 г/л)
	Сильнокисло-окислювальне	-	99,45	64,95	α -La – 57% (1-1,3 г/л)
	Слабокисло-окислювальне	-	100	64,56	α -La – 40% (0,73-0,91 г/л)
	Лужно-відновлювальне	-	48,53	3,3	α -La – 10% (0,18-0,23 г/л) β -Lg _A – 7% (0,32-0,35 г/л)
OH ⁻ аніонування	Вхідна сироватка (Кисло-окислювальне)	32,19	-	16,65	β -Lg _A – 17% (0,77-0,85 г/л)
	Сильнокисло-окислювальне	43,8	-	2,4	α -La – 14% (0,25-0,32 г/л) β -Lg _A – 12% (0,55-0,6 г/л)
	Слабокисло-окислювальне	80,32	-	5,43	β -Lg _A – 19% (0,86-0,95 г/л)
	Лужно-відновлювальне	5,16	-	6,06	Фракції не вилучаються
OH ⁻ аніонування → Na ⁺ катіонування	Вхідна сироватка (Кисло-відновлювальне)	73,47	84	81,92	α -La – 58% (1,06-1,32 г/л) β -Lg _{B,C} – 58% (2,64-2,9 г/л)
	Сильнокисло-окислювальне	68,57	41,27	59,02	α -La – 73% (1,33-1,66 г/л) β -Lg _{A,B,C} – 57% (2,59-2,85 г/л)
	Слабокисло-окислювальне	37,9	52,78	15,85	α -La – 41% (0,75-0,93 г/л) β -Lg _{B,C} – 38% (1,73-1,9 г/л)
	Лужно-відновлювальне	83,73	59,85	58,14	β -Lg _A – 40% (1,82-2 г/л)

1	2	3	4	5	6
Na ⁺ катіонування → OH ⁻ аніонування	Вхідна сироватка (Кисло-окислювальне)	6,78	84,19	23,83	α-La – 51% (0,93-1,16 г/л) β-Lg _A – 46% (2,1-2,3 г/л)
	Сильнокисло-окислювальне	99,14	94,74	84,6	α-La – 70% (1,27-1,59 г/л) β-Lg _{B,C} – 65% (2,96-3,25 г/л)
	Слабокисло-окислювальне	49,52	84,84	47,83	α-La – 47% (0,86-1,07 г/л) β-Lg _{A,B,C} – 26% (1,18-1,3 г/л)
	Лужно-відновлювальне	22,31	73,73	20,26	β-Lg _{B,C} – 44% (до 2 г/л)

Примітка: * - Δс (PO₄³⁻) та Δс (Ca⁺²) – ступінь вилучення іонів фосфатів та кальцію після процесу іонного обміну; ** - ΔБ – ступінь вилучення білку після процесу іонного обміну (зменшення вмісту загального білку)

Наведені результати (табл. 3.16) свідчать про те, що найбільше зменшення вмісту загального білку у стічних водах, було досягнуто за технології послідовного Na⁺-катіонування та OH⁻-аніонування, зокрема за сильнокисло-окислювального середовища – 84,6%. Більше того, саме за цією технологією та типу середовища було отримано найвищі рівні вилучення іонів кальцію та фосфатів – 99,14% та 94,74%. Водночас здійснюється процес вилучення білків фракції α-лактальбуміну у кількості 70% (1,27-1,59 кг/м³) та β-лактоглобуліну у кількості 65% (2,96-3,25 кг/м³). Тобто, можна стверджувати, що застосування іонного обміну за схемою послідовного Na⁺-катіонування та OH⁻-аніонування за сильнокисло-окислювального середовища має комплексний вплив на усі складові агрегативної стійкості сироваткових білків. Рекомендується розглядати саме цю технологію у процесах локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних компонентів.

3.2.3. Балансова схема процесу послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування за сильнокисло-окислювального середовища

З метою наступної розробки технологічної схеми локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, що містять сироватку, необхідно провести попередні дослідження щодо акумуляції вилучених білків у процесі послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування за сильнокисло-окислювального середовища, змін органічного забруднення в системі за показниками ХСК та БСК_{повн}, а також скласти відповідну балансову схему процесу за даною технологією.

На першому етапі було проведено дослідження щодо акумуляції вилучених білків. Отримані раніше результати свідчать про те, що зміна загального вмісту білків за технології послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування за сильнокисло-окислювального середовища складає майже 85%. Задля того, щоб на практиці отримати відповідну білкову продукцію потрібно визначити де саме акумулюється вилучений білок. З цією метою було проведено ряд вимірювань загальну вмісту білка, зокрема у вхідній сироватці, обробленій сироватці, промивній воді та у елюатах. Результати вимірювань наведено в табл. 3.17 та рис. 3.16.

Таблиця 3.17

Вміст білка у сильнокисло-окислювальній сироватці обробленій катіонітом та аніонітом послідовно та в отриманих елюатах

Зразки	Б, %
Вхідна	2,123
Сироватка оброблена К-А	0,3-0,33
Промивка К	0,01-0,02
Промивка А	0,01-0,02
Елюат К	0,13-0,34
Елюат А	1,5-1,63



Рис. 3.16. Акумуляція вилучених білків у процесі послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (сильнокисло-окислювальне середовище)

Отже, отримані результати свідчать про те, що основна кількість вилучених білків у процесі іонного обміну потрапляє до елюатів катіоніту та аніоніту з внутрішніх та зовнішніх структур іонообмінної смоли. Різниця у вмісті білка в елюатах катіоніту та аніоніту підтверджує те, що при Na^+ -катіонуванні вилучається α -лактальбумін ($1,27\text{--}1,59 \text{ кг/м}^3$) у відносно менших кількостях, а при OH^- -аніонуванні вилучається β -лактоглобулін ($2,96\text{--}3,25 \text{ кг/м}^3$) разом із зв'язаним казеїном (до $13,08 \text{ кг/м}^3$) у відносно більших кількостях.

Таким чином, згідно з результатами проведених досліджень, очікується, що вилучений білок буде надходити разом з елюатами іонообмінних смол. Зокрема, очікується високий вміст α -лактальбуміну у елюатах катіоніту, а також високий вміст β -лактоглобуліну та казеїну у елюатах аніоніту, що дозволяє загалом розглядати елюати заданого складу як біологічно цінний відхід, що підлягає подальшій утилізації. Водночас із вилученим білком, у елюатах катіоніту можна очікувати високий вміст іонів кальцію, а у елюатах аніоніту - фосфатів.

На другому етапі у процесі послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування за сильнокисло-окислювального середовища було проведено визначення змін показника хімічного споживання кисню (ХСК) середовища сироватки.

Перед реагентним регулюванням середовища сироватки, її було пропастеризовано згідно з методикою повільної пастеризації, що є традиційною практикою у процесах переробки молочної сироватки. Після пастеризації, сироватка була реагентно зарегульована до сильнокисло-окислювального середовища: $\text{pH}=4,3$, $\text{Eh}= +150$ мВ, $\text{rH}_2=13,77$ В. Значення ХСК фіксували до початку іонного обміну та по його завершенню. Результати досліджень наведено в табл. 3.18.

Таки чином, згідно з даними табл. 3.18, встановлено, що у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, які містять сироватку, у процесі послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування, поряд із порушенням агрегативної стійкості білків також і зменшується рівень органічного забруднення за показником ХСК на 54,35% та за показником $\text{БСК}_{\text{повн}}$

Таблиця 3.18

Зміна ХСК у процесі послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування
(сильнокисло-окислювальне середовище)

№ з/п	ХСК, $\text{мгO}_2/\text{л}$	$\text{БСК}_{\text{повн}}$, $\text{мгO}_2/\text{л}$	$\Delta\text{ХСК}$, $\text{мгO}_2/\text{л}$	$\Delta \text{БСК}_{\text{повн}}$, $\text{мгO}_2/\text{л}$	$\Delta\text{ХСК}$, %	$\Delta \text{БСК}_{\text{повн}}$, %
1	16000	12780	19000	15280	54,35	54,58
2	16100	12870				
3	15900	12510				
Σ	16000	12720				
Вих	35000	28000				

на 54,58%. Це може забезпечити наступне зниження об'ємів використання вартісних реагентів у централізованій системі очищення стічних вод. Водночас це може надати можливості для застосування традиційних технологій коагулятивного очищення для потоків стічних вод, які містять сироватку та були попередньо локально оброблені процесом іонного обміну [188].

На третьому етапі складено балансову схему процесу локального очищення концентрованих стічних вод, що містять сироватку за технологією послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування, з отриманням біологічно цінних компонентів. З метою побудови балансової схеми процеси було проведено розрахунки катіонітового фільтру, аніонітового фільтру, витрат води

на приготування розчинів для регенерації, витрат розчинів для регенерації, а також контрольні вимірювання основних параметрів та вмісту основних компонентів стічних вод, що містять сироватку. Розрахунки були проведені на 1м³ стічних вод на добу згідно методики наведеної у Розділі 2 [168].

1) *Розрахунок катіонітового фільтру 1-го ступеню:*

Число фільтроциклів за добу: $n = 12 / (10+1,5) = 1,04$

Сума катіонів у вхідній сироватці: $\sum[K] = Ca^{+2} (860/20) + Mg^{+2} (90/12) = 43+7,5 = 50,5$ мг-екв/л

Об'єм катіоніту: $W_{H1} = (1,5 \times 1 \times 50,5) / 1,04 \times 935 = 75,75 / 972,4 = 0,08$ м³

Висоту засипки приймаємо 2 м.

Сумарна площа фільтру: $F = W_{H1} / h = 0,08/2 = 0,04$ м²

Швидкість фільтрування: $q_{год} / F = 0,042 / 0,04 = 1,05$ м/ год.

2) *Розрахунок аніонітового фільтру 1-го ступеню:*

Сума аніонів у вхідній сироватці: $A = SO_4^{2-} (4,6 \text{ мг-екв/л}) + PO_4^{3-} (73 \text{ мг-екв/л}) = 77,6$ мг-екв/л

Швидкість фільтрування: $V = (780 \times 2 - 5 \times 2 \times 77,6) / (18,32 \times 76,6 + 0,02 \times 780 \times \ln 77,6 - 0,1 \times 77,6 \times \ln 77,6) = 784 / (1403,31 + 67,88 - 33,77) = 784 / 1504,96 = 0,52$ м/год

Сумарна площа фільтру аніоніту: $F = 1 / (1,04 \times 18,32 \times 0,52) = 0,1$ м²

Об'єм аніонітового фільтру: $W_A = 0,1 \times 2 = 0,2$ м³

3) *Розрахунок витрат води на приготування розчинів для регенерації:*

$Q_p = (1/10^4) \times ((50,5 \times 200)/4) + (77,6 \times 70)/4 = 0,0001 \times (2525 + 1358) = 0,39$ м³.

4) *Розрахунок витрат розчинів для регенерації:*

4.1) *Витрата солі (Р, кг) на одну регенерацію катіонітового фільтру першого ступеню:*

$P = (0,04 \times 2 \times 935 \times 150) / 1000 = 11,22$ кг

Необхідний об'єм 4% розчину солі: 280,5 л

Після регенерації аніоніт промивають дистильованою водою до нейтральних значень рН (приблизно 3-5 об'ємів фільтру): 240-400 л

Об'єм води для впуснення завантаження аніонітових фільтрів дорівнює половині об'єму промивної води: 120 – 200 л

Об'єм стічної води, що може бути оброблений за один регенераційний цикл:

$$V_{\text{рцк}} = 935/50,5 = 18,51 = 18 \text{ м}^3.$$

4.2) *Витрати NaOH* (P_{NaOH} , кг) на одну регенерацію аніонітового фільтру першого ступеню:

$$P = (0,1 \times 2 \times 780 \times 120) / 1000 = 18,72 \text{ кг}$$

Необхідний об'єм 4% NaOH: 468 л

Після регенерації аніоніт промивають дистильованою водою до нейтральних значень рН (приблизно 3-5 об'ємів фільтру): 600-1000 л

Об'єм води для впуснення завантаження аніонітових фільтрів дорівнює половині об'єма промивної води: 300-500 л

Об'єм стічної води, що може бути оброблений за один регенераційний цикл:

$$V_{\text{рца}} = 780 / 77,6 = 10,05 = 10 \text{ м}^3.$$

Поряд з проведеними розрахунками, до іонного обміну, після стадії Na^+ -катіонування та після стадії OH^- -аніонування, були проведені *контрольні вимірювання основних параметрів та вмісту основних компонентів стічних вод*, що містять сироватку, зокрема: загальний вміст білка, рН, Eh, ХСК, БПК_{повн}, кальцій, фосфати, вміст білкових фракцій α -лактальбуміну, β -лактоглобуліну та казеїну.

Водночас, на представленій схемі (Рис. 3.17) блок регулювання середовища передбачає також і підготовку сироватки до подальшого процесу іонного обміну, що включає обов'язкове механічне очищення, наприклад на мішкових фільтрах, пастеризацію за методикою повільної пастеризації та знежирення на відцентрових сепараторах. Подібна технологія підготовки сироватки є апробованою на діючих молочних підприємствах [191]. Підготовка сироватки здійснюється у випадках коли це не передбачено основним технологічним процесом виробництва сирів, зокрема регламентом відведення, зберігання та транспортування молочної сироватки.

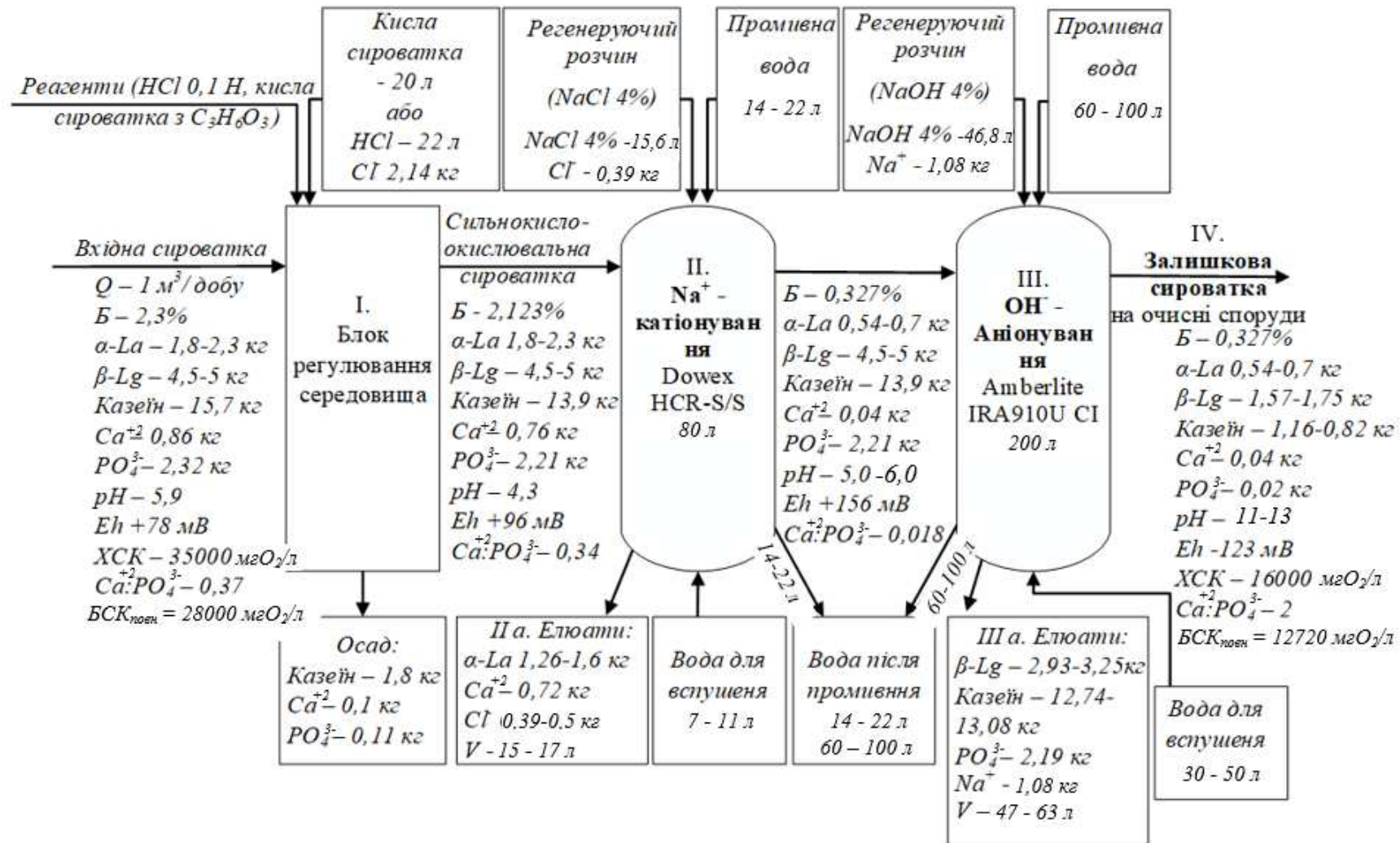


Рис. 3.17. Балансова схема процесу послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування для локального циклу очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, які містять сироватку (сильнокисло-окислювальне середовище)

Поряд із цим, у побудованій схемі передбачається можливість регулювання кислотно-основних та окисно-відновних умов концентрованих стічних вод, що містять сироватку не тільки із застосуванням децинормального розчину хлоридної кислоти, але також із застосуванням більш екологічно сталого реагенту – кислої сироватки, яка містить молочну кислоту ($C_3H_6O_3$). Таке рішення ґрунтується на запатентованих результатах дослідження щодо можливостей повторного використання сироватки у основному виробничому процесі молочних сирів, як реагенту для забезпечення оптимальних умов функціонування молочнокислої мікрофлори, що у наслідку призводить до покращення процесу виділення сироватки та підвищення виходу продукту на 7% [189]. Рекомендується адаптувати встановлені раніше результати до завдань даної роботи, зокрема застосовувати молочну сироватку, яка містить молочну кислоту, з $pH=4,2-4,4$ та $Eh \leq +100$ для досягнення сильноокислювального середовища стічних вод перед циклом локального очищення із застосуванням процесу іонного обміну. З метою більш ефективного процесу регулювання, реагенти можуть змішуватись: хлоридна кислота та кисла сироватка, яка містить молочну кислоту.

Аналіз складеної балансової схеми (Рис. 3.17) дозволяє стверджувати про те, що локальне очищення концентрованих стічних вод молокозаводів за технологією послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування за сильноокислювального середовища дозволяє отримувати елюати заданого складу, знижувати рівень органічного забруднення та отримувати залишкову сироватку зі зниженим вмістом білкових фракцій-алергенів і мінеральних компонентів. Зокрема, елюати з катіоніту містять біологічно цінний α -лактальбумін (1,26-1,6 кг), а елюати з аніоніту містять β -лактоглобулін (2,93-3,25 кг) та казеїн (до 13,08 кг). Водночас елюати з катіоніту міститимуть кальцій (0,72 кг), а елюати з аніоніту - фосфати (2,19 кг).

Елюат з катіоніту, який містить селективно вилучений α -лактальбумін підлягає наступній утилізації. Основним викликом щодо наступної утилізації є високий солевміст та вміст хлоридів у даному елюаті. Кисотно-основне

середовище елюату є кислим - $\text{pH}=5,0-6,0$. З метою безпосереднього вилучення α -лактальбуміну, без домішків хлоридів, можна застосовувати наступне катіонування елюату смолами селективними до білків, що були розглянуті у розділі 1.5, зокрема SP Sepharose Fast Flow. Дана іонообмінна смола є сильнокислотним катіонітом із сульфопропиловим лігандом та агарозною матрицею, що працює в широкому діапазоні $\text{pH}=3-13$ та відповідає діючим вимогам до іонообмінних смол в харчовій промисловості, зокрема для концентрування та вилучення білків [192, 193]. Водночас, регенерація смоли та відповідне елюювання вилучених компонентів здійснюється 0,1М розчином Na_2HPO_4 , що теж відповідає вимогам щодо харчової промисловості [194]. Така обробка елюату катіоніту може забезпечити можливості подальшої утилізації вилученого біологічно цінного α -лактальбуміну як вторинної сировини для виробництва харчових продуктів функціонального призначення, альбумінового молока, тощо.

Елюат з аніоніту, який містить селективно вилучений β -лактоглобулін та казеїни теж підлягає наступній утилізації. Основним викликом щодо наступної утилізації є значний солеміст та високі значення $\text{pH}=11-13$. З метою безпосереднього вилучення β -лактоглобуліну та казеїнів в нативному вигляді без домішок солей у лужних умовах середовища, можна застосовувати наступне аніонування елюату смолами селективними до білків, що були розглянуті у розділі 1.5, зокрема Q Sepharose Fast Flow. Дана іонообмінна смола є сильноосновним аніонітом з лігандом амонієвих груп та агарозною матрицею, що працює в широкому діапазоні $\text{pH} = 1-14$ та відповідає діючим вимогам до іонообмінних смол в харчовій промисловості, зокрема для концентрування та вилучення білків [195, 196]. Водночас, регенерація смоли та відповідне елюювання вилучених компонентів здійснюється 0,5М розчином NaCl , що теж відповідає вимогам щодо харчової промисловості [197]. У випадках потрапляння залишкових концентрацій хлоридів до вилучених білкових фракцій, можливим є їх наступне очищення методом розділення за гідродинамічним об'ємом [198]. Така обробка елюату аніоніту може забезпечити можливості подальшої

утилізації вилучених β -лактоглобуліну та казеїнів як вторинної сировини для виробництва адитивів та інших продуктів харчового призначення.

Водночас варто враховувати, що при $pH=11-13$ може відбуватись лужний гідроліз білків з утворенням амінокислотних солей, а кількість білків у нативній формі буде зменшуватись. Це забезпечує нейтралізацію буферності та антигенності білків β -лактоглобулінів та казеїнів з одночасним збереженням біологічної цінності амінокислот, що входять до складу даних фракцій. Таким чином, елюат аніоніту можна також розглядати як вторинну сировину, яка містить гідролізат відповідних білків для подальшої утилізації в агропромисловості або харчовій галузі.

Однак питання щодо наступної утилізації отриманих біологічно цінних відходів у вигляді елюатів після процесу іонного обміну не входить до переліку основних завдань даної роботи та стане предметом наступних досліджень автора.

Водночас залишкова сироватка має знижені рівні вмісту фракцій β -лактоглобуліну (до 1,75 кг) та казеїну (до 1,2 кг), які є алергенами для людей групи ризику з низькою адаптаційною можливістю, тому теж може підлягати наступній утилізації, зокрема з метою отримання вторинної сировини для виробництва лактози та продуктів харчування зі зниженим вмістом білкових фракцій-алергенів. Якщо ж залишкова сироватка не направляється на утилізацію, передбачається її скид від локального циклу на наступне доочищення у централізованих системах очищення стічних вод молокозаводів з метою вилучення залишкових забруднювачів та приведення показників органічного забруднення до нормативних значень.

Таким чином, у результаті досліджень щодо обробки сироватки із застосуванням процесу іонного обміну з метою очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних компонентів, які проводились за чотирма технологіями іонного обміну (Na^+ -катіонування, OH^- -аніонування, OH^- -аніонування - Na^+ -катіонування, Na^+ -катіонування - OH^- -аніонування), рекомендовано для локального очищення застосовувати технологію послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування за сильнокисло-

окислювального середовища. Встановлено, що дана технологія забезпечує зменшення вмісту загального білка на 84,6%, а також селективне вилучення 94,74% кальцію та 70% білків фракції α -лактальбуміну (1,3-1,6 кг/м³), що супроводжується зменшенням співвідношення кальцій:фосфати у 19 разів та селективне вилучення 99,14% іонів фосфатів і 65% білків фракції β -лактоглобуліну (2,9-3,2 кг/м³), що супроводжується збільшенням співвідношення кальцій:фосфати у 6 разів. Вилученні білкові фракції надходять у складі елюатів як біологічно цінні компоненти, які підлягають наступній утилізації та після відповідної обробки можуть надходити як вторинна сировина для виробництва харчових продуктів функціонального призначення, альбумінового молока, адитивів та інших продуктів харчового призначення. Водночас рекомендована технологія забезпечує зниження органічного забруднення за показником БСК_{повн} на 54,58%.

3.3. Моделювання процесу локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з метою визначення раціональних параметрів очищення

На третьому етапі було виконано моделювання процесу локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з метою визначення раціональних значень параметрів, за яких можливо зменшити органічне забруднення у стоці.

За отриманими результатами максимальних рівнів зменшення вмісту загального білка (84,6%) у процесі локального очищення концентрованих стічних вод із застосуванням іонного обміну за технологією послідовного Na⁺-катіонування та OH⁻-аніонування (сильнокисло-окислювальне середовище), було поставлено задачу розробити математичну модель даного процесу. Дані для розробки моделі наведені в Додатку В. Відомі наукові праці свідчать про те, що математичне та технологічне моделювання процесів очищення вод загалом, може забезпечувати можливості для оптимізації процесу та зменшення економічних витрат на технологію очищення [199, 200]. Метою розробки моделі

є створення можливостей для забезпечення раціональних параметрів очищення концентрованих стічних вод та прогнозування очікуваних рівнів зменшення вмісту загального білка в стоці.

Цільова функція моделі має вигляд:

$$\Delta B = f(\Delta C_P, \Delta C_{Ca}), \quad (3.1)$$

де: ΔB - показник зміни загального вмісту білка у сироватці до та після іонного обміну, %, ΔC_P , ΔC_{Ca} - показники зміни концентрації іонів кальцію та іонів фосфатів у сироватці до та після іонного обміну, %.

Розглянуто найпростішу модель лінійної регресії (Модель 1). У загальному випадку рівняння лінійної регресії має вигляд:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_n x_n + \varepsilon, \quad (3.2)$$

де: β_0 — вільний член (перетин із віссю y); β_i — коефіцієнти факторів впливу (показують, на скільки в середньому змінюється y при зміні x_i на одиницю). Таким чином множинна регресія дає змогу роздільно оцінити внесок кожного фактору в підсумковий результат; ε — випадкова похибка (відхилення реальних даних від результатів моделі).

Найпоширеніший спосіб оцінити параметри — метод найменших квадратів (ordinary least squares, OLS [174]).

$$\tilde{\beta} = (X^T X)^{-1} X^T y. \quad (3.3)$$

Тут X — матриця, яка містить стовпці із значеннями незалежних змінних; β — вектор невідомих коефіцієнтів $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$; ε - вектор похибок. Метод передбачає мінімізацію суми квадратів різниць між реальними значеннями залежної змінної та значеннями, що їх передбачає модель.

Спочатку було реалізовано модель множинної лінійної регресії у середовищі Microsoft Excel. Цільовою функцією виступає показник зміни загального вмісту білка у сироватці до та після іонного обміну (ΔB , %) у процесі обробки сироватки, впливаючими факторами є зміна концентрації іонів кальцію (ΔC_{Ca} , %) та іонів фосфатів (ΔC_P , %) у сироватці у процесі послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування. За показники якості моделі обираємо коефіцієнт детермінації R^2 та імовірнісний критерій Фішера p — *value*. Модель

вважається адекватною, якщо виконується співвідношення $p - value < 0.05$. Використовуючи результати експериментів для сильнокисло-окислювального середовища (27 експериментів), отримуємо модель лінійної регресії з коефіцієнтом детермінації $R^2 = 0,44$. Всі параметри моделі наведені у табл. 3.19.

Таблиця 3.19

Модель лінійної регресії з двома впливаючими факторами

	ΔC_{Ca}	ΔC_P	
	ta1	ta2	ta0
	2,30	0,04	0,13
	a2	a1	a0
a=	0,946	0,033	-8,372
m=	0,411	0,930	62,788
R^2 =	0,443	0,675	-
F=	9,539	24	-
S=	8,695	10,938	-
tkr=	2,06		
Fkr=	3,40		
P value	0,00089		

Модель є адекватною ($p\text{-value} = 0,0089$), але прогностична якість моделі доволі низька. Коефіцієнт детермінації становить $R^2 = 0,44$. Лише один з двох факторів (ΔC_{Ca}) є значущим. Відомо, що перебіг хімічних реакцій нелінійно залежить від зміни зовнішніх умов та концентрації каталізаторів [175]. Тому, якість нашої моделі можна покращити, якщо врахувати нелінійний вплив факторів ΔC_P^2 , ΔC_{Ca}^2 , $\Delta C_P \cdot \Delta C_{Ca}$. Перші два додаткових фактори можуть відображати нелінійний вплив зміни параметрів середовища на видобуток білка, добуток факторів відображає їх спільну дію, результат якої може бути сильнішим від додавання дій окремих факторів [201]. Побудовано кореляційну матрицю з врахуванням нелінійних факторів (табл. 3.20). Аналіз таблиці показує, що вплив нелінійних факторів є суттєвим у порівнянні з впливом лінійних факторів і його варто врахувати.

Кореляційна матриця

	<i>DB</i>	<i>DP</i>	<i>DC</i>	<i>DP2</i>	<i>DC2</i>	<i>DP*DC</i>
<i>DB</i>	1					
<i>DP</i>	0,57	1				
<i>DC</i>	0,67	0,85	1			
<i>DP2</i>	0,57	1,00	0,85	1		
<i>DC2</i>	0,66	0,85	1,00	0,85	1	
<i>DP*DC</i>	0,66	0,92	0,99	0,92	0,99	1

Було побудовано декілька варіантів нелінійної моделі і обрано той, якість якого є найкращою. Перший варіант нелінійної моделі (Модель 2) враховує добуток вхідних факторів і (якщо знехтувати випадковим компонентом ε , який ми не можемо оцінити) має вигляд.

$$\Delta B = \beta_0 + \beta_1 \Delta C_p + \beta_2 \Delta C_{Ca} + \beta_3 \cdot \Delta C_{Ca} \cdot \Delta C_p. \quad (3.4)$$

Параметри моделі 2 наведено у табл. 3.21. Модель є адекватною ($p\text{-value} = 0,000025$). Всі фактори моделі є статистично значущими ($t_i > t_{kp}$). У порівнянні з моделлю 1 ($R^2 = 0,44$) коефіцієнт детермінації збільшився до $R^2 = 0,64$. Таким чином, врахування нелінійного впливу спільної дії факторів ΔC_p і ΔC_{Ca} є важливим і приводить до покращення якості моделі регресії.

Таблиця 3.21

Нелінійна модель 2 (добуток)

	$\Delta C_{Ca} \times \Delta C_p$	ΔC_{Ca}	ΔC_p	
	ta3	ta2	ta1	ta0
	3,56	3,57	3,56	3,56
	a3	a2	a1	a0
a=	-2,99	296,44	283,19	-28035,10
m=	0,84	83,06	79,60	7878,23
R^2 =	0,64	0,55	-	-
F=	13,67	23	-	-
S=	12,58	7,06	-	-
tkr=	2,07			
Fkr=	3,03	3,19		
P value	0,000025			

Конкретний вигляд моделі 2 :

$$\Delta B = -28035,10 + 283,19 \Delta C_p + 296,44 \Delta C_{Ca} - 2,99 \Delta C_{Ca} \cdot \Delta C_p. \quad (3.5)$$

Другий варіант нелінійної моделі (Модель 3) враховує квадрати вхідних факторів і (якщо знехтувати випадковим компонентом ε) має вигляд.

$$\Delta B = \beta_0 + \beta_1 \Delta C_p + \beta_2 \Delta C_{Ca} + \beta_3 \Delta C_p^2 + \beta_4 \Delta C_{Ca}^2. \quad (3.6)$$

Параметри моделі 3 наведено у табл. 3.22.

Таблиця 3.22

Нелінійна модель 3 (квадрати)

	ta4	ta3	ta2	ta1	ta0
	1,72	2,12	1,73	2,12	2,58
	a4	a3	a2	a1	a0
a=	-0,58	-3,76	109,99	745,56	-42126,32
m=	0,34	1,77	63,63	351,24	16305,94
R ² =	0,65	0,56	-	-	-
F=	10,33	22	-	-	-
S=	12,81	6,82	-	-	-
tkr=	2,07				
Fkr=	2,82				
P value	0,000073				

Модель 3 є адекватною (p-value = 0,000073). Однак, лише два фактори моделі ($\Delta C_p, \Delta C_p^2$) є статистично значущими. У порівнянні з моделлю 1 ($R^2 = 0,44$) коефіцієнт детермінації збільшився до $R^2 = 0,65$. Таким чином, врахування нелінійного впливу факторів ΔC_p^2 і ΔC_{Ca}^2 є важливим і приводить до покращення якості моделі регресії. Однак статистична значущість моделі (p-value = 0,000073) є нижчою у порівнянні з моделлю 2 (p-value = 0,000025). Цей факт, а також незначущість факторів $\Delta C_{Ca}, \Delta C_{Ca}^2$ приводить до висновку, що якість моделі 2 є вищою від якості моделі 3.

Було побудовано ще одну модель регресії з нелійними факторами (Модель 4), яка включала у себе фактори: $\Delta C_p, \Delta C_{Ca}, \Delta C_p \cdot \Delta C_{Ca}, \Delta C_p^2, \Delta C_{Ca}^2$. Дослідження моделі показало, що вона не вносить покращення у побудовані раніше моделі. Параметри моделі наступні: $R^2 = 0,65$; p – value = 0,00026. Коефіцієнти моделі 4 мають низьку статистичну значущість. Тому детального опису цієї моделі не наводиться.

Таким чином, було обрано модель 2, як таку, яка дає найкращі результати при моделюванні залежності ($\Delta B, \%$) від ($\Delta C_{Ca}, \%$) та ($\Delta C_p, \%$). Повне дослідження моделі проведемо у середовищі Python. Параметри Моделі 2,

реалізованої у середовищі Python з використанням бібліотеки statsmodels [176] представлено на Рис. 3.18.

OLS Regression Results

Dep. Variable:	DB	R-squared:	0.641
Model:	OLS	Adj. R-squared:	0.594
Method:	Least Squares	F-statistic:	13.67
Date:	Fri, 21 Mar 2025	Prob (F-statistic):	2.50e-05
Time:	11:39:43	Log-Likelihood:	-20.191
No. Observations:	27	AIC:	48.38
Df Residuals:	23	BIC:	53.57
Df Model:	3		
Covariance Type:	nonrobust		

	coef	std err	t	P> t	[0.025	0.975]
const	-2.788e+04	7833.680	-3.560	0.002	-4.41e+04	-1.17e+04
DP	281.6704	79.146	3.559	0.002	117.945	445.396
DC	294.8693	82.595	3.570	0.002	124.008	465.730
DP*DC	-2.9695	0.834	-3.559	0.002	-4.696	-1.243

Omnibus:	2.220	Durbin-Watson:	0.740
Prob(Omnibus):	0.329	Jarque-Bera (JB):	1.908
Skew:	-0.545	Prob(JB):	0.385
Kurtosis:	2.289	Cond. No.	6.90e+08

Рис. 3.18. Параметри Моделі 2 у середовищі Python з використанням бібліотеки statsmodels

Перевагою моделювання у середовищі Python є те, що забезпечується повний опис моделі. Аналіз рис. 3.18 підтверджує попередній висновок про адекватність моделі за критерієм Фішера ($p\text{-value} = 2.50\text{e-}05$) та статистичну значущість параметрів моделі. Усі коефіцієнти (const, DP, DC, DP*DC) мають p -значення приблизно 0.002, що є дуже малим (суттєво нижче за граничний рівень 0.05). Це означає, що кожен із цих факторів (і їх взаємодія через добуток) є статистично значущим для пояснення змін DB. Важливо звернути увагу на інтерпретацію взаємодії (DP*DC): її коефіцієнт негативний і також статистично значущий. Це свідчить, що одночасне збільшення DP і DC може впливати на DB інакше, ніж коли ці фактори змінюються окремо.

Omnibus тест (2.220) та Jarque-Bera (1.908). Обидва тести не дають підстав вважати, що розподіл залишків відхиляється від нормального ($p\text{-value} > 0.05$). Це сприятливий сигнал для моделі, адже нормальність залишків — важливе припущення класичної лінійної регресії для проведення коректних t - і F -тестів.

Високе значення параметра *Cond.No.* ($6.90\text{e}+08$) вказує на існування колінеарності між факторами моделі, що є певним недоліком моделі.

Мультиколінеарність виникає, коли одна незалежна змінна (або лінійна комбінація змінних) сильно корелює з іншою. Однак, враховуючи те, що наша модель призначена для прогнозування, цим недоліком моделі можна знехтувати.

Було проаналізовано, як впливає зміна параметрів $\Delta C_p, \Delta C_{sa}$ на цільовий показник ΔB . Модель 2 описує поверхню у тривимірному просторі. У тривимірному просторі під поверхнею другого порядку (квадрикою) розуміють геометричне місце точок, координати яких задовольняють одне алгебраїчне рівняння другого ступеня. Загальне рівняння квадрики можна записати у вигляді:

$$Ax^2 + By^2 + Cz^2 + 2Fyz + 2Gzx + 2Hxy + 2Px + 2Qy + 2Rz + D = 0, \quad (3.7)$$

де $A, B, C, D, F, G, H, P, Q, R, D$ – сталі коефіцієнти. Залежно від значень цих коефіцієнтів і їхніх співвідношень, поверхні другого порядку поділяють на кілька типів.

Поверхня, задана рівнянням (3.5), не містить змінної z . Це означає, що для будь-якого фіксованого z переріз у площині XY визначається тим самим рівнянням. Отже, «вздовж» осі z профіль не змінюється, і геометрично ми отримуємо циліндр. Але форма циліндра може бути різною. Щоб з'ясувати, який саме це циліндр (еліптичний, гіперболічний чи параболічний), розглянуто відповідну коніку в площині XY . Загальне рівняння коніки можна записати у формі:

$$Ax^2 + 2Hxy + By^2 + 2Gx + 2Fy + C = 0. \quad (3.8)$$

Для нашого випадку:

$A = 0$ (коефіцієнт при x^2 відсутній),

$B = 0$ (коефіцієнт при y^2 відсутній).

Таким чином, рівняння коніки спрощується і набуває вигляду :

$$2Hxy + 2Gx + 2Fy + C = 0. \quad (3.9)$$

Визначено тип коніки за квадратичною частиною. Для цього обчислюємо визначник (при розрахунках враховано, що $A = 0; B = 0; 2H = -2,99$)

$$\Delta = \begin{vmatrix} A & H \\ H & B \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & -1,495 \\ -1,495 & 0 \end{vmatrix} = -2,2350. \quad (3.10)$$

Оскільки визначник квадратичної підматриці менший за нуль, коніка має *гіперболічний тип* (за умови, що коніка не є виродженою).

Перевіряємо виродженість коніки. Для цього обчислюємо повний визначник

$$\Delta = \begin{vmatrix} A & H & G \\ H & B & F \\ G & F & C \end{vmatrix}. \quad (3.11)$$

Розкриваючи визначник за першим рядком, отримаємо

$$\Delta = A \cdot \begin{vmatrix} B & F \\ F & C \end{vmatrix} - H \cdot \begin{vmatrix} H & F \\ G & C \end{vmatrix} + G \cdot \begin{vmatrix} H & B \\ G & F \end{vmatrix}.$$

Після виконання розрахунків остаточно отримуємо

$$\Delta = ABC + 2GHF - AF^2 - BG^2 - CH^2.$$

Якщо врахувати, що $A = 0$; $B = 0$, отримаємо

$$\Delta = 2GHF - CH^2. \quad (3.12)$$

Підставляючи значення $C = -28035,10$; $2F = 296,44$; $2G = 283,19$; $2H = -2,99$ отримаємо $\Delta = -92,61$. Оскільки повний визначник коніки не дорівнює нулю, коніка є невиродженою гіперболою.

Таким чином, поверхня, задана рівнянням $z = \beta_0 + \beta_1x + \beta_2y + \beta_3xy$ належить до класу *гіперболічних параболоїдів* («гіперболічний параболоїд» або «сідлоподібна поверхня»).

Отже, досліджувана нами поверхня

$$\Delta B = -28035,10 + 283,19\Delta C_p + 296,44\Delta C_{Ca} - 2,99\Delta C_{Ca} \cdot \Delta C_p,$$

відноситься до класу гіперболічних параболоїдів.

Досліджувана поверхня має локальний мінімум (сідлова точка), який визначається з умов

$$\frac{\partial(\Delta B)}{\partial(\Delta P)} = 0; \quad \frac{\partial(\Delta B)}{\partial(\Delta C_a)} = 0. \quad (3.13)$$

Або, з врахуванням (3.11),

$$2G - 2H \cdot \Delta C_a = 0; \quad 2F - 2H \cdot \Delta P = 0. \quad (3.14)$$

З умови (3.14) та рівняння (3.5) визначено координати точки локального мінімуму поверхні. Вони становлять: $\Delta P = 99,30$; $\Delta C_a = 94,86$. Значення функції ΔB у цій точці дорівнює 84,94. Виходячи зі змісту нашої задачі такі

умови середовища є небажаними для протікання процесів очищення, оскільки забезпечує низьке значення результуючого показника dB . Ще більш небажаними є співвідношення параметрів, коли параметри dP і dCa одночасно зростають по відношенню до координати стаціонарної точки, або ж одночасно спадають по відношенню до неї. Вздовж цього напрямку відбувається зниження рівня цільової функції dB (рис. 3.19).

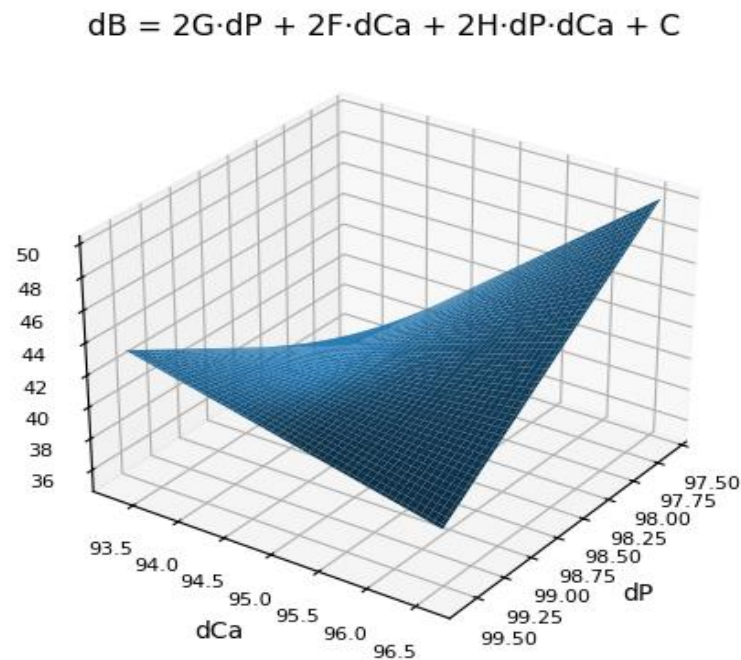


Рис. 3.19. Залежність змін вмісту загально білка dB у стоці від параметрів dCa , dP

Близькими до оптимальних є співвідношення параметрів, коли параметр dP спадає по відношенню до координати стаціонарної точки, а параметр dCa зростає по відношенню до неї (або ж навпаки : параметр dP зростає по відношенню до координати стаціонарної точки, а параметр dCa спадає по відношенню до неї). Вздовж цього напрямку відбувається зростання рівня цільової функції dB . Максимальні значення функція dB отримує на краях інтервалів (рис. 3.19) при виконанні умов

$$\Delta P \rightarrow \min; \Delta Ca \rightarrow \max.$$

$$\Delta B \rightarrow \max, \text{ якщо } \Delta P \rightarrow \min; \Delta Ca \rightarrow \max. \quad (3.15)$$

Межі зміни параметрів для даного середовища (за таблицею вхідних даних) представлені у табл. 3.23.

Таблиця 3.23

Межі зміни параметрів моделі

	min	max	Min_loc	Max_ΔB	Target_ΔB
ΔC_p	98,61	99,60	99,30	98,61	97,60
ΔC_{Ca}	93,39	95,61	94,86	95,61	96,60
ΔB	81,92	84,26	84,94	86,48	93,76

Якщо обмежитися даними експериментів, то згідно (3.5) максимальне значення функції $\Delta B = 86,48$ спостерігається при граничних значеннях параметрів $\Delta P = 98,61$; $\Delta Ca = 95,61$. Для збільшення кількості отриманого білка бажано розширити рамки параметрів технологічного середовища. Зокрема, при значеннях параметрів $\Delta P = 97,60$; $\Delta Ca = 96,60$ згідно з нашою моделлю очікується вихід білка $\Delta B = 93,76$. Тобто, якщо вдасться реалізувати технологічний процес при вказаних значеннях параметрів, то вдасться досягнути збільшення очищення від білка у порівнянні із значеннями, спостереженими у експериментах, на 7,28 одиниць (на 8,5%).

Крос-валідація моделі регресії. Результати крос-валідації моделі нелінійної регресії, що була здійснена згідно методики наведеної у Розділі 2, зведено у табл. 3.24.

Таблиця 3.24

Крос-валідація моделі нелінійної регресії

	C InterceptC	2G	2F	2H	RSquare	RMSE
1	2	3	4	5	6	7
1	-25116,284	253,572	265,887	-2,675	0,575	0,563
2	-25258,407	255,142	267,050	-2,689	0,827	0,376
3	-23390,195	235,954	248,154	-2,494	0,311	0,552
4	-30166,879	304,945	318,433	-3,210	0,565	0,636

1	2	3	4	5	6	7
5	-35786,220	361,917	377,248	-3,806	0,199	0,736
6	-26655,986	269,158	282,026	-2,839	0,761	0,422
7	-29336,428	296,451	309,630	-3,120	0,706	0,356
8	-30531,462	308,007	323,968	-3,259	0,133	0,863
9	-27066,275	273,261	286,475	-2,883	0,701	0,453
10	-25818,282	260,742	273,381	-2,752	0,658	0,629
Average	-27912,642	281,915	295,225	-2,973	0,517	0,559

Модель, усереднена за результатами крос-валідації є адекватною ($R^2 = 0,52$). У порівнянні з моделлю, побудованою на всіх даних (Модель 2; $R^2 = 0,64$) коефіцієнт детермінації дещо зменшився. Але статистична значущість усередненої моделі є набагато вищою. Було порівняно коефіцієнти регресії, описаної вище моделі 2 та усередненої моделі (табл. 3.25).

Таблиця 3.25

Порівняння коефіцієнтів регресії для моделі 2 та усередненої моделі регресії

	C InterceptC	2G	2F	2H
Модель 2	-25116,28	253,57	265,89	-2,973
Усереднена модель	-28035,10	283,19	296,44	-2,985
Різниця	122,46	-1,28	-1,21	0,012
Різниця, %	-0,44	-0,45	-0,41	-0,43

Порівняння (табл. 3.25) показує, що коефіцієнти усередненої моделі є дуже близькими до коефіцієнтів верифікованої раніше моделі 2. Таким чином, всі висновки щодо оптимального значення параметрів середовища параметрів dP, dCa , отримані на основі моделі 2 залишаються в силі.

Зв'язок результатів моделювання з показниками БСК/ХСК стічних вод. Результати існуючих досліджень [17, 25, 26] свідчать про те, що у молочній сироватці, яка містить основне органічне забруднення за показниками БСК та ХСК у концентрованих стічних водах молокозаводів, до 80% органічного забруднення у сироватці припадає на лактозу, а до 20% припадає на білки. З цього співвідношення можна розрахувати потенційний рівень зниження органічного забруднення за показниками БСК та ХСК за отриманими результатами моделювання (3.28):

$$\Delta\text{БСК}/\text{ХСК} = (\text{ХСК}/\text{БСК} \times 0,2) \times \Delta B \quad (3.16)$$

Для стічної води, що досліджувалась $\text{ХСК}=28000 \text{ мгО}_2/\text{л}$, збільшення рівнів очищення від білка за результатами моделювання = 8,5%, тоді:

$$\Delta\text{ХСК} = (28000 \times 0,2) \times 0,085 = 476 \text{ мгО}_2/\text{л}$$

Таким чином, застосування отриманих результатів моделювання, зокрема забезпечення значення параметрів $dP = 97,60$ та $dCa = 96,60$ забезпечить зниження органічного забруднення у стічних водах за показником ХСК приблизно на $476 \text{ мгО}_2/\text{л}$.

Таким чином, у результаті математичного моделювання процесу локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів із застосуванням технології послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування встановлено, що врахування нелінійного відгуку змін загального вмісту білка на вплив змін концентрацій іонів кальцію та іонів фосфатів у системі сироватки забезпечує отримання моделі нелінійної регресії з геометричною формою гіперболічного параболоїда. За результатами моделювання встановлено раціональні значення параметрів вилучення іонів кальцію та фосфатів, що можуть забезпечити підвищення ступеня очищення від білка до 8,5% та зниження значень показника ХСК досліджених стічних вод на $476 \text{ мгО}_2/\text{л}$.

3.4. Дослідження централізованого фізико-хімічного та біологічного доочищення концентрованих стічних вод молокозаводів

На четвертому етапі було досліджено процеси централізованого фізико-хімічного та біологічного доочищення та розроблено комбіновану технологічну схему очищення концентрованих стічних вод молокозаводів.

Результати наведені в п. 3.2. свідчать про те, що локальне очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, що містять сироватку, за технологією послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування за сильнокисло-окислювального середовища дозволяє отримувати елюати заданого складу, знижувати рівень органічного забруднення та отримувати залишкову сироватку зі зниженим вмістом білкових фракцій-алергенів і мінеральних компонентів. Однак, встановлений ефект очищення за показником ХСК (54,35%) та $\text{БСК}_{\text{повн}}$ (54,58%) при вилученні білків до 85% не є достатнім щоб розглядати локальний цикл як повноцінну технологію очистки концентрованих стічних вод, що пояснюється в основному присутністю лактози (50 кг/м^3 , або ж частка 90%) та залишків білків (3-5 кг/м^3 , або ж частка 10%). Тому, пропонується скиди від локального циклу доочищувати у централізованих системах очищення молокозаводів.

Водночас враховуючи дані щодо різних типів стічних вод молокозаводів з Розділу 1, будуть досліджені також і промивні стічні води молокозаводів, а також зразки після змішування концентрованих стічних вод, що містять сироватку з промивними.

З метою розробки комбінованої технологічної схеми, яка буде включати як локальне очищення із застосуванням процесу іонного обміну, так і централізоване доочищення із застосуванням фізико-хімічних та біологічних процесів, було проведено ряд експериментальних досліджень згідно методик наведених у Розділі 2.

На першому етапі досліджень було проаналізовано вплив *вмісту концентрованих стічних вод із молочною сироваткою* на основні параметри

загального стоку. Було проведено дослідження щодо зміни даних показників для загального стоку об'ємом 1 м³ із доданою сироваткою (ХСК=35000 мгО₂/л, солевміст=4700 мг/л) у кількостях 10%-50% від загального об'єму стоку (Табл. 3.26). Водночас було проведено спостереження за змінами параметрів ХСК та БСК_{повн} у загальному стоці стічних вод молочного цеху протягом календарного місяця (липень), залежно від вмісту сироватки (рис. 3.20).

Табл. 3.26

Зміна параметрів ХСК, БСК_{повн} та солевмісту залежно від вмісту сироватки у стоці

Вміст сироватки у стоці	ХСК, мгО ₂ /л	БСК _{повн} , мгО ₂ /л	Солевміст, мг/л
0%	1250-2250	1000-1800	1500
10%	4625-5525	3700-4420	1820
20%	8000-8800	6400-7040	2140
30%	11375-12075	9100-9660	2460
40%	14750-15350	11800-12280	2780
50%	18125-18625	14500-14900	3100

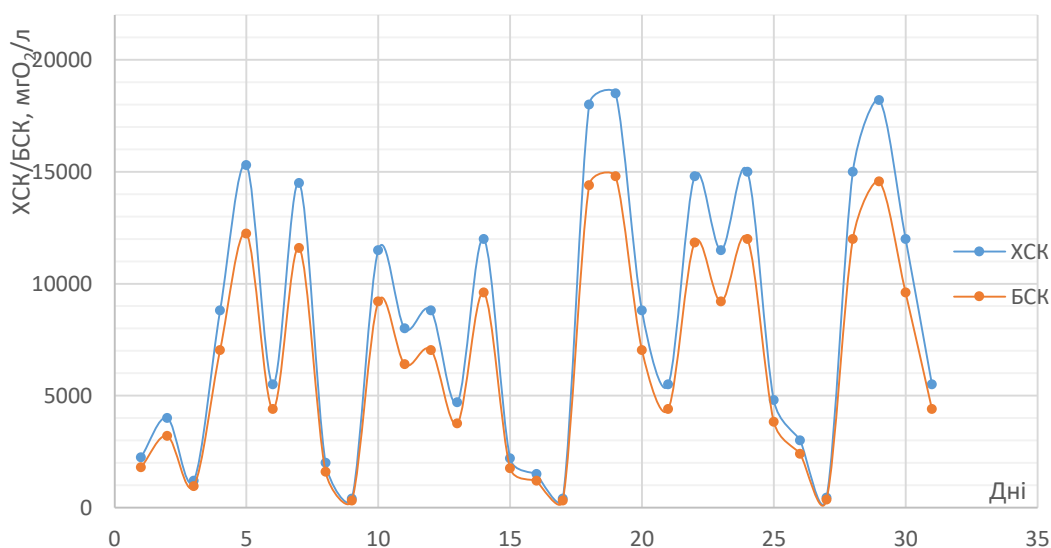


Рис. 3.20. Зміни параметрів ХСК та БСК_{повн} протягом календарного місяця (липень) залежно від вмісту сироватки у стоці

Результати (Табл. 3.26, Рис. 3.20) свідчать про те, що молочна сироватка надходить у загальний стік стічних вод молокозаводів періодично та у обмежених кількостях, що призводить до коливальних змін органічного забруднення у стоці за показниками ХСК та БСК_{повн}, а також солевмісту. Таким чином, при розробці комбінованої технологічної схеми очищення необхідно

передбачити модуль глибокого фізико-хімічного доочищення, який дозволить на виході отримувати стоки із стабільними допустимими значеннями параметру БСК, незалежно від змін концентрацій вхідних стоків. Досягнувши такого результату можливо забезпечити оптимальні умови для процесів наступного біологічного доочищення.

На наступному етапі, з метою забезпечення високого ступеню доочищення концентрованих стічних вод, після обробки в централізованому циклі та високого ступеню очищення промивних стічних вод, було проведено дослідження глибокого *фізико-хімічного доочищення*, згідно методик наведених у Розділі 2.

Далі наведені результати досліджень для І-концентрованих стоків (рис. 3.21).



Рис. 3.21. Фізико-хімічне очищення концентрованих стічних вод (І, ХСК=5020 мгО₂/л, БСК_{ПОВН}=4000 мгО₂/л)

І. Для концентрованої стічної води (рис. 3.21) було проведено експеримент за 2 схемами очищення (а, б):

а) 1 стадія – вапнування 5% Ca(OH)₂ до рН=8,5, у кількості 13 л/м³.

2 стадія – коагулювання 10% FeCl₃ у кількості 2,7 л/м³. Утворюється осад, який складе 11% від об'єму стічних вод.

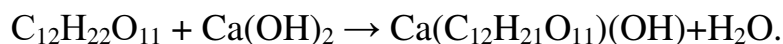
3 стадія – флокуляція (флокулянт AN913SHN) у кількості 1 л/м³. Утворюється осад, який складає 20% від об'єму стічних вод. Можна вважати, що

він є сумішшю лактози, фосфатів та гідроксокомплексів заліза. Після даної стадії досягається значення $XSK=1520 \text{ мгО}_2/\text{л}$ та $БСК_{\text{повн}}=1215 \text{ мгО}_2/\text{л}$.

б) 1 стадія - вапнування 5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до $\text{pH}=11,5$, у кількості $22,2 \text{ л/м}^3$.

2 стадія - флокуляція (флокулянт AN913SHN) у кількості 1 л/м^3 . Досягається $\text{pH}=8,2$. Утворюється білий осад, у кількості 15% від об'єму стічних вод. Після даної стадії досягається значення $XSK=1440 \text{ мгО}_2/\text{л}$ та $БСК_{\text{повн}}=1150 \text{ мгО}_2/\text{л}$. Враховуючи менший об'єм осаду та нижче значення XSK на виході, можна вважати, що здебільшого осаджується лактоза.

Для схеми очищення (а), що включає послідовні вапнування, коагулювання та флокуляцію, за показниками XSK та $БСК_{\text{повн}}$ досягається ступінь очищення 70%. Водночас для схеми очищення (б), що включає лише вапнування та флокуляцію, досягається ступінь очищення 71%. Таким чином, можна зробити висновок, що коагулювання значно не впливає на підвищення ефекту очищення у цьому випадку. Це пояснюється тим, що основним компонентом, який визначає органічне забруднення для даної стічної води є лактоза, що вилучається вапнуванням:



Таким чином, для I-концентрованої стічної води рекомендовано застосовувати схему послідовного вапнування та флокуляції (б), що передбачає дозування 5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у кількості $22\text{-}25 \text{ л/м}^3$ та флокулянту в кількості 1 л/м^3 , а також направляти на наступне біологічне доочищення.

Далі наведені результати досліджень для II-сильноконцентрованих стоків (рис. 3.22).

II. Для сильноконцентрованої стічної води (рис. 3.22) було проведено експеримент за 3 схемами очищення (а, б, в):

а) 1 стадія – окиснення 40% H_2O_2 у кількості 10 л/м^3 .

2 стадія - вапнування 5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до $\text{pH}=10,7$, у кількості 25 л/м^3 .

3 стадія – коагулювання 10% FeCl_3 у кількості 300 л/м^3 до $\text{pH}=7,2$, $Eh=+220\text{мВ}$.

4 стадія – відстоювання з наступним фільтруванням. Після даної стадії досягається значення $XSK=600 \text{ мгО}_2/\text{л}$, $БСК_{\text{повн}}=480 \text{ мгО}_2/\text{л}$.

5 стадія – сорбція активованим вугіллям з наступним озонуванням (не обов’язково). При додатковому застосуванні цієї стадії можна знизити ХСК до



а)



б)



в)

Рис. 3.22. Фізико-хімічне очищення сильноконцентрованих стічних вод (II, ХСК=9600 мгО₂/л, БСК_{повн}=7680 мгО₂/л)

б) 1 стадія - вапнування 5% Ca(OH)₂ до pH=10, у кількості 82 л/м³.

2 стадія - окиснення 40% H₂O₂ у кількості 5 л/м³ до досягнення pH=10,4.

3 стадія - коагулювання 10% FeCl₃ у кількості 100 л/м³ до pH=9,5, Eh=+115мВ.

4 стадія – відстоювання з наступним фільтруванням. Після даної стадії досягається значення ХСК=1000 мгО₂/л, БСК_{повн}=780 мгО₂/л.

5 стадія – сорбція активованим вугіллям з наступним озонуванням (не обов’язково). При додатковому застосуванні цієї стадії можна знизити ХСК до

в) 1 стадія - вапнування 5% Ca(OH)₂ до pH=10, у кількості 78 л/м³.

2 стадія - окиснення 40% H₂O₂ у кількості 5 л/м³ до досягнення pH=10,3,

3 стадія - коагулювання 10% FeCl_3 у кількості 100 л/м³ до рН=9,6, Eh=+130мВ.

4 стадія - окиснення 40% H_2O_2 у кількості 5 л/м³ до досягнення рН=9,7, Eh= +130мВ.

5 стадія – флокуляція флокулянтom AN913SHN у кількості 1 л/м³ з наступним відстоюванням. Після даної стадії досягається значення ХСК=760 мгО₂/л та БСК_{ПОВН}=610 мгО₂/л.

Для схеми очищення (а), за показниками ХСК та БСК_{ПОВН} досягається ступінь очищення 95%. Водночас для схем очищення (б, в) досягається ступінь очищення 92%. Таким чином, порівнюючи результати отримані за схемами (а) і (б) можна зробити висновок про те, що окиснення пероксидом водню на першій стадії очищення забезпечує дещо вищий ступінь очищення у порівнянні із застосуванням вапнування на першій стадії очищення, зокрема на 3%. Однак така різниця є незначною. Для схеми очищення (а) досягається нижче значення ХСК=600 мгО₂/л навіть без сорбції та озонування у порівнянні зі схемою очищення (б), яка забезпечує у найбільш повному очищенні значення ХСК=760 мгО₂/л. Це свідчить про важливість забезпечення лужного середовища не тільки на стадії коагулювання, але і на стадії окиснення, що покращує процеси наступного осадження лактози. Поряд із цим, яскраво вираженим є втричі більша доза внесення коагулянту для схеми (а), що у свою чергу призведе до додаткових фінансових витрат. Більше того, порівнюючи результати отримані за схемами (б) і (в) можна зробити висновок про те, що двоступеневе окиснення (в) не забезпечує вищого ступеня очищення у порівнянні з одноступеневим (б). Водночас можна стверджувати про ідентичні результати по зниженню органічного забруднення при застосування флокуляції (в) або ж сорбції активованим вугіллям та озонування (б).

Таким чином, для II-сильноконцентрованої стічної води усі три розглянуті схеми забезпечують близькі за значеннями ступені очищення (92% - 95%), тому для вибору одної визначальним буде техніко-економічний розрахунок. Якщо знехтувати економічною складовою, то можна рекомендувати застосовувати

схему послідовного окиснення, вапнування, коагулювання, відстоювання з наступним розділенням та сорбцією активованим вугіллям з наступним озонуванням (а), що передбачає дозування 40% H_2O_2 у кількості 10 л/м³, 5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у кількості 25 л/м³ та 10% FeCl_3 у кількості 300 л/м³, а також направляти на наступне біологічне доочищення.

Далі наведені результати досліджень для ІІІ-слабоконцентрованих стоків (рис. 3.23).



Рис. 3.23. Фізико-хімічне очищення слабоконцентрованих стічних вод (ІІІ, $\text{ХСК}=2500 \text{ мгО}_2/\text{л}$, $\text{БСК}_{\text{ПОВН}}=2000 \text{ мгО}_2/\text{л}$)

ІІІ. Для слабоконцентрованої стічної води (рис. 3.23) було проведено експеримент за схемою очищення:

1 стадія – вапнування 5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до $\text{pH}=11,3$, у кількості 15 л/м³.

2 стадія - флокуляція флокулянтom AN913SHN у кількості 1 л/м³.

Утворюється характерний білий осад по усьому об'єму стічної води.

3 стадія – фільтрування утворених органічних зкоагульованих пластівців. Після даної стадії досягається значення $\text{ХСК}=560 \text{ мгО}_2/\text{л}$.

Для розглянутої схеми очищення, за показниками ХСК та $\text{БСК}_{\text{ПОВН}}$ досягається ступінь очищення 78%. Отже, можна зробити висновок про те, що для слабоконцентрованих стічних вод достатнім є процес перетворення вапнування у поєднанні з розділенням флокуляцією, адже отримані показники органічного навантаження дозволяють здійснювати скид на біологічне очищення.

Таким чином, для ІІІ-слабоконцентрованої стічної води рекомендовано застосовувати схему послідовного вапнування та флокуляції з наступним розділенням, що передбачає дозування 5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у кількості 15 л/м³ та

флокулянту у кількості 1 л/м^3 , а також направляти на наступне біологічне доочищення.

Поряд із цим, були проведенні дослідження щодо фізико-хімічного очищення слабкоконцентрованої стічної води молокозаводу ($\text{ХСК}=2800 \text{ мгО}_2/\text{л}$, $\text{БСК}_{\text{ПОВН}}=2240 \text{ мгО}_2/\text{л}$), яка перед скидом змішується з господарсько-побутовими стічними водами (рис. 3.24).

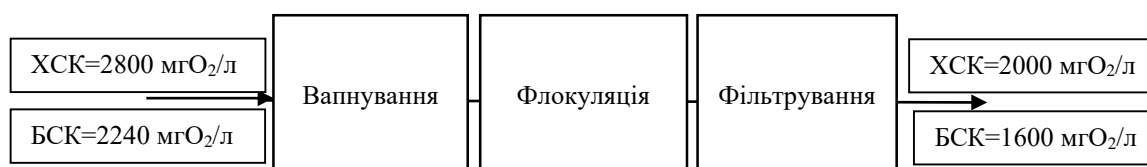


Рис. 3.24. Фізико-хімічне очищення слабкоконцентрованих стічних вод змішаних з господарсько-побутовими ($\text{ХСК}=2800 \text{ мгО}_2/\text{л}$, $\text{БСК}_{\text{ПОВН}}=2240 \text{ мгО}_2/\text{л}$)

Для слабкоконцентрованої стічної води змішаної з господарсько-побутовими (рис. 3.24) було проведено експеримент за схемою очищення аналогічною до попередньої:

- 1 стадія – вапнування $5\% \text{ Ca(OH)}_2$ до $\text{pH}=11,5$, у кількості 50 л/м^3 .
 - 2 стадія - флокуляція флокулянтом AN913SHN у кількості 1 л/м^3 .
 - 3 стадія – фільтрування утворених органічних зкоагульованих пластівців.
- Після даної стадії досягається значення $\text{ХСК}=2000 \text{ мгО}_2/\text{л}$.

Для розглянутої схеми очищення, за показниками ХСК та $\text{БСК}_{\text{ПОВН}}$ досягається ступінь очищення 29% . Таким чином, можна зробити висновок про те, що змішування стічних вод молокозаводів з господарсько-побутовими значно сповільнює процеси осадження органічних речовин, зокрема лактози та залишкових білкових компонентів, а також пригнічує ефективність процесу вапнування. Витрата реагенту для вапнування за розглянутою схемою (Рис. 3.24) у порівнянні з ідентичною (Рис. 3.23) збільшується втричі, а ступінь очищення знижується у $2,7$ разів. Це пояснюється вмістом ПАР, залишків хімічних реагентів, а також інгібуючої мікрофлори у господарсько-побутових стоках, що значно обмежує ефективність процесу вапнування та наступного розділення

осаду. Таким чином, рекомендується не допускати змішування господарсько-побутових стоків зі стоками молочного виробництва, а передбачати індивідуальні процеси очищення, а у випадку змішування піддавати більш складній обробці.

Поряд із основними дослідженнями, було проведено додаткові, щодо ефективності застосування фільтрування у процесах очищення концентрованих стічних вод ($\text{ХСК}=4200 \text{ мгО}_2/\text{л}$, $\text{БСК}_{\text{повн}}=3350 \text{ мгО}_2/\text{л}$), як основного процесу розділення. Застосовувалась схема, що включала послідовне коагулювання, залуження, аерацію та флокуляцію з наступним фільтруванням. За показниками ХСК та $\text{БСК}_{\text{повн}}$ було досягнуто ступінь очищення 64% ($\text{ХСК}=1500 \text{ мгО}_2/\text{л}$, $\text{БСК}_{\text{повн}}=3350 \text{ мгО}_2/\text{л}$). Однак найбільш критичними є результати щодо вилучення органічних флокул після флокуляції фільтруванням у кількості, що відповідає зменшенню ХСК на 16-17% від вхідного значення. Отже, отримані результати свідчать про недостатню ефективність фільтрування та доцільність застосування альтернативних процесів розділення при розробці комбінованої технологічної схеми очищення. Водночас враховуючи здатність забезпечувати високий ступінь прозорості стічних вод молокозаводів, значне зниження показника $\text{БСК}_{\text{повн}}$ та дія на гідрофобні частки (згідно з даними у розділі 1.2) та ідентифіковану потребу у використанні альтернативних до фільтрування способів розділення, пропонується застосування процесу флотації.

Таким чином, отримані результати експериментальних досліджень дозволяють розробити модуль централізованого глибокого фізико-хімічного доочищення концентрованих стічних вод молокозаводів (рис. 3.25-3.29). Модуль повинен передбачати можливість ефективного очищення за показниками ХСК та $\text{БСК}_{\text{повн}}$ перед наступним скиданням на модуль біологічного доочищення. Відповідно, має бути врахована можливість дозування необхідних реагентів у відповідних кількостях, залежно від концентрації стічної води на вході.

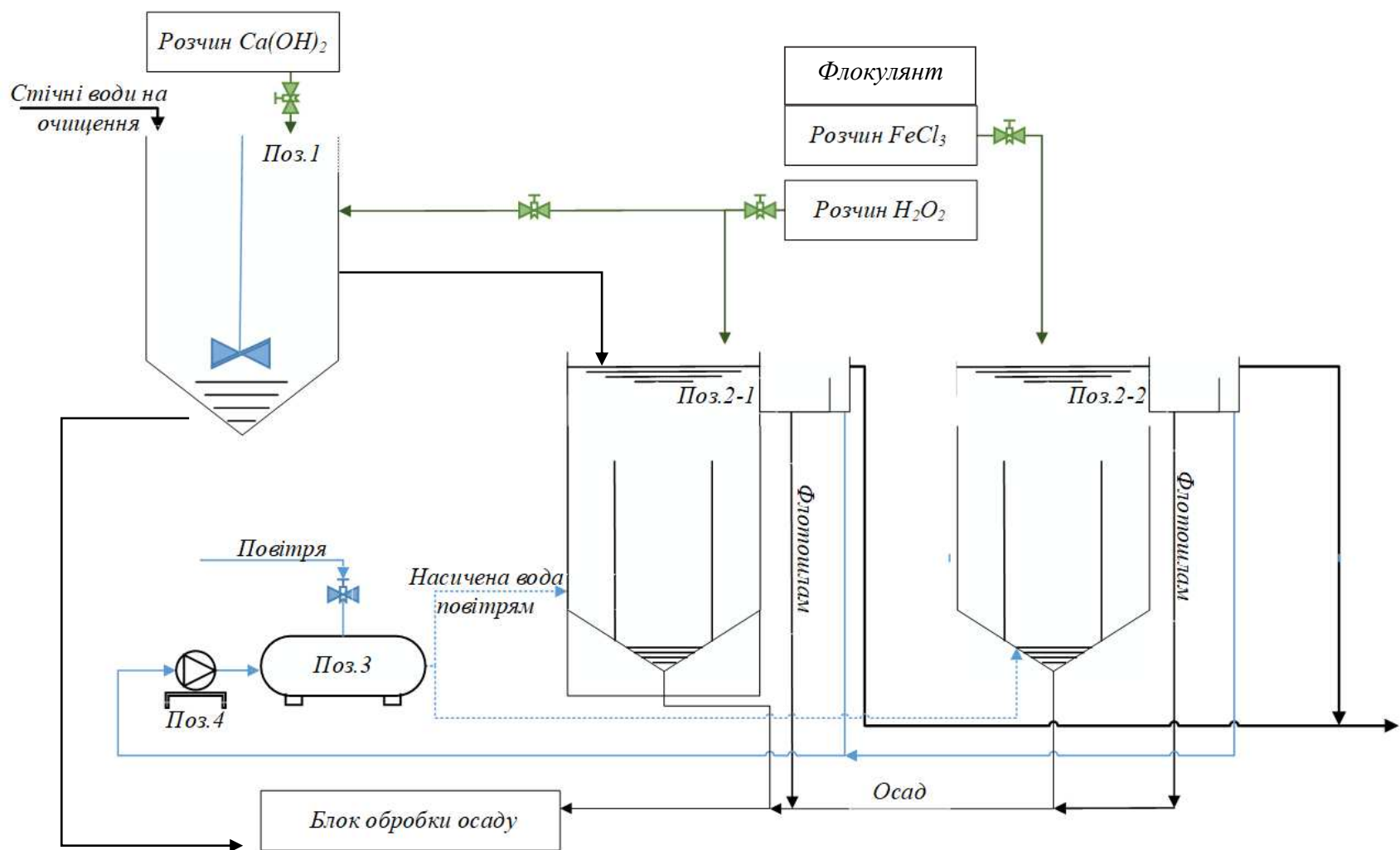


Рис. 3.25. Модуль глибокого централізованого фізико-хімічного доочищення концентрованих стічних вод, що містять сироватку: Поз. 1 – змішувач, Поз. 2.1, Поз. 2.2 – флотатори-відстійники, Поз. 3 – сатуратор, Поз. 4 – насос подачі води у

сатуратор



Рис. 3.26. Блок контролю та управління процесом очищення на промисловому модулі глибокого фізико-хімічного доочищення



Рис. 3.27. Змішувач на промисловому модулі глибокого фізико-хімічного доочищення



Рис. 3.28. Флотатор-відстійник та змішувач на промисловому модулі глибокого фізико-хімічного доочищення

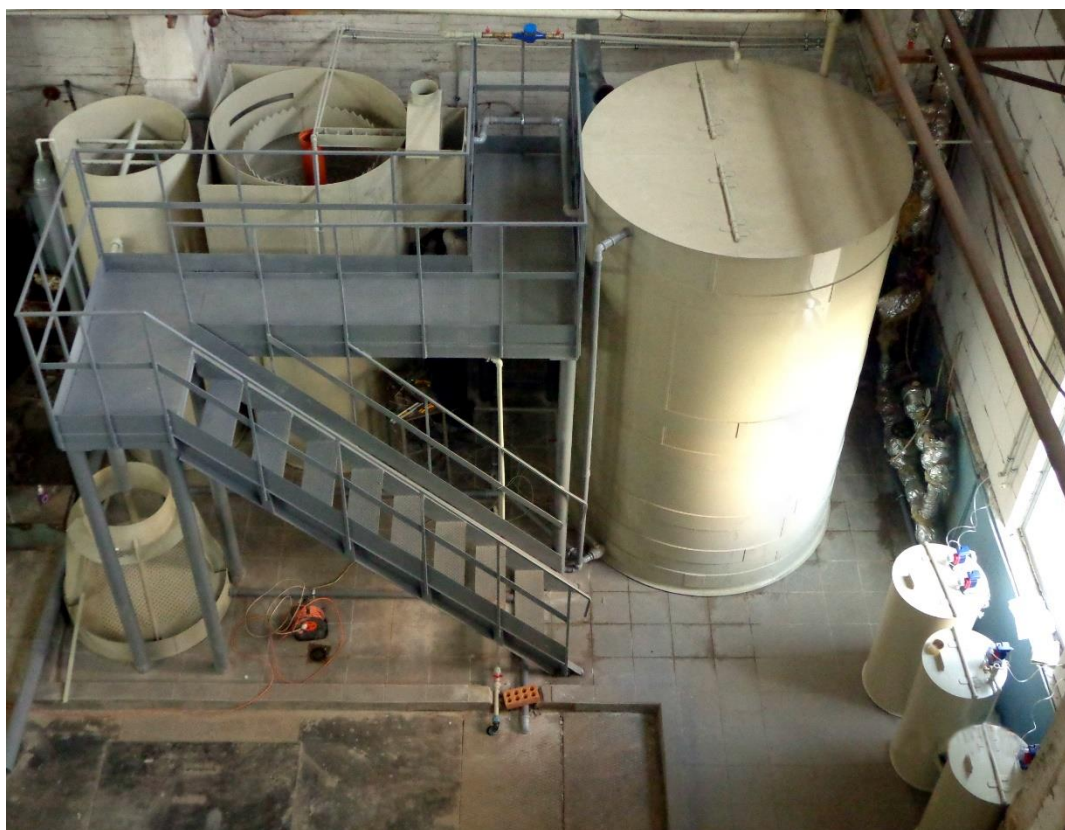


Рис. 3.29. Промисловий модуль глибокого фізико-хімічного доочищення

За наведеною схемою (рис. 3.25) було отримано дослідно-промислові дані щодо очищення усіх розглянутих видів стічних вод, включно зі змішаним стоком після дозування з локального циклу очищення із застосуванням процесу іонного обміну (табл. 3.27). Витрати реагентів, що були дозовані за відповідних концентрацій стоку наведено в табл. 3.28.

Табл. 3.27

Дослідно-промислові дані щодо централізованого фізико-хімічного доочищення

№	Показник	До очищення	Після очищення	До очищення	Після очищення
		Сильноконцентровані		Після локального циклу+слабоконцентровані	
1	pH	4,2	7,7	9	11,5
2	Eh, мВ	+270	+90	+50	+10
3	rH ₂ , В	17,7	18,5	19,7	23,3
4	Завислі речовини, мг/л	600	348	350	110
5	Фосфати, мг/л	600	60	120	20
6	Жири, мг/л	100	45	100	40
7	ХСК, мгО ₂ /л	9600	1055	9250	750
8	БСК _{повн} , мгО ₂ /л	7680	840	7400	600
9	Хлориди, мг/л	200	84	150	45
№	Показник	До очищення	Після очищення	До очищення	Після очищення
		Концентровані		Слабоконцентровані	
1	pH	4,7	8,1	5,9	8,4
2	Eh, мВ	+150	+85	+100	+35
3	rH ₂ , В	14,6	19,1	15,2	18
4	Завислі речовини, мг/л	350	150	350	140
5	Фосфати, мг/л	200	20	150	20
6	Жири, мг/л	80	35	70	30
7	ХСК, мгО ₂ /л	5020	500	2500	370
8	БСК _{повн} , мгО ₂ /л	4000	400	2000	300
9	Хлориди, мг/л	150	60	150	55

Таким чином, результати дослідно-промислових досліджень (Табл. 3.27-3.28) свідчать про те, що за запропонованою схемою очищення, на модулі глибокого централізованого фізико-хімічного доочищення, досягаються значення ХСК (370-1055 мгО₂/л) та БСК_{повн} (300-840 мгО₂/л), які дозволяють скидати стоки та забезпечувати їх високий ступінь очищення на модулі

біологічного доочищення незалежно від вхідних концентрацій стічних вод. Це пояснюється глибиною впливу процесів перетворення та розділення, що передбачені запропонованою схемою.

Табл. 3.28

Витрати реагентів за централізованого фізико-хімічного доочищення стічних вод, що містять сироватку за запропонованою схемою

№	Реагент	Сильноконцентровані	Після локального циклу+слабоконцентровані
1	5% Ca(OH) ₂ , л/м ³	25	25
2	40% H ₂ O ₂ , л/м ³	10	10
3	10% FeCl ₃ , л/м ³	200	200
4	Флокулянт, л/м ³	1	1
		Концентровані	Слабоконцентровані
1	5% Ca(OH) ₂ , л/м ³	25	15
2	40% H ₂ O ₂ , л/м ³	-	-
3	10% FeCl ₃ , л/м ³	-	-
4	Флокулянт, л/м ³	1	1

Таким чином, отримані ступені очищення забезпечує процес фізико-хімічного очищення стічних вод молокозаводів, що включає сумісне застосування залізовмісного коагулянту (FeCl₃) та пероксиду водню (H₂O₂) у лужному середовищі, що забезпечене вапнуванням (Ca(OH)₂).

У першу чергу, забезпечується ефект очищення від лактози та продуктів її ізомеризації, а також залишків білкових компонентів за механізмом описаним у Розділі 1.2., із застосуванням вапнування 5% Ca(OH)₂ та флокуляції. Загалом, дослідно-промислові дані свідчать про достатність спільного застосування вапнування та флокуляції у процесах глибокого фізико-хімічного очищення концентрованих та слабоконцентрованих стічних вод молокозаводів.

У другу чергу, забезпечується ефект очищення від нерозчинних органічних та неорганічних компонентів, що також убезпечує процеси наступного біологічного очищення, за механізмом описаним у Розділі 1.2., із застосуванням коагулювання розчином 10% FeCl₃. Водночас отримані дослідно-промислові дані, свідчать про те, що спільне введення пероксиду водню 40% H₂O₂ у лужному середовищі на початку процесу фізико-хімічного очищення за запропонованою схемою дозволяє досягти глибокого окислення також і розчинних органічних

сполук. Таким чином, спільне застосування залізовмісного коагулянту та пероксиду водню у лужному середовищі забезпечує утворення пергідроксокомплексів та як наслідок найвищій ступені очищення за рівнем органічного забруднення для сильноконцентрованих стоків.

Поряд з цим, на запропонованій схемі зі змішувача відводять осад на блок обробки осаду, який передбачає його наступне згущення, стабілізацію, зневоднення та підготовку до утилізації.

У свою чергу, отримані дослідно-промислові дані свідчать про те, що застосування флотації як завершального процесу на модулі глибокого фізико-хімічного доочищення дозволяє отримувати стоки на виході, які можна направляти на наступне біологічне очищення в аеробних умовах.

На наступному етапі, з метою досягнення нормативних значень показників органічного забруднення стічних вод, було проведено дослідження *модулю біологічного доочищення*, що включає дослідження роботи існуючих очисних споруд на вітчизняних молочних підприємствах, зокрема процесів біологічного окислення органічних компонентів для зниження показників ХСК та БСК₅ у стоці після модулю глибокого фізико-хімічного доочищення, до досягнення ХСК=80 мгО₂/л, а БСК₅=15 мгО₂/л, згідно з [202] (рис. 3.30-3.32).

Було проведено дослідження роботи очисних споруд у випадку прямого скиду концентрованих стічних вод молокозаводів, або стічних вод з недостатнім ступенем фізико-хімічного очищення на біологічне очищення в аеробних умовах за відповідною схемою, що передбачало проведення відповідних хімічних аналізів основних показників стоку (рис. 3.30).

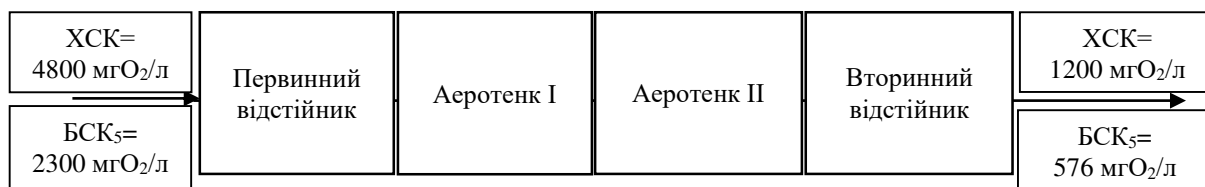


Рис. 3.30. Біологічне очищення концентрованих та недостатньо очищених стічних вод молокозаводів

Для концентрованих стічних та вод з недостатнім ступенем фізико-хімічного очищення (рис. 3.30) було досліджено роботу очисних споруд за схемою очищення:

1 стадія – первинний відстійник: $pH=6,7$, $Eh= +66$ мВ, $rH_2=15,7$ В, $XCK=4800$ мгО₂/л, $BCK_5=2300$ мгО₂/л.

2 стадія – аеротенк І ступеню: $pH=7,1$, $Eh= +90$ мВ, $rH_2=17,3$ В, $XCK=3600$ мгО₂/л, $BCK_5=1730$ мгО₂/л.

3 стадія – аеротенк ІІ ступеню: $pH=7,0$, $Eh= -45$ мВ, $rH_2=12,4$ В, $XCK=2000$ мгО₂/л, $BCK_5=960$ мгО₂/л.

4 стадія – вторинний відстійник: $pH=7,6$, $Eh= -41$ мВ, $rH_2=13,8$ В, $XCK=1200$ мгО₂/л, $BCK_5=576$ мгО₂/л.

Таким чином, отримані результати свідчать про те, що у випадку скидання концентрованих стічних вод молокозаводів, що містять сироватку без попереднього фізико-хімічного очищення, або у випадку скидання з недостатнім ступенем фізико-хімічного очищення, біологічне очищення у аеробних умовах не забезпечує необхідний ступінь очищення та не дозволяє отримувати на виході значення XCK та BCK_5 в межах нормативів. Отже, рекомендовано не допускати безпосереднього скиду концентрованих та стоків з недостатнім ступенем фізико-хімічного очищення на модуль біологічного доочищення.

Далі наведені результати дослідження роботи очисних споруд за більш глибокого біологічного очищення слабкоконцентрованих стічних вод (рис. 3.31).



Рис. 3.31. Глибоке біологічне очищення слабкоконцентрованих стічних вод
молокозаводів

Для слабкоконцентрованих стічних вод (рис. 3.31) було досліджено роботу очисних споруд за схемою очищення:

1 стадія – пісколовки: попереднє очищення від піску і плаваючих грубодисперсних домішок, БСК₅ – 330 мгО₂/л.

2 стадія – метантенк: гідроліз органічних речовин з утворенням низькомолекулярних сполук. Можливе додавання пероксиду водню для регулювання окисно-відновних умов функціонування мікрофлори.

3 стадія – аеротенк І: аеробне очищення вільно плаваючою мікрофлорою.

4 стадія – аеротенк ІІ: аеробне очищення мікрофлорою на інертному завантажувальному матеріалі, БСК₅ = 15-20 мгО₂/л.

5 стадія – відстійник: частину очищеної води можуть повторно направити у метантенк або в аеротенк ІІ, БСК₅ – 2,5-5 мгО₂/л.

Таким чином, застосування більш складної схеми очищення, поєднання анаеробних і аеробних процесів, скид слабкоконцентрованих стічних вод, а також регулювання окисно-відновних умов середовища дозволяє поглибити ступінь очищення загалом, що кількісно виражається досягненням значень основних показників вихідної води в межах допустимих нормативних концентрацій. Однак така технологія очищення є більш складною та витратною, а також досі лишається проблемним питання щодо виділення великих об'ємів газу в метантенках (сірководень, метан). Отже, рекомендується для централізованого біологічного очищення концентрованих стічних вод молокозаводів зупинитись на застосуванні виключно аеробного процесу з врахуванням специфіки анаеробної технології очищення.

Далі наведені результати дослідження роботи очисних споруд за біологічного очищення стічних вод, отриманих після модуля глибокого фізико-хімічного доочищення (рис. 3.32).



Рис. 3.32. Біологічне очищення стічних вод молокозаводів після модуля глибокого фізико-хімічного доочищення

Для стічних вод молокозаводів після модуля глибокого фізико-хімічного доочищення (рис. 3.32) було проведено досліджено роботу очисних споруд за схемою очищення:

1 стадія – решітки: попереднє очищення від піску і плаваючих грубодисперсних домішок, $pH=6,7$, $Eh= +40mB$, $БСК_5 = 600 \text{ мгO}_2/\text{л}$.

2 стадія – первинний відстійник: $pH=6,8$, $Eh= +40 \text{ мВ}$, $rH_2=15 \text{ В}$, $БСК_5 = 400 \text{ мгO}_2/\text{л}$.

3 стадія – аеротенк I: $pH=8,2$, $Eh= +152 \text{ мВ}$, $rH_2=21,6 \text{ В}$, $БСК_5 = 60 \text{ мгO}_2/\text{л}$.

4 стадія – аеротенк II: $pH=8,3$, $Eh= +150 \text{ мВ}$, $rH_2=21,8 \text{ В}$, $БСК_5 = 25 \text{ мгO}_2/\text{л}$.

5 стадія – вторинний відстійник: $pH=8,3$, $Eh= +150 \text{ мВ}$, $rH_2=21,8 \text{ В}$, $БСК_5 = 13 \text{ мгO}_2/\text{л}$.

Отримані результати свідчать про те, що проаналізована схема для стоків після очищення на модулі глибокого фізико-хімічного доочищення забезпечує зменшення органічного забруднення за показниками ХСК та $БСК_5$ до нормативних значень. Водночас достатнім є застосування тільки аеробного процесу очищення, як основного і дозволяє отримати ступінь очищення за $БСК_5=97\%$. Поряд з цим, результати отримані для даних стічних вод, а також для концентрованих та недостатньо очищених, що були наведені раніше, свідчать про те, що кращого ефекту аеробного очищення можна досягати у окислювальному середовищі ($Eh= +140...+150 \text{ мВ}$), що відповідає оптимальним умовам функціонування аеробних мікроорганізмів. Це пояснюється тим, що мікроорганізми активного мулу засвоюють енергію хімічної реакції, яка відноситься до окисно-відновлювальної, тобто забезпечення оптимальних умов функціонування мікрофлори тісно пов'язане з регулюванням показників: pH та Eh . Таким чином, для усіх видів стічних вод, що надходять з модуля глибокого фізико-хімічного доочищення, рекомендовано застосовувати схему централізованого біологічного очищення, що включає послідовне очищення на решітках, первинне осадження, двоступеневе аеробне очищення, вторинне осадження на відстійнику та додаткове знезараження освітленої води.

Таким чином, отриманні результати експериментальних досліджень дозволяють рекомендувати модуль централізованого біологічного доочищення концентрованих стічних вод молокозаводів, що містять сироватку, як складову частину комбінованої технологічної схеми очищення (рис. 3.33).

Запропонований модуль біологічного доочищення (рис. 3.33) передбачає подачу стічних вод на решітки, де відбувається процес гідромеханічного розділення грубодисперсних домішок у стоці, де здебільшого зменшується вміст завислих речовин. У пісковловлювачі здійснюється гравітаційне розділення фаз, зокрема сепаруються зважені частинки, що забезпечує часткове зниження органічного навантаження на аеротенки. У свою чергу, у аеротенку першого ступеня відбувається аеробний біохімічний розклад органічних речовин, зокрема відбувається гідроліз складних макромолекул (лактоза, білки, жири) з високим вмістом кисню, формуються флокули мулу. У аеротенку другого ступеня відбувається дозрівання біомаси, завершуються процеси біохімічного окиснення, зокрема гідроліз залишкових концентрацій органічних макромолекул. Водночас, у випадках коли на модуль біологічного доочищення потраплятимуть недостатньо очищені стоки з високими значеннями ХСК та БСК₅, передбачається можливість додаткового дозування реагентів пероксиду водню та хлориду заліза у аеротенки. Це дозволить ефективно окислювати пересичені важкоокислювальні речовини та підвищити загальний вміст розчиненого кисню в реакторі за рахунок додавання пероксиду водню, а також дозволить ефективно вилучити залишки фосфатів, посилити флокуляцію мулу та зменшити інгібуючий вплив на мікроорганізми за рахунок додавання хлориду заліза. У вторинному відстійнику відбувається гравітаційне розділення активного мулу від освітленої води, з наступним відведенням мулу на блок обробки осаду з метою його стабілізації та дегідратації, а також відведенням освітленої води в контактний резервуар. У контактному резервуарі за потреби здійснюють знезараження освітленої води з використанням таких реагентів як гіпохлорид натрію, діоксид хлору, озонування, УФ-обробка, тощо.

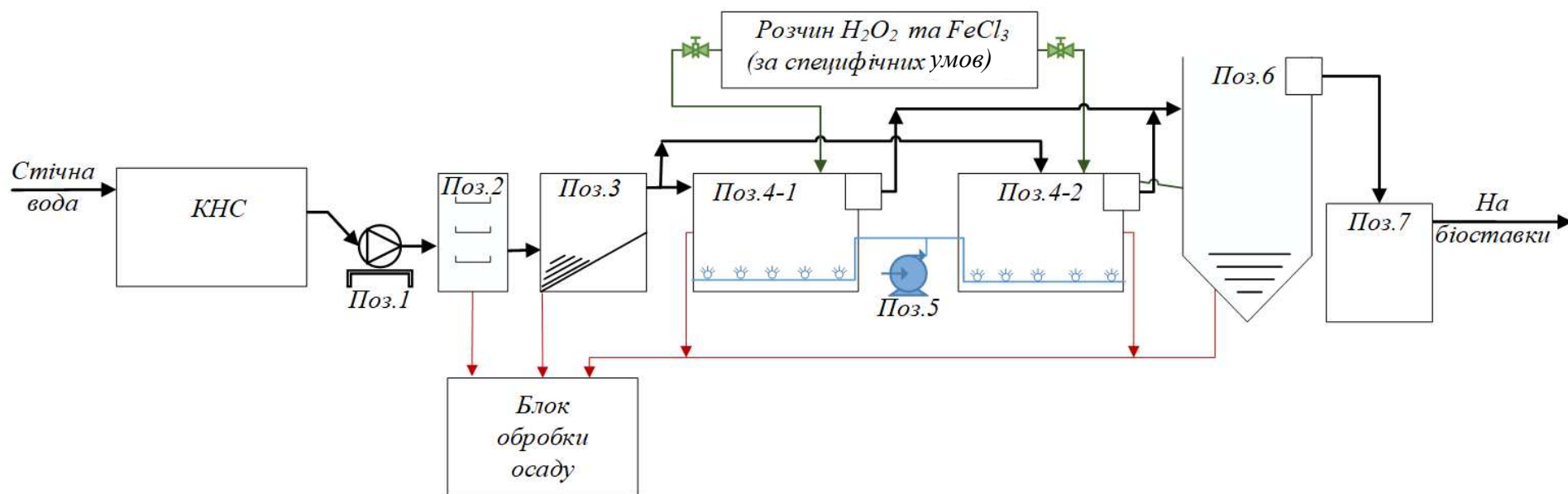


Рис. 3.33. Модуль централізованого біологічного доочищення концентрованих стічних вод, що містять сироватку:

Поз. 1 – насос подачі стічних вод, Поз. 2 – решітки, Поз. 3 – пісковловлювач, Поз. 4-1, Поз. 4-2 – аеротенки,

Поз. 6 – Відстійник, Поз. 7 – контактний резервуар

Таки чином, результати досліджень роботи очисних споруд свідчать про те, що у випадку очищення на запропонованому модулі глибокого фізико-хімічного доочищення та наступного очищення на модулі біологічного доочищення забезпечується зниження органічного забруднення стічних вод за показникам ХСК та БСК₅ до 97%, що дозволяє отримувати значення відповідних параметрів на виході в межах нормативних вимог ($\text{ХСК} \leq 80 \text{ мгО}_2/\text{л}$, а $\text{БСК}_5 \leq 15 \text{ мгО}_2/\text{л}$).

Таким чином, за результатами досліджень розроблено комбіновану технологічну схему очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних компонентів, що включає локальний цикл очищення із застосуванням процесу іонного обміну та централізований цикл доочищення, що включає модуль глибокого фізико-хімічного доочищення та модуль біологічного доочищення (Рис. 3.34).

На рис. 3.34: Поз. 1 – усереднювач-змішувач, Поз. 2 – проміжна ємність, Поз. 3 – катіонітовий фільтр, Поз. 4 – аніонітовий фільтр, Поз. 5 – проміжна ємність, Поз. 6 – блок утилізації елюатів та збору промивної води, Поз. 7 – ємність збору осадів, Поз. 8 – змішувач, Поз. 9, Поз. 10 – флотатори-відстійники, Поз. 11 – сатуратор, Поз. 12 – насос подачі води у сатуратор, Поз. 13 – насоси подачі стічних вод, Поз. 14 – решітки, Поз. 15 – пісковловлювач, Поз. 16, Поз. 17 – аеротенки, Поз. 18 – відстійник, Поз. 19 – контактний резервуар.

Отже, розроблена комбінована технологічна схема очищення концентрованих стічних вод молокозаводів дозволяє отримати біологічно цінні компоненти у складі елюатів, а також залишкову сироватку з низьким вмістом компонентів-алергенів після обробки в локальному циклі, а також забезпечити високий ступінь очищення після обробки в централізованому циклі. Можна зробити висновок, що запропонована комбінована технологічна схема очищення концентрованих стічних вод молокозаводів дозволяє забезпечити максимальну повноту використання сировини і допоміжних матеріалів та мінімізувати відходи, що відповідає основним принципам концепції циркулярної економіки.

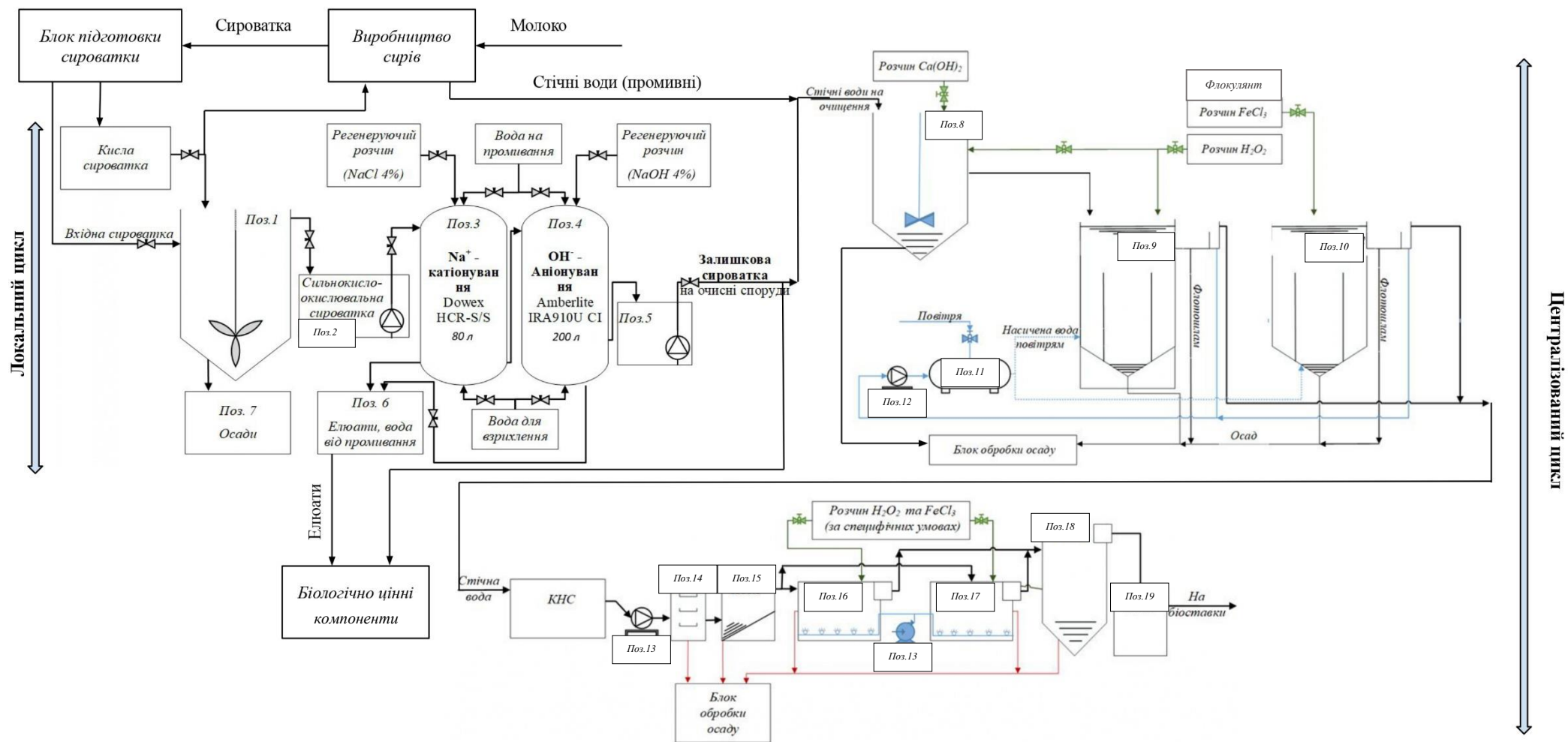


Рис. 3.34. Комбінована технологічна схема очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних компонентів

Таким чином, за результатами дослідно-промислових досліджень та досліджень роботи існуючих очисних споруд рекомендується застосовувати комбіновану технологічну схему очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних компонентів, що включає локальний цикл очищення із застосуванням процесу іонного обміну та централізований цикл доочищення, який передбачає модуль глибокого фізико-хімічного доочищення та модуль біологічного доочищення.

Встановлено, що після локального процесу очищення, що передбачає вилучення більшої частини сироваткових білків, основним органічним забруднювачем у системі є лактоза (90%). На модулі глибокого фізико-хімічного доочищення рекомендовано застосовувати технологічну схему, що включає процеси послідовного окиснення, вапнування, коагулювання та відстоювання з наступним розділенням флотацією, що передбачає використання реагентів 40% H_2O_2 , 5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та 10% FeCl_3 у кількостях відповідних до концентрацій стоків. Встановлено, що окиснення пероксидом водню на першій стадії покращує процеси наступного осадження лактози вапнуванням, яке забезпечує також і порушення агрегативної стійкості залишкових білків у стоці, а сумісне окиснення та залуження середовища перед процесом коагуляції хлоридом заліза забезпечує активне утворення пергідроксокомплексів, що в результаті забезпечує загальний високий ступінь фізико-хімічного очищення, зокрема 90-92% до $\text{ХСК}=750-1055 \text{ мгO}_2/\text{л}$ для сильноконцентрованих стічних вод ($\text{ХСК}=9250-9600 \text{ мгO}_2/\text{л}$). Встановлено, що надходження стічних вод з $\text{ХСК}\leq 1250 \text{ мгO}_2/\text{л}$ після модулю глибокого фізико-хімічного доочищення на досліджуваний модуль біологічного доочищення, що включає послідовне очищення на решітках, первинне осадження, двоступеневе аеробне очищення, вторинне осадження на відстійнику та додаткове знезараження освітленої води, забезпечує зниження органічного забруднення стічних вод за показниками ХСК та БСК₅ до 97% в межах нормативних значень ($\text{ХСК}\leq 80 \text{ мгO}_2/\text{л}$, а БСК₅ $\leq 15 \text{ мгO}_2/\text{л}$).

Висновки до розділу 3:

1. За результатами експериментальних досліджень, з метою зниження вмісту органічних забруднень та об'ємів концентрованих стічних вод молокозаводів, рекомендовано часткове повернення молочної сироватки ($\text{pH} = 4,4 - 4,6$, $E_h \leq -100$ мВ) у кількості 1-2% від об'єму молочної суміші в основний технологічний процес. Це забезпечить оптимальні умови функціонування молочнокислої мікрофлори та утворення згустку, підвищить вихід продукту на 7% та знизить органічне забруднення.

2. За результатами експериментальних досліджень, для локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів рекомендовано застосовувати технологію послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування за сильнокисло-окислювального середовища, яка забезпечує зменшення вмісту загального білка на 84,6%, БСК_{повн} на 54,58%, а також вилучення 70% білків фракції α -лактальбуміну ($1,3-1,6$ кг/м³) та 65% білків фракції β -лактоглобулінів ($2,9-3,2$ кг/м³). Вилучені білки надходять з елюатами як біологічно цінні компоненти, які підлягають наступній обробці з метою утилізації як вторинної сировини для виробництва харчових продуктів функціонального призначення, альбумінового молока, адитивів та інших продуктів харчового призначення.

3. У результаті математичного моделювання процесу локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, із застосуванням технології послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування, отримано модель нелінійної регресії з геометричною формою гіперболічного параболоїда. За результатами моделювання встановлено раціональні значення параметрів вилучення іонів кальцію та фосфатів, що можуть забезпечити підвищення ступеня очищення від білка до 8,5% та зниження значень показника ХСК досліджених стічних вод на 476 мгО₂/л.

4. За результатами дослідно-промислових досліджень рекомендовано застосовувати комбіновану технологічну схему очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних компонентів, що включає локальний цикл очищення із застосуванням процесу іонного обміну та

централізований цикл доочищення, який передбачає модуль глибокого фізико-хімічного доочищення та модуль біологічного доочищення. На модулі глибокого фізико-хімічного доочищення сумісно застосовують залізовмісний коагулянт (FeCl_3) та пероксид водню (H_2O_2) у лужному середовищі, що забезпечує зниження органічного забруднення за ХСК до 92% ($\text{ХСК}=750\text{-}1055 \text{ мгО}_2/\text{л}$) для сильноконцентрованих стічних вод ($\text{ХСК}=9250\text{-}9600 \text{ мгО}_2/\text{л}$). На модулі біологічного доочищення досягається зниження органічного забруднення стічних вод за показниками ХСК та БСК_5 до 97% в межах нормативних значень ($\text{ХСК}\leq 80 \text{ мгО}_2/\text{л}$, а $\text{БСК}_5\leq 15 \text{ мгО}_2/\text{л}$).

Результати експериментальних досліджень щодо зниження органічного забруднення та об'ємів концентрованих стічних вод молокозаводів, а також процесів їх очищення представлені в роботах дисертанта [6; 36; 40; 188; 189; 209].

РОЗДІЛ 4. РЕКОМЕНДАЦІЇ ВИРОБНИЦТВУ ТА ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ЛОКАЛЬНОГО ОЧИЩЕННЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОЗАВОДІВ

4.1. Рекомендації щодо впровадження локального циклу очищення концентрованих стічних вод молокозаводів

Запропонована в даній роботі технологічна схема (рис. 3.34) є комбінованою з точки зору організації процесу очищення, що включає періодично діючий локальний цикл очищення (технологія послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування) для концентрованих стічних вод, зокрема таких, що містять сироватку, а також включає постійно діючий цикл централізованого доочищення (модуль глибокого фізико-хімічного доочищення та модуль біологічного доочищення). В даному підрозділі наведені рекомендації виробництву щодо впровадження *локального циклу очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних компонентів*.

Перед подачею молочної сироватки на локальний цикл очищення, у випадках коли це не передбачено основним технологічним процесом виробництва сирів, зокрема регламентом відведення, зберігання та транспортування молочної сироватки, необхідно передбачати блок підготовки сироватки до подальшого процесу іонного обміну, що включатиме обов'язкове механічне очищення на мішкових фільтрах, пастеризацію за методикою повільної пастеризації у пастеризаційних ваннах, а також знежирення на відцентрових сепараторах.

Модуль очищення із застосуванням послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (рис. 4.1) включає усереднювач-змішувач оснащений іономіром (поз. 1), де здійснюють регулювання середовища та у який подають реагенти з відповідних розчино-витратних баків, проміжну ємність куди подається стічна вода з відрегульованим середовищем (поз. 2), два іонообмінних фільтри, на яких здійснюють послідовне Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (поз. 3, поз. 4),

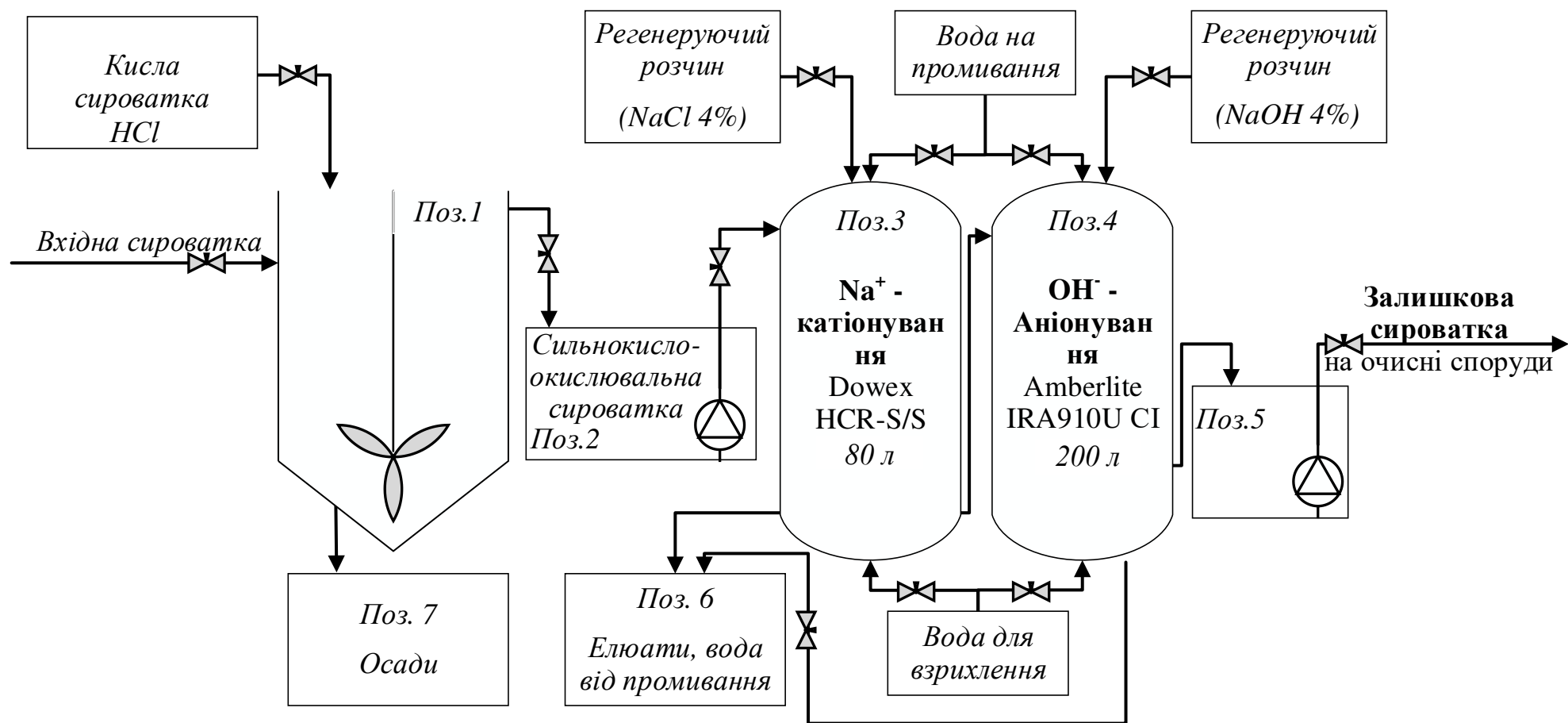


Рис. 4.1. Локальне очищення концентрованих стічних вод, що містять сироватку за технологічною схемою послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (сильнокисло-окислювальне середовище): Поз. 1 – усереднювач-змішувач, Поз. 2 – проміжна ємність, Поз. 3 – катіонітовий фільтр, Поз. 4 – аніонітовий фільтр, Поз. 5 – проміжна ємність, Поз. 6 – блок утилізації елюатів та збору промивної води, Поз. 7 - ємність збору осадів

проміжну ємність для регульованого скиду обробленої стічної води (поз. 5), розчино-витратні баки для регенерації фільтрів, а також блок утилізації елюатів та ємності для збору промивної води та осадів (поз. 6, поз. 7). Усі розчино-витратні баки мають бути оснащені насосами-дозаторами, так само як і вузли основного стоку стічних вод насосами основного стоку.

Першим етапом локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів є регулювання кислотно-основних та окисно-відновних умов середовища стічних вод за показниками рН та Eh в усереднювачі-змішувачі (поз. 1). Згідно отриманих експериментальних результатів, оптимальним є сильнокисло-окислювальне середовище до досягнення $\text{pH}=4,3-4,5$ та $\text{Eh}=+100\dots+150$ мВ. З метою забезпечення відповідного середовища здійснюється реагентне регулювання основного потоку стічної води. Для зменшення витрат на реагенти та вторинної забруднюваності стічних вод в даній роботі рекомендовано застосовувати у якості реагенту молочну сироватку, яка містить молочну кислоту, з $\text{pH}=4,2-4,4$ та $\text{Eh}\leq +100$ мВ, у кількості 20 л/м^3 , або ж у інших пропорційних кількостях залежно від вхідного середовища стічної води. Водночас, традиційно передбачається застосування $0,1 \text{ Н}$ розчину HCl у кількості 22 л/м^3 , або ж у інших пропорційних кількостях залежно від вхідного середовища стічної води.

Після досягнення необхідного середовища основного стоку стічної води, стічна вода насосом подається у проміжну ємність (поз. 2) з якої далі регулюється її подача на катіонітовий та аніонітовий фільтр, таким чином щоб для витрати $1 \text{ м}^3/\text{добу}$ забезпечувались швидкості фільтрування: на катіонітовому фільтрі $1,05 \text{ м/год}$, а на аніонітовому $0,52 \text{ м/год}$. Це забезпечується застосуванням насосів-дозаторів на кожен фільтр індивідуально.

Для катіонітового фільтру (поз. 3) необхідно застосовувати засипку об'ємом 80 л з іонообмінної смоли марки Dowex HCR-S/S, з розрахунку на витрату $1 \text{ м}^3/\text{добу}$. Для аніонітового фільтру (поз. 4) необхідно застосовувати засипку об'ємом 200 л з іонообмінної смоли марки Amberlite IRA910U, з розрахунку на витрату $1 \text{ м}^3/\text{добу}$.

Регенерацію катіонітового та аніонітового фільтрів потрібно здійснювати згідно схеми: зворотна промивка-вспушення, безпосередньо регенерація, промивка дистильованою водою у два етапи. Для стічної води з ідентичним мінеральним складом до досліджуваної у даній роботі, регенерацію катіоніту здійснюють один раз на 18 м^3 , а регенерацію аніоніту здійснюють один раз на 10 м^3 , з врахуванням витрати $1 \text{ м}^3/\text{добу}$ та відповідних об'ємів засипки. У якості розчину для регенерації катіоніту застосовують 4% розчин NaCl у кількості $15,6 \text{ л/м}^3$, а для аніоніту застосовують 4% розчин NaOH у кількості $46,8 \text{ л/м}^3$. Розчини подають за допомогою насосів-дозаторів з розчино-витратних баків. На зворотну промивку-вспушення катіоніту розрахункова кількість дистильованої води складає $7-11 \text{ л/м}^3$, на промивку – $14-22 \text{ л/м}^3$. На зворотну промивку-вспушення аніоніту розрахункова кількість води складає $30-50 \text{ л/м}^3$, на промивку – $60-100 \text{ л/м}^3$. Після завершення регенераційного циклу на блок утилізації елюатів (поз. 6) окремо відводять елюати катіоніту та аніоніту для подальшої утилізації вилучених цінних компонентів: α -лактальбумін ($1,26-1,6 \text{ кг}$), β -лактоглобулін ($2,93-3,25 \text{ кг}$), казеїн (до $13,08 \text{ кг}$).

Стічну воду після очищення і воду після промивки фільтрів відводять у проміжну ємність (поз. 5). З проміжної ємності здійснюють скид на модулі централізованого циклу доочищення стічних вод молокозаводів. Скид здійснюють таким чином, щоб уникати ударних навантажень на модулі централізованого циклу доочищення. Централізоване доочищення здійснюють на модулях глибокого фізико-хімічного доочищення (рис. 3.25) та біологічного доочищення (рис. 3.33), згідно запропонованої в даній роботі комбінованої технологічної схеми (рис. 3.34).

4.2. Техніко-економічне обґрунтування локального циклу очищення концентрованих стічних вод молокозаводів

У даному підрозділі наведено розрахунки необхідні для здійснення техніко-економічного обґрунтування рекомендованого до впровадження локального циклу очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, що містять

сироватку із застосуванням процесу іонного обміну за схемою послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування (рис. 4.1). Дане обґрунтування здійснюється у порівнянні з іншими двома можливими процесами локального очищення, зокрема із застосуванням процесу ультрафільтрації за схемою на рис. 1.15 [94, 95] та із застосування анаеробного реактору типу UASB за схемою на рис. 1.9 [71].

На першому етапі, згідно з методикою наведеною у Розділі 2, розраховано капітальні витрати (CAPEX), експлуатаційні витрати (OPEX) та річну вартість функціонування (TAC) для запропонованої технології локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, а також для двох технологій порівняння.

Дані для розрахунку наведено у табл. 4.1-4.6. Вартість капітальних та експлуатаційних витратних статей взято з комерційних пропозицій відповідних виробників та підприємств, з врахуванням здійснених розрахунків у відомих наукових працях [203-208]. Для розрахунку, продуктивність очисних споруд прийнята $1\text{ м}^3/\text{добу}$.

Таблиця 4.1

Капітальні витрати (CAPEX) на запропоновану технологію із застосуванням процесу послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування

№ з/п	Витратна стаття	Вартість по статті, грн	Кількість	Загальна вартість, грн	Експл. період, роки	$A_{\text{АМОРТ}}$, грн
1	2	3	4	5	6	7
Витрати на придбання обладнання						
1	Труби	240	60-85 м	20400	15	1360
1.1	Супутні матеріали до труб	-	40% від вартості труб	8200	15	535
2	Усереднювач-змішувач (5 м^3)	78000	1	78000	20	3900
3	Проміжна ємність (PP, 1 м^3)	8000	2	16000	20	800
4	Катіонітовий фільтр (FRP, автоматика, 80 л)	20000	1	20000	10	2000
5	Катіоніт	200	80 л	16000	5	3200

Продовження табл. 4.1

1	2	3	4	5	6	7
6	Аніонітовий фільтр (FRP, автоматика, 200 л)	48000	1	48000	10	4800
7	Аніоніт	470	200 л	94000	5	18800
8	Насос основного потоку	22000	2	44000	5	8800
9	Розчино-витратні баки (250 л)	8000	3	24000	20	1200
10	Насоси дозатори	9800	3	29400	5	5880
11	Клапани	2700	12	32400	10	3240
12	Блок утилізації елюатів	290000	1	290000	10	29000
13	Ємність для води для промивки	5000	4	20000	20	1000
14	Ємності для збору осадів	8500	2	17000	20	850
15	Блок управління	75000	1	75000	10	7500
16	Сума по обладнанню			832400	-	92 865
Витрати на інженерні роботи та проектування						
1	Проектування	50000	1	50000		
2	Інженерний супровід монтажу	40000	1	40000		
3	Пусконаладжувальні роботи	40000	1	40000		
4	Сума по проектуванню та інженерним роботам			130000		
Витрати на будівництво						
1	Підготовка майданчика	90000	1	90000		
2	Монтаж обладнання та комунікацій	160000	1	160000		
3	Сума по будівництву			250000		
Сума CAPEX, грн				1 082 400		

Таблиця 4.2

Експлуатаційні витрати (OPEX) на запропоновану технологію із застосуванням процесу послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування

№ з/п	Витратна стаття	Вартість по статті, грн	Кількість	Загальна вартість, грн
1	2	3	4	5
1	Енергоспоживання	6,9	5000 кВт	34500
2	Використання хімічних реагентів			
2.1	HCl 14%	26000	8 м ³	208000
2.1	Кисла сировтака	0	7,3 м ³	0
2.2	NaCl таблетований	24	250 кг	6000
2.3	NaOH технічний	58	683 кг	39614
2.4	Na ₂ HPO ₄ технічний	110	40 кг	4400
2.5	Вода очищена	26	67 м ³	1742
2.6	Сума по використанню хімічних реагентів			51 756 – 259 756
3	Робоча сила та обслуговування (автоматизована система)			
3.1	З/П 0,25 ставки	5000	12	60000
3.2	Сервісне обслуговування	13000	1	15000

1	2	3	4	5
3.3	Вивіз осаду та ін.	10000	1	10000
3.4	Сума по робочій силі та обслуговуванні			85000
4	Моніторинг та дотримання нормативних вимог	20000	1	20000
Сума OPEX, грн				191 256-399 256

Таким чином, річна вартість функціонування запропонованої схеми із застосуванням процесу послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування, при витраті стічних вод $1\text{м}^3/\text{добу}$, складатиме:

$$\text{TAC}_{\text{IOmin}} = 92865 + 191256 = 284\,121 \text{ грн}$$

$$\text{TAC}_{\text{IOmax}} = 92865 + 399256 = 492\,121 \text{ грн}$$

Тобто сума складає від 284 121 грн до 492 121 грн, що визначається застосуванням розчину хлоридної кислоти або ж кислоти сироватки на етапі регулювання параметрів середовища стічних вод.

Таблиця 4.3

Капітальні витрати (CAPEX) на технологію порівняння
із застосуванням процесу ультрафільтрації

№ з/п	Витратна стаття	Вартість по статті, грн	Кількість	Загальна вартість, грн	Експл. період, роки	А _{АМОРТ} , грн
1	2	3	4	5	6	7
Витрати на придбання обладнання						
1	Труби	240	50 м	12000	15	800
1.1	Супутні матеріали до труб	-	40% від вартості труб	4800	15	320
2	Усереднювач-змішувач (5м^3)	88000	1	88000	20	4400
3	Модуль ультрафільтрації (TORAY серії HFU)	164000	2	328000	5	65600
4	Насос основного потоку	22000	3	66000	5	13200
5	Насоси дозатори	9800	2	19600	5	3920
6	Розчино-витратні баки (250 л)	11000	2	22000	20	1100
7	Клапани	2700	7	18900	10	1890
8	Манометр	3000	2	6000	10	600
9	Ємність для розчину промивки	6000	1	6000	20	300

Продовження табл. 4.3

1	2	3	4	5	6	7
10	Ємності для збору концнетрату	9800	1	9800	20	490
11	Блок управління	98000	1	98000	10	9800
15	Сума по обладнанню			679 100	-	102420
Витрати на інженерні роботи та проектування						
1	Проектування	55000	1	55000		
2	Інженерний супровід монтажу	42000	1	42000		
3	Пусконаладжувальні роботи	42000	1	42000		
4	Сума по проектуванню та інженерним роботам			139 000		
Витрати на будівництво						
1	Підготовка майданчика	80000	1	80000		
2	Монтаж обладнання та комунікацій	140000	1	140000		
3	Сума по будівництву			220000		
Сума по CAPEX, грн				1 038 100		

Таблиця 4.4

**Експлуатаційні витрати (OPEX) на технологію порівняння
із застосуванням процесу ультрафільтрації**

№ з/п	Витратна стаття	Вартість по статті, грн	Кількість	Загальна вартість, грн
1	Енергоспоживання	6,9	11000 кВт	75900
2	Використання хімічних реагентів			
2.1	Лимонна кислота	92	20	1840
2.2	NaOH технічний	58	20	1160
2.3	Вода очищена	26	60 м ³	1560
2.4	Сума по використанню хімічних реагентів			4560
3	Робоча сила та обслуговування (автоматизована система)			
3.1	З/П 0,3 ставки	6000	12	72000
3.2	Сервісне обслуговування	50000	1	50000
3.3	Непланові ремонти мембран (за статистикою 10% від обладнання на рік)	32800	1	32800
3.4	Сума по робочій силі та обслуговуванні			154800
4	Моніторинг та дотримання нормативних вимог	20000	1	20000
Сума по OPEX, грн				255 260

Таким чином, річна вартість функціонування схеми порівняння із застосуванням процесу ультрафільтрації, при витраті стічних вод 1м³/добу, складатиме: $TAC_{УФ} = 102420 + 255260 = 357\,680$ грн.

Таблиця 4.5

**Капітальні витрати (CAPEX) на технологію порівняння
із застосуванням анаеробного UASB-реактора**

№ з/п	Витратна стаття	Вартість по статті, грн	Кількість	Загальна вартість, грн	Експл. період, роки	Аморт, грн
Витрати на придбання обладнання						
1	Труби СВ	240	50 м	12000	15	800
1.1	Газовідвідні труби	250	10 м	2500	15	170
1.2	Супутні матеріали до труб	-	40% від вартості труб	5800	15	390
2	Піскоуловлювач	110 000	1	110 000	20	5500
3	Змішувач-резервуар (5м³)	88000	1	88000	20	4400
4	UASB – реактор	400 000	1	400 000	30	13300
5	Насос основного потоку	22000	2	44000	5	8800
6	Насоси дозатори	9800	1	9800	5	1960
7	Розчино-витратні баки (250 л)	11000	2	22000	20	1100
8	Клапани	2700	6	16200	10	1620
9	Резервуар для піску	20000	1	20000	20	1000
10	Резервуар для біогазу	49000	1	49000	20	2450
11	Лічильник біогазу	24000	1	24000	10	2400
12	Блок управління	75000	1	75000	10	7500
13	Сума по обладнанню			878 300	-	51390
Витрати на інженерні роботи та проектування						
1	Проектування	70000	1	70000		
2	Інженерний супровід монтажу	44000	1	44000		
3	Пусконаладжувальні роботи	44000	1	44000		
4	Сума по проектуванню та інженерним роботам			158000		
Витрати на будівництво						
1	Підготовка майданчика	123 000	1	123 000		
2	Монтаж обладнання та комунікацій	165 000	1	165 000		
3	Сума по будівництву			288 000		
Сума по CAPEX, грн				1 324 300		

Таблиця 4.6

**Експлуатаційні витрати (OPEX) на технологію порівняння
із застосуванням анаеробного UASB-реактора**

№ з/п	Витратна стаття	Вартість по статті, грн	Кількість	Загальна вартість, грн
1	2	3	4	5
1	Енергоспоживання	6,9	2000 кВт	13800
2	Використання хімічних реагентів			

1	2	3	4	5
2.1	Вапно	20	110 кг	2200
2.2	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	40	37 кг	1480
2.3	Підтримка біомаси	100	8 кг	800
2.4	Сума по використанню хімічних реагентів			4480
3	Робоча сила та обслуговування (автоматизована система)			
3.1	З/П 0,5 ставки	10000	12	120 000
3.2	Сервісне обслуговування	20000	1	20000
3.3	Витратні запчастини	10000	1	10000
3.4	Сума по робочій силі та обслуговуванні			150 000
4	Моніторинг та дотримання нормативних вимог	20000	1	20000
Сума по OPEX, грн				188 280

Таким чином, річна вартість функціонування схеми порівняння із застосуванням анаеробного UASB-реактору, при витраті стічних вод $1\text{м}^3/\text{добу}$, складатиме: $\text{TAC}_{\text{UASB}} = 51390 + 188280 = 239\,670$ грн.

$\text{TAC}_{\text{Ю}}$ візьмемо за середнім значенням між розрахованими TAC_{min} та TAC_{max} , що відображатиме часткове застосування і кислій сироватки і хлоридної кислоти на етапі регулювання параметрів середовища стічних вод та складає = 388 121 грн.

Можливий річний економічний ефект (Е, грн/рік) від впровадження запропонованої технологічної схеми процесу локального процесу очищення концентрованих стічних вод, у порівнянні з двома іншими обраними схемами очищення:

$$E_1 = 357\,680 - 388\,121 = -30\,441 \text{ грн (з ультрафільтрацією)}$$

$$E_2 = 239\,670 - 388\,121 = -148\,451 \text{ грн (з реактором типу UASB)}$$

Таким чином, розрахований можливий річний економічний ефект свідчить про те, що запропонована технологічна схема локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів із застосуванням процесу іонного обміну є менш економічно ефективною у порівнянні із застосуванням анаеробного UASB-реактору та у порівнянні із застосуванням процесу ультрафільтрації. Однак така оцінка є неповною, тому що не враховує потенційний додатковий економічний ефект від вилучених цінних компонентів у процесі очищення стічних вод.

На другому етапі, згідно з методикою наведеною у Розділі 2, розраховано потенційний додатковий економічний ефект від вилучених цінних компонентів та їх наступного використання ($E_{\text{цк}}$) з метою наступного розрахунку річної вартості функціонування окремої технологічної схеми (табл. 4.7) [185].

Таким чином річна вартість функціонування окремої технологічної схеми:

$$TAC_{\text{IO}} = 388\,121 - 314\,290 = 73\,831 \text{ грн}$$

$$TAC_{\text{УФ}} = 357\,680 - 68\,450 = 289\,230 \text{ грн}$$

$$TAC_{\text{UASB}} = 239\,670 - 11\,250 = 228\,420 \text{ грн.}$$

Табл. 4.7

Потенційний додатковий економічний ефект від вилучених цінних компонентів та їх наступного використання у технологіях, що порівнюються

№ з/п	Технологія локального очищення	Цінні компоненти, що вилучаються	Середня кількість, що може бути вилучена, кг/рік	Очікуваний середній додатковий економічний ефект, грн/рік
1	Іонний обмін	Білки або їх гідролізат (α -лактальбумін / β -лактоглобулін+казеїни)	6362	286 290
		Мінеральні компоненти (кальцій + фосфати)	1050	28 000
		Сума по іонному обміну		314 290
2	Ультрафільтрація	Білково-жировий концентрат сироватки	4563	68 450
3	UASB-реактор	Біогаз	750 м ³	11 250

У свою чергу, зведений можливий річний економічний ефект ($E_{\text{зв}}$, грн/рік) від впровадження запропонованої технологічної схеми процесу локального процесу очищення концентрованих стічних вод із застосуванням процесу іонного обміну, у порівнянні з двома іншими обраними схемами очищення:

$$\text{Ультрафільтрація: } E_{\text{зв1}} = 289\,230 - 73\,831 = 215\,399 \text{ грн}$$

$$\text{UASB-реактор: } E_{\text{зв2}} = 228\,420 - 73\,831 = 154\,589 \text{ грн}$$

Отримані результати наведено у графічному вигляді на рис. 4.2.

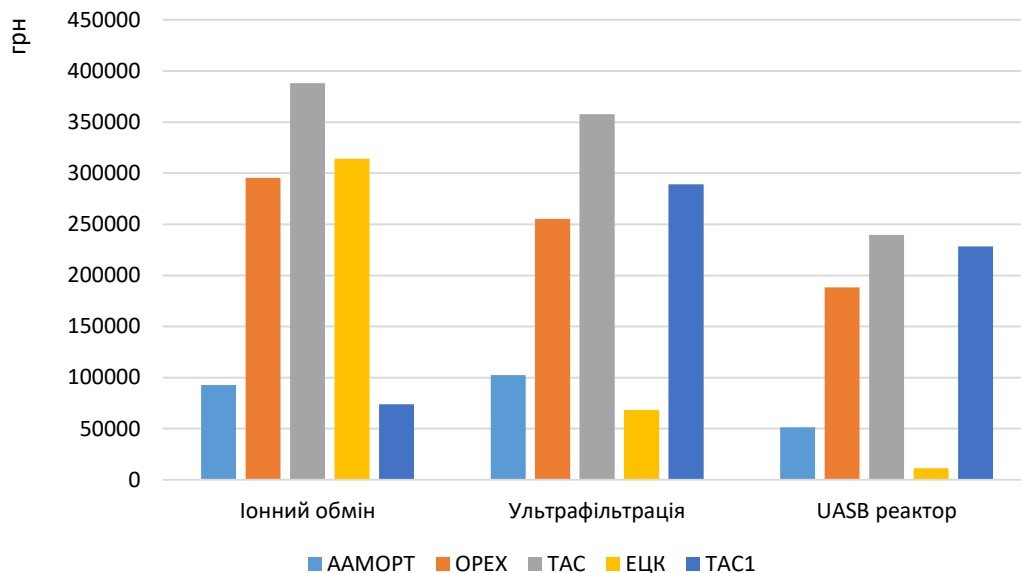


Рис. 4.2. Результати техніко-економічних розрахунків для технологій локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів

Отже, згідно з результатами техніко-економічних розрахунків (рис. 4.2) встановлено, що без врахування потенційного додаткового економічного ефекту від вилучених цінних компонентів ($E_{ЦК}$) найбільш економічною є технологічна схема із застосуванням UASB-реактору. Однак, з врахуванням $E_{ЦК}$ запропонована технологічна схема із застосуванням процесу іонного обміну забезпечує річний зведений економічний ефект у 215 тис. грн у порівнянні з технологічною схемою із застосуванням ультрафільтрації та майже у 155 тис. грн у порівнянні з технологічною схемою із застосуванням UASB-реактору.

Таким чином, отримані результати свідчать про значну техніко-економічну перевагу запропонованої технології послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, у порівнянні з технологіями із застосуванням ультрафільтрації та анаеробного реактору типу UASB. Зокрема, у порівнянні з ультрафільтрацією загальна економія складає до 215 тис. грн на рік, а у порівнянні з анаеробним реактором типу UASB до 155 тис. грн.

Висновок до розділу 4:

Результати техніко-економічних розрахунків свідчать про те, що впровадження локального циклу очищення концентрованих стічних вод молокозаводів із застосуванням запропонованої технології послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування згідно наданих рекомендацій виробництву, забезпечить значну техніко-економічну перевагу у порівнянні з технологіями із застосуванням ультрафільтрації та анаеробного реактору типу UASB. Зокрема, у порівнянні з ультрафільтрацією загальна економія складе до 215 тис. грн на рік, а у порівнянні з анаеробним реактором типу UASB до 155 тис. грн на рік.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальне науково-прикладне завдання зі зниження органічного забруднення та отримання біологічно цінних компонентів у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, шляхом інтенсифікації коагуляції органічних домішок, а також порушення агрегативної стійкості білків. Проведені дослідження дозволяють зробити наступні висновки:

1. За результатами аналізу наукових праць з очищення концентрованих стічних вод молокозаводів встановлено, що вилучення органічного забруднення, вилучення білків та порушення їх агрегативної стійкості визначаються процесами приєднання та відщеплення іонів H^+ (протонування-депротонування) та протолітичною рівновагою загалом, які тісно пов'язують усі компоненти білкової системи, зокрема безпосередньо білки, мінеральні компоненти-стабілізатори та властивості середовища. Встановлено, що застосування іонного обміну в локальних циклах очищення може забезпечити порушення агрегативної стійкості білків та їх вилучення як біологічно цінних компонентів.

2. За результатами експериментальних досліджень процесів вилучення молочно-білкового згустку в основному технологічному процесі, з метою зниження органічного забруднення та об'ємів концентрованих стічних вод молокозаводів, рекомендовано часткове повернення молочної сироватки ($pH = 4,4 - 4,6$, $Eh \leq -100$ мВ) у кількості 1-2% від об'єму молочної суміші в основний технологічний процес. Це забезпечить оптимальні умови функціонування молочнокислої мікрофлори та утворення згустку, підвищить вихід продукту на 7% та знизить органічне забруднення.

3. За результатами експериментальних досліджень процесу локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, з врахуванням раніше отриманих результатів аналізу наукових праць, встановлено, що регулювання кислотно-основних і окисно-відновних властивостей середовища та вмісту іонів-стабілізаторів із застосуванням іонного обміну забезпечує інтенсифікацію

коагуляції органічних домішок, порушення агрегативної стійкості білків та вилучення органічного забруднення.

4. За результатами експериментальних досліджень методу очищення концентрованих стічних вод із застосуванням процесу іонного обміну, рекомендовано застосовувати послідовне Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування за сильнокисло-окислювального середовища, яка забезпечує зменшення вмісту загального білка на 84,6%, $\text{BSK}_{\text{повн}}$ на 54,58%, а також вилучення 70% білків фракції α -лактальбуміну ($1,3\text{--}1,6 \text{ кг/м}^3$) та 65% білків фракції β -лактоглобулінів ($2,9\text{--}3,2 \text{ кг/м}^3$). Вилучені білки надходять з елюатами як біологічно цінні компоненти, які підлягають наступній обробці з метою утилізації як вторинної сировини для виробництва продуктів харчового призначення.

5. У результаті виконання математичного моделювання процесу локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, із застосуванням технології послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування, отримано модель нелінійної регресії з геометричною формою гіперболічного параболоїда. За результатами моделювання встановлено раціональні значення параметрів вилучення іонів кальцію та фосфатів, що можуть забезпечити підвищення ступеня очищення від білка до 8,5% та зниження значень показника ХСК досліджених стічних вод на $476 \text{ мгO}_2/\text{л}$.

6. За результатами дослідно-промислових досліджень рекомендовано застосовувати модуль глибокого фізико-хімічного доочищення, який включає сумісне застосування залізовмісного коагулянту та пероксиду водню у лужному середовищі, що забезпечує зниження органічного забруднення за ХСК до 92% для сильноконцентрованих стічних вод ($\text{ХСК}=9250\text{--}9600 \text{ мгO}_2/\text{л}$) та модуль біологічного доочищення, який забезпечує зниження органічного забруднення за показниками ХСК та BSK_5 до 97% в межах нормативних значень ($\text{ХСК}\leq 80 \text{ мгO}_2/\text{л}$, а $\text{BSK}_5\leq 15 \text{ мгO}_2/\text{л}$). Розроблено комбіновану технологічну схему очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних компонентів, що включає локальний цикл очищення та централізований цикл доочищення.

7. Результати техніко-економічного обґрунтування локального циклу очищення концентрованих стічних вод молокозаводів із застосуванням запропонованої технології послідовного Na^+ -катіонування та OH^- -аніонування згідно розроблених рекомендацій виробництву, свідчать про можливості забезпечення значної техніко-економічної переваги у порівнянні з технологіями ультрафільтрації та анаеробного реактору типу UASB. Зокрема, у порівнянні з ультрафільтрацією загальна економія складе до 215 тис. грн на рік, а у порівнянні з анаеробним реактором типу UASB до 155 тис. грн на рік.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Mansha Rafiq, S., & Insha Rafiq, S. (2019). Milk By-Products Utilization. IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.85533
- [2] Raghunath, B.V., et al. (2016). Impact of Dairy Effluent on Environment—A Review. In: Prashanthi, M., Sundaram, R. (eds) Integrated Waste Management in India. Environmental Science and Engineering. Springer, Cham.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-27228-3_22
- [3] Shete, B. S., & Shinkar, N. P. (2013). Dairy industry wastewater sources, characteristics & its effects on environment. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 3(5), 1611-1615.
<https://www.researchgate.net/publication/286182856>
- [4] Друзенко А. А., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Екологічне виробництво молочних продуктів. *Харчова промисловість*. 2014. № 16. С. 73-77.
- [5] Tsermoula, P., et al. (2021). WHEY - The waste-stream that became more valuable than the food product. *Trends in food science & technology*, 118, 230-241. doi: [10.1016/j.tifs.2021.08.025](https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.08.025)
- [6] Корчик Н. М., Беседюк В. Ю., Шугайло В. А. Очищення стічних вод готельно-ресторанних комплексів. *Вісник НУБГП. Серія «Технічні науки»*. 2022. Вип. 1(97). С. 13-20. <https://doi.org/10.31713/vt120222>
- [7] Iseppi, L., Rosa, F. and Taverna, M. (2017) Optimize the Transport Cost and Environmental Impact of Whey Collection: A Case Study in the Region Trentino A. A. (Italy). *American Journal of Operations Research*, 7, 153-173. doi: [10.4236/ajor.2017.73011](https://doi.org/10.4236/ajor.2017.73011)
- [8] Rosa, F. (2018). Waste Generated by Food Industry and Reuse in A Circular Economy Approach: The Whey Processing. *Con Dai & Vet Sci*, 2(2), 171-173. <https://doi.org/10.32474/CDVS.2018.02.000132>
- [9] Das, Monami & Raychaudhuri, Aryama & Ghosh, Sadhan. (2016). Supply Chain of Bioethanol Production from Whey: A Review. *Procedia Environmental Sciences*. 35. 833-846. 10.1016/j.proenv.2016.07.100.

[10] Bilyi, V., et al. (2021). Amino Acid Composition of Whey and Cottage Cheese Under Various Rennet Enzymes. *Scientific Horizons*, 24(9), 19-25. [https://doi.org/10.48077/scihor.24\(9\).2021.19-25](https://doi.org/10.48077/scihor.24(9).2021.19-25)

[11] Gorissen, S. H. M., et al. (2018). Protein content and amino acid composition of commercially available plant-based protein isolates. *Amino acids*, 50(12), 1685–1695. <https://doi.org/10.1007/s00726-018-2640-5>

[12] Rabaioli Rama, G., Kuhn, D., Beux, S., Jachetti M.M., Souza, C. (2019). Potential applications of dairy whey for the production of lactic acid bacteria cultures. *International Dairy Journal*. 98. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2019.06.012>

[13] Ramsuroop, J., Gutu, L., Ayinde, W. B., Basitere, M., & Manono, M. S. (2024). A Review of Biological Processes for Dairy Wastewater Treatment and the Effect of Physical Parameters Which Affect Their Efficiency. *Water*, 16(4), 537. <https://doi.org/10.3390/w16040537>

[14] Shete, Bharati. (2013). Comparative Study of Various Treatments For Dairy Industry Wastewater. *IOSR Journal of Engineering*. 3. 42-47. 10.9790/3021-03844247.:

[15] Tikariha A, Omprakash S. Study of characteristics and treatments of dairy industry waste water. *Journal of Applied & Environmental Microbiology*. 2014;2(1):16-22. DOI: 10.12691/jaem-2-1-4

[16] Britz, T. J., Van Schalkwyk, C., & Hung, Y.-T. (2004). Treatment of dairy processing wastewater. In Y.-T. Hung, K. H. Lo, & H. Wang (Eds.), *Handbook of industrial and hazardous waste treatment* (2nd ed., pp. 616–646). Marcel Dekker. DOI: 0-8493-7236-4

[17] Slavov A. K. (2017). General Characteristics and Treatment Possibilities of Dairy Wastewater - A Review. *Food technology and biotechnology*, 55(1), 14–28. <https://doi.org/10.17113/ftb.55.01.17.4520>

[18] Кононцев С. В., Саблій Л. А., Гроховська Ю. Р. Екологічна біотехнологія очищення стічних вод та культивування кормових організмів : монографія. Рівне: НУВГП, 2011. 154 с.

[19] Dogan, O. B., Meneses, Y. E., Flores, R. A., & Wang, B. (2020). Risk-based assessment and criteria specification of the microbial safety of wastewater reuse in food processing: Managing *Listeria monocytogenes* contamination in pasteurized fluid milk. *Water Research*, 171, 115466.

[20] Water Environment Federation. (2007). *Temperature*. In *Characterization and sampling of wastewater* (Chap. 17, p. 5). In *Operation of municipal wastewater treatment plants* (No. 11). New York, NY: WEF Press.

[21] Malaspina, F., Stante, L., Cellamare, C. M., & Tilche, A. (1995). Cheese whey and cheese factory wastewater treatment with a biological anaerobic–aerobic process. *Water Science and Technology*, 32(1), 59–72. <https://doi.org/10.2166/wst.1995.0459>

[22] Janczukowicz, W., Zieliński, M., & Dębowski, M. (2008). Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production. *Bioresource Technology*, 99(10), 4199–4205. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.077>

[23] Семенова О. І., Танащук Л. І., Ткаченко Т. Л. Очищення стічних вод молокопереробних підприємств. Вода і водоочисні технології. 2004. № 4.

[24] Carvalho, F., Prazeres, A. R., & Rivas, J. (2013). Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. *Science of the Total Environment*, 445–446, 385–396. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.038>

[25] Cruz-Salomón, A., et al. (2020). Treatment of Cheese Whey Wastewater Using an Expanded Granular Sludge Bed (EGSB) Bioreactor with Biomethane Production. *Processes*, 8(8), 931. <https://doi.org/10.3390/pr8080931>

[26] Parashar, A., Jin, Y., Mason, B., Chae, M., & Bressler, D. C. (2015). Incorporation of whey permeate, a dairy effluent, in ethanol fermentation to provide a zero waste solution for the dairy industry. *J.Dairy Sci.*, Volume 99(Issue 3), 1859-1867. <https://doi.org/doi.org/10.3168/jds.2015-10059>

[27] Obaideen, K., et al. (2022). The role of wastewater treatment in achieving sustainable development goals (SDGs)

[28] Fox, P. F., & McSweeney, P. L. (2017). *Chapter 1 - Cheese: An Overview* (pp. 5-21). Chemistry, Physics and Microbiology, Cheese (Fourth Edition). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-417012-4.00001-6>

[29] Seema Patel. Functional food relevance of whey protein: a review of recent findings and scopes ahead? *Journal of Functional Foods* 19 (2015), 308–319, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2015.09.040>

[30] Машкін М. І., Париш Н. М. Технологія молока і молочних продуктів: навчальне видання. Київ : Вища освіта, 2006. 351 с. [ISBN 966-8081-53-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-417012-4.00001-6).

[31] Thomas, Amitha & Thomas, Sathian. (2014). Cleaning-In-Place (CIP) System in Dairy Plant- Review. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*. 8. 41-44. doi:10.9790/2402-08634144.

[32] EFSA and ECDC (European Food Safety Authority and European Centre for Disease Prevention and Control). (2015). The European Union Summary Report on Trends and Sources of Zoonoses, Zoonotic Agents and Food-borne Outbreaks in 2013. *EFSA Journal*, 13 (1):3991, 165 pp. doi:[10.2903/j.efsa.2015.3991](https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.3991)

[33] Leong, D., Alvarez-Ordóñez, A., & Jordan, K. (2014). Monitoring occurrence and persistence of *Listeria monocytogenes* in foods and food processing environments in the Republic of Ireland. *Frontiers in microbiology*, 5, 436. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2014.00436>

[34] Usai-Satta, P., Scarpa, M., Oppia, F., & Cabras, F. (2012). Lactose malabsorption and intolerance: What should be the best clinical management? *World Journal of Gastrointestinal Pharmacology and Therapeutics*, 3(3), 29–33. <https://doi.org/10.4292/wjgpt.v3.i3.29>

[35] Sinha, S., Srivastava, A., Mehrotra, T., Singh, R. (2019). A Review on the Dairy Industry Waste Water Characteristics, Its Impact on Environment and Treatment Possibilities. *Emerging Issues in Ecology and Environmental Science*. SpringerBriefs in Environmental Science. Springer, Cham., 73-84. https://doi.org/10.1007/978-3-319-99398-0_6

[36] Yatskov, M., Korchyk, N., & Besediuk, V. (2021). Design of systems for integrated processing of dairy raw materials in the cheese industry. *Eastern-European*

[37] Автоматизоване керування природоохоронними системами очищення металовмісних стічних вод : монографія / В. Л. Филипчук, В. В. Древецький, Л. В. Филипчук, М. І. Клепач. Рівне : НУВГП, 2017. 288 с.

[38] Ciemniecki, J. A., & Newman, D. K. (2020). The Potential for Redox-Active Metabolites To Enhance or Unlock Anaerobic Survival Metabolisms in Aerobes. *Journal of bacteriology*, 202(11), e00797-19. <https://doi.org/10.1128/JB.00797-19>

[39] Bagramyan, K., Galstyan, A., & Trchounian, A.A. (2000). Redox potential is a determinant in the Escherichia coli anaerobic fermentative growth and survival: effects of impermeable oxidant. *Bioelectrochemistry*, 51 2, 151-6. [https://doi.org/10.1016/S0302-4598\(00\)00065-9](https://doi.org/10.1016/S0302-4598(00)00065-9)

[40] Яцков М.В., Корчик Н.М., Кирилюк С.В., Беседюк В.Ю. Дослідження рН та Eh в екологічних технологіях отримання молочно-сироваткових білкових концентратів. *Вісник НУВГП*. Випуск 4(72), 2015. С. 223-233. <https://ep3.nuwm.edu.ua/4814/>

[41] Diamantis, V., & Aivasidis, A. (2018). Performance of an ECSB reactor for high-rate anaerobic treatment of cheese industry wastewater: effect of pre-acidification on process efficiency and calcium precipitation. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 78(9), 1893–1900. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.406>

[42] Besediuk, V., Yatskov, M., Korchyk, N., Kucheroва, A., & Maletskyi, Z. (2024). Whey - From waste to a valuable resource. *Journal of Agriculture and Food Research*, 18, 101280-. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2024.101280>

[43] Саблій Л. А., Жукова В. С., Єпішова Л. Д. Проблеми попереднього локального очищення стічних вод виробництва олії та їх ефективне вирішення. Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. 2021. Вип. 35. С. 48-55.

[44] Zahmatkesh, S., Gholian-Jouybari, F., Klemeš, J., Bokhari, A., Hajiaghayi-Keshteli, M. (2023). Sustainable and optimized values for municipal wastewater: The removal of biological oxygen demand and chemical oxygen demand by various levels of granular activated carbon- and genetic algorithm-based simulation. *Journal of Cleaner Production*, 417, 137932. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137932>.

[45] Nayl, A. E. A., et al. (2017). Adsorption studies on the removal of COD and BOD from treated sewage using activated carbon prepared from date palm waste. *Environmental science and pollution research international*, 24(28), 22284–22293. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9878-4>.

[46] Kovo, A. S., et al. (2023). Column adsorption of biological oxygen demand, chemical oxygen demand and total organic carbon from wastewater by magnetite nanoparticles-zeolite A composite. *Heliyon*, 9(2), e13095. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13095>.

[47] Madaeni, S. & Yaghoub, M. (2006). Screening membranes for COD removal from dilute wastewater. *Desalination*, 197, 23-32. 10.1016/j.desal.2006.01.015.

[48] Mansor, E. S., Ali, E. A., Shaban, A. M. (2021). Tight ultrafiltration polyethersulfone membrane for cheese whey wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 407, 127175. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127175>.

[49] Kumari, R., Ankit, H., Basu, S. (2021). Reclamation of water from dairy wastewater using membrane bioreactor (MBR) – Membrane filtration processes. *Materials Today: Proceedings*, 47(7), 1452-1456. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.452>.

[50] Farizoglu, B. & Uzuner, S. (2011). The investigation of dairy industry wastewater treatment in a biological high performance membrane system. *Biochemical Engineering Journal*, 57, 46-54. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2011.08.007>.

[51] Alawamleh, H. S. K., et al. (2022). Wastewater Management Using Coagulation and Surface Adsorption through Different Polyferriics in the Presence of TiO₂-g-PMAA Particles. *Water*, 15, 145. 10.3390/w15010145.

[52] Al-Shammari, S. B., et al. (2015). Treatment of Dairy Wastewater Effluent Using Submerged Membrane Microfiltration System, *Journal of Environmental Science and Engineering*, A4, 107-118. doi:10.17265/2162-5298/2015.03.001.

[53] Marshall K. (2004). Therapeutic applications of whey protein. *Alternative medicine review: a journal of clinical therapeutic*, 9(2), 136–156. <https://altmedrev.com/wp-content/uploads/2019/02/v9-2-136.pdf>

[54] Khan, M., & Selamoglu, Z. (2019). Nutritional and Medical Perspectives of Whey Protein: A Historical Overview. *J Pharm Care*, 7(4), 112-117. <https://doi.org/DOI:10.18502/jpc.v7i4.2380>

[55] Kalaivani, S., & Regupathi, I. (2015). Synergistic extraction of α -Lactalbumin and β -Lactoglobulin from acid whey using aqueous biphasic system: Process evaluation and optimization. *Separation and Purification Technology*, 146, 301–310. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2015.03.057>

[56] Ковальчук, В. А. (2002). Очистка стічних вод. Рівне: ВАТ «Рівненська друкарня».

[57] Ritambhara, Zainab, Vijayaraghavalu, S., Prasad, H., & Kumar, M. (2019). Treatment and recycling of wastewater from dairy industry. In [Book title]. Springer. 10.1007/978-981-13-1468-1_4.

[58] Brazzale, P., Ashekuzzaman, S. M., & Fenton, O. (2019). Wastewater treatment in dairy processing: Innovative solutions for sustainable wastewater management.

[59] Lateef, S. A., Beneragama, N., Yamashiro, T., Iwasaki, M., & Umetsu, K. (2014). Batch anaerobic co-digestion of cow manure and waste milk in two-stage process for hydrogen and methane productions. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 37, 355–363.

[60] Prazeres, A. R., Carvalho, F., & Rivas, J. (2012). Cheese whey management: A review. *Journal of Environmental Management*, 110, 48–68. 10.1016/j.jenvman.2012.05.018

[61] Kaur, N. (2021). *Different treatment techniques of dairy wastewater. Groundwater for Sustainable Development*, 14, 100640. doi:10.1016/j.gsd.2021.100640

[62] Perle, M., Kimchie, S. and Shelef, G. (1995) Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater. *Water Research*, 29, 1549-1554. doi:10.1016/0043-1354(94)00248-6

[63] Корчик Н.М., Кутя В.М. Регулювання рН та Eh в процесах біологічного очищення стічних вод. *Вісник НУВГП*. 2008. Вип. 42. С. 298 – 305.

[64] Andreottola, G., Foladori, P., Ragazzi, M., & Villa, R. (2002). Dairy wastewater treatment in a moving bed biofilm reactor. *Water Science and Technology*, 45, 321–328.

[65] Rusten, B., Ødegaard, H., & Lundar, A. (1992). Treatment of dairy wastewater in a novel moving bed biofilm reactor. *Water Science and Technology*, 26, 703–711.

[66] Nandabalan, Yogalakshmi & Sharma, Avimanu & Mittal, Sunil. (2022). Biofiltration in wastewater treatment plants: An overview. 10.1016/B978-0-12-823946-9.00006-1.

[67] Omil, F., Garrido, J. M., Arrojo, B., & Méndez, R. (2003). Anaerobic filter reactor performance for the treatment of complex dairy wastewater at industrial scale. *Water Research*, 37, 4099–4108.

[68] Bhuyar, K.D., Suke, S.G.. & Dawande, S.D.. (2015). Treatment of milk wastewater using up-flow anaerobic packed bed reactor. *Green Sciences*, 17(2), 2015. 84-88. <https://doi.org/10.1515/pjct-2015-0034>

[69] Buntner, D., Sánchez, A., & Garrido, J. (2013). Feasibility of combined UASB and MBR system in dairy wastewater treatment at ambient temperatures. *Chemical Engineering Journal*, 230, 475–481.

[70] Borja, R., & Banks, C. J. (1995). Response of an anaerobic fluidized bed reactor treating ice-cream wastewater to organic, hydraulic, temperature and pH shocks. *Journal of Biotechnology*, 39, 251–259. 10.1016/0168-1656(95)00021-H

[71] Wendland, C., et al. (n.d.). UASB reactor followed by constructed wetland and UV radiation as an appropriate technology for municipal wastewater treatment in Mediterranean countries.

[72] Gavala, H. N., et al. (1999). Treatment of dairy wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 73, 59–63. 10.1006/jaer.1998.0391

[73] Passeggi, M., López, I., & Borzacconi, L. (2012). Modified UASB reactor for dairy industry wastewater: Performance indicators and comparison with the traditional approach. *Journal of Cleaner Production*, 26, 90–94.

[74] Gutiérrez, J. L. R., Encina, P. A. G., & Fdz-Polanco, F. (1991). Anaerobic treatment of cheese-production wastewater using a UASB reactor. *Bioresource Technology*, 37, 271–276. 10.1016/0960-8524(91)90194-O

[75] Goodwin, J. A. S., Wase, D. A. J., & Forster, C. F. (1990). Anaerobic digestion of ice-cream wastewaters using the UASB process. *Biological Wastes*, 32, 125–144. 10.1016/0269-7483(90)90077-6

[76] Rizvi, Hina & Ahmad, Nasir et al. (2013). Start-up of UASB Reactors Treating Municipal Wastewater and Effect of Temperature/Sludge Age and Hydraulic Retention Time (HRT) on its Performance. *Arabian Journal of Chemistry*. 61. 10.1016/j.arabjc.2013.12.016.

[77] Moodley, H. R., et al. (2024). Enhancing anaerobic digestion efficiency in dairy wastewater treatment: A comprehensive review of enzyme-based pre-treatment by microorganisms in South Africa. *Water Practice and Technology*, 19(5), 1948–1967. doi: <https://doi.org/10.2166/wpt.2024.095>

[78] Meegoda, J. N., Li, B., Patel, K., & Wang, L. B. (2018). A Review of the Processes, Parameters, and Optimization of Anaerobic Digestion. *International journal of environmental research and public health*, 15(10), 2224. <https://doi.org/10.3390/ijerph15102224>

[79] Birwal, P., Deshmukh, G., Priyanka, & et al. (2017). Advanced technologies for dairy effluent treatment. *Journal of Food, Nutrition and Population Health*, 1(1), Article 1.

- [80] Kadir, A. (2005). Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochemistry*. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2004.12.015>
- [81] Ye, M., & Li, Y. Y. (2023). Methanogenic treatment of dairy wastewater: A review of current obstacles and new technological perspectives. *The Science of the total environment*, 866, 161447. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161447>
- [82] Azbar, N., et al. (2009). Comparative evaluation of bio-hydrogen production from cheese whey wastewater under thermophilic and mesophilic anaerobic conditions. *International Journal of Green Energy*, 6, 192–200. [10.1080/15435070902785027](https://doi.org/10.1080/15435070902785027)
- [83] Yilmazer, G., & Yenigün, O. (1999). Two-phase anaerobic treatment of cheese whey. *Water Science and Technology*, 40, 289–295. [10.1016/S0273-1223\(99\)00397-2](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00397-2)
- [84] Саблій Л.А. Фізико-хімічне та біологічне очищення висококонцентрованих стічних вод : автореф. дис. д-ра техн. наук : 05.17.21. Київ, 2011. 40 с.
- [85] Frigon, J.-C., Breton, J., Bruneau, T., Moletta, R., & Guiot, S. R. (2009). The treatment of cheese whey wastewater by sequential anaerobic and aerobic steps in a single digester at pilot scale. *Bioresource Technology*, 100, 4156–4163. [10.1016/j.biortech.2009.03.077](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.077)
- [86] Саблій Л. А. Анаробно-аеробне очищення висококонцентрованих стічних вод. *Науково-технічні вісті*. 2011. №1. С. 1–7.
- [87] Zhao, F., Liu, S., Fang, X., & Yang, N. (2024). Application of Immobilized Microorganism Gel Beads in Black-Odor Water with High Nitrogen and Phosphorus Removal Performance. *Water*, 16(17), 2534. <https://doi.org/10.3390/w16172534>
- [88] Cuello, R. E. G., Alcázar, L. B. M., & Castellanos, H. M.. (2024). Dairy wastewater treatment employing microencapsulated *Pseudomonas aeruginosa* on low acyl gellan gum. *Revista Ambiente & Água*, 19, e2974. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2974>
- [89] Yonar, T., Sivrioğlu, Ö., & Özengin, N. (2018). Physico-Chemical Treatment of Dairy Industry Wastewaters: A Review. *InTech*. doi: 10.5772/intechopen.77110

[90] Dyrset, N., et al. (1998). Feed supplement recovered from dairy wastewater by biological and chemical pretreatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 73, 175–182.

[91] Seesuriyachan, P., Kuntiya, A., Sasaki, K., & Techapun, C. (2009). Biocoagulation of dairy wastewater by *Lactobacillus casei* TISTR 1500 for protein recovery using micro-aerobic sequencing batch reactor (micro-aerobic SBR). *Process Biochemistry*, 44, 406–411. 10.1016/j.procbio.2008.12.006

[92] Vlyssides, A. G., Tsimas, E. S., Barampouti, E. M. P., & Mai, S. T. (2012). Anaerobic digestion of cheese dairy wastewater following chemical oxidation. *Biosystems Engineering*, 113, 253–258. 10.1016/j.biosystemseng.2012.09.001

[93] Gésan-Guiziou, G. (2007). An overview of membrane applications in the dairy industry. <https://www.newfoodmagazine.com/article/1378/an-overview-of-membrane-applications-in-the-dairy-industry/>

[94] Marella C.; (2009). Whey Protein fraction using membrane separation technology. M.sc thesis, South Dakota State University, Brookings

[95] Prabhuzantye, T., Khaire, R. A., & Gogate, P. R. (2019). Enhancing the recovery of whey proteins based on application of ultrasound in ultrafiltration and spray drying. *Ultrasonics sonochemistry*, 55, 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.03.008>.

[96] Martín-Rilo, S., Coimbra, R. N., Martín-Villacorta, J., & Otero, M. (2015). Treatment of dairy industry wastewater by oxygen injection: Performance and outplay parameters from the full-scale implementation. *Journal of Cleaner Production*, 86, 15–23. 10.1016/j.jclepro.2014.08.026

[97] Саблій Л. А. Фізико-хімічне та біологічне очищення висококонцентрованих стічних вод : монографія. Рівне : НУВГП, 2013. 291 с.

[98] Гивлюд А. М. Моніторинг забруднення стічних вод молокопереробних підприємств. Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія «Хімія, технологія речовин та їх застосування». 2014. № 787. С. 301-305.

[99] Martynov, S., Kvartenko, O., Kovalchuk, V., & Orlova, A. (2020). Modern trends at natural and wastewater treatment plants reconstruction. IOP Conference

Series: Materials Science and Engineering, 907, 012083. 10.1088/1757-899X/907/1/012083.

[100] Martínez Sanz, J. M., et al. (2019). Chapter 43 - An Overview on Essential Amino Acids and Branched Chain Amino Acids (D. Bagchi, S. Nair, & C. K. B. T.-N. and E. S. P. (Second E. Sen (eds.); pp. 509–519). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813922-6.00043-6>

[101] Saxena S., Choudhary M.P. (2017). Performance evaluation of dairy wastewater treatment plant. International Research Journal of Engineering and Technology, 4 (11), 1287-1291.

[102] Корчик Н.М., Белікова С.В. Комбінована схема очищення стічних вод молокозаводів. Співпраця та вирішення проблеми відходів – 2011. С. – 87-89.

[103] K. Bell, H.A. McKenzie. (1967). The isolation and properties of bovine β -lactoglobulin C. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure, Volume 147, Issue 1, Pages 109-122. [https://doi.org/10.1016/0005-2795\(67\)90094-3](https://doi.org/10.1016/0005-2795(67)90094-3)

[104] Phil Kelly (2019). Chapter 3 - Manufacture of Whey Protein Products: Concentrates, Isolate, Whey Protein Fractions and Microparticulated. Whey Proteins, Academic Press, Pages 97-122. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812124-5.00003-5>

[105] Guimarães, Daniela & Gasparetto, Carlos. (2005). Whey proteins solubility as function of temperature and pH. LWT - Food Science and Technology. 38. 77-80. 10.1016/j.lwt.2004.03.013.

[106] Sillero, A., & Ribeiro, J. M. (1989). Isoelectric points of proteins: theoretical determination. Analytical biochemistry, 179(2), 319–325. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(89\)90136-x](https://doi.org/10.1016/0003-2697(89)90136-x)

[107] Eckweiler, H., Noyes, H. M., & Falk, K. G. (1921). THE AMPHOTERIC PROPERTIES OF SOME AMINO-ACIDS AND PEPTIDES. The Journal of general physiology, 3(3), 291–308. <https://doi.org/10.1085/jgp.3.3.291>

[108] Devi, S., Chaturvedi, M., Fatima, S., & Priya, S. (2022). Environmental factors modulating protein conformations and their role in protein aggregation diseases. Toxicology, 465, 153049. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2021.153049>

[109] V.M. Dillon (2014). NATURAL ANTI-MICROBIAL SYSTEMS | Preservative Effects During Storage. Encyclopedia of Food Microbiology (Second Edition), Academic Press, Pages 941-947. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384730-0.00238-X>

[110] Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Діяльність бактерій молочнокислих заквасок як фактор зміни кислотно-основних та окисно-відновних умов середовища. Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи : тези доп. Всеукр. наук. конф., м. Житомир, 29 квітня 2020 р. / видав.: О. О. Євенок. Житомир, 2020. С. 57-59.

[111] Giovanni Barone, et al. (2023). Influence of ionic strength and temperature on mineral and protein partitioning of skim milk. International Dairy Journal, Volume 147, 105764. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2023.105764>

[112] Kent J., et al. (2009). Why calcium in breastmilk is independent of maternal dietary calcium and vitamin D. Breastfeeding review: professional publication of the Nursing Mothers' Association of Australia. 17. 5-11.

[113] Корчик Н. М. Буферная емкость детских продуктов и способы их регулирования : дис. канд. техн. наук : 05.18.04. Ленинград, 1982. 141 с.

[114] Marwaha, S. & Kennedy, J. (2007). Whey-pollution problem and potential utilization. *International Journal of Food Science & Technology*, 23, 323-336. 10.1111/j.1365-2621.1988.tb00586.x.

[115] Buchanan, D., Martindale, W., Romeih, E., Hebishy, E. (2023). Recent advances in whey processing and valorisation: Technological and environmental perspectives. *Int J Dairy Technol*, 76, 291-312. <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12935>.

[116] Soumati, B., et al. (2023). Whey Valorization – Innovative Strategies for Sustainable Development and Value-Added Product Creation. *Journal of Ecological Engineering*, 24(10), 86-104. <https://doi.org/10.12911/22998993/169505>

[117] Stasinakis, A., Charalambous, P., Vyrides, I. (2022). Dairy wastewater management in EU: Produced amounts, existing legislation, applied treatment

processes and future challenges. *Journal of Environmental Management*, 303, 114152. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114152>.

[118] American Dairy Products Institute. (2016). WPC standard. American Dairy Products Institute. https://www.adpi.org/Portals/0/Standards/WPCStandard_book.pdf

[119] Morr, C. V., & Ha, E. Y. W. (1993). Whey protein concentrates and isolates: Processing and functional properties. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 33, 431–476.

[120] Kelly, P. M. (2011). Membrane-based fractionation – Milk protein products. In J. W. Fuquay, P. F. Fox, & P. L. H. McSweeney (Eds.), *Encyclopedia of dairy sciences* (2nd ed., Vol. 3, pp. 864–872). Academic Press.

[121] Mehra, R. & Kelly, P. M. (2004). Whey protein fractionation using cascade membrane filtration. In *Proceedings of IDF World Dairy Summit 2003 symposium ‘Advances in fractionation and separation: Processes for novel dairy applications’* (pp. 40–44). Bulletin of the International Dairy Federation No. 389.

[122] Dzyazko, Y., et al. (2019). Composite inorganic anion exchange membrane for electrodialytic desalination of milky whey. *Materials Today: Proceedings*, 6(Part 2), 250–259. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.102>.

[123] Bonnaillie, L. M., & Tomasula, P. M. (2008). Whey protein fractionation. In C. I. Onwulata & P. J. Huth (Eds.), *Whey processing, functionality and health benefits*. Wiley-Blackwell.

[124] Vecino, X., & Reig, M. (2022). Wastewater Treatment by Adsorption and/or Ion-Exchange Processes for Resource Recovery. *Water*, 14(6), 911. <https://doi.org/10.3390/w14060911>

[125] Рогов В. М., Филипчук В. Л., Корчик Н. М. Очищення відпрацьованих електролітів з метою їх знешкодження та утилізації цінних компонентів. Ресурсозберігаюча технологія гальванопокриттів : тези доп. респ. науково-техн. семінар, м. Кишинів, 1986. / Кишинів, 1986. С. 78-81.

[126] Запольський А. К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод : підруч. Київ : Вища школа, 2005. 671 с.

- [127] Висоцький С. П. Мембранна та іонітна технології водопідготовки в енергетиці : підруч. Київ : Техніка, 1989. 176 с.
- [128] Bylund, G. (2015). Dairy processing handbook. Tetra Pak Processing Systems AB.
- [129] Houldsworth, D. (2007). Demineralization of whey by means of ion exchange and electrodialysis. *International Journal of Dairy Technology*. 33. 45 - 51. 10.1111/j.1471-0307.1980.tb01470.x.
- [130] Greiter, M., et al. (2002). Desalination of whey by electrodialysis and ion exchange resins: Analysis of both processes with regard to sustainability by calculating their cumulative energy demand. *Journal of Membrane Science*, 210, 91–100.
- [131] Patent of China CN2009101591949A.
- [132] Chen, G. Q., et al. (2023). Separation technologies for whey protein fractionation. *Food Engineering Reviews*, 15, 438–465. <https://doi.org/10.1007/s12393-022-09330-2>
- [133] Krázel Adamíková, J., Antošová, M., Kurák, T., & Polakovič, M. (2025). Protein Adsorption on a Multimodal Cation Exchanger: Effect of pH, Salt Type and Concentration, and Elution Conditions. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 30(16), 3389. <https://doi.org/10.3390/molecules30163389>
- [134] H. Deeth, N. Bansal. (2019). Chapter 1 - Whey Proteins: An Overview. *Whey Proteins*, Academic Press. P. 1-50. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812124-5.00001-1>
- [135] Gerberding, S. J., & Byers, C. H. (1998). Preparative ion-exchange chromatography of proteins from dairy whey. *Journal of Chromatography A*, 808, 141–151.
- [136] Santos, M. J., Teixeira, J. A., & Rodrigues, L. R. (2011). Fractionation and recovery of whey proteins by hydrophobic interaction chromatography. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 879, 475–479.

[137] Stojadinovic, M., et al. (2012). One-step method for isolation and purification of native beta-lactoglobulin from bovine whey. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92, 1432–1440.

[138] El-Sayed, M. M. H., & Chase, H. A. (2010). Purification of the two major proteins from whey concentrate using a cation-exchange selective adsorption process. *Biotechnology Progress*, 26, 192–199.

[139] Nakano, T., & Ozimek, L. (2000). Purification of glycomacropeptide from dialyzed and non-dialyzed sweet whey by anion-exchange chromatography at different pH values. *Biotechnology Letters*, 22, 1081–1086.

[140] Yun, J., et al. (2016). Comparison of the chromatography performance for the separation of proteins from bovine whey using different ion-exchange cryogels. *New Biotechnology*, 33(Supplement), S115–S116.

[141] Heebøll-Nielsen, A., Justesen, S. F. L., & Thomas, O. R. T. (2004). Fractionation of whey proteins with high-capacity superparamagnetic ion-exchangers. *Journal of Biotechnology*, 113(1–3), 247–262.
<https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2004.06.008>.

[142] Maharjan, P., et al. (2016). Studies on the application of temperature-responsive ion exchange polymers with whey proteins. *Journal of Chromatography A*.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2016.02.020>

[143] Ye, X. Y., Yoshida, S., & Ng, T. B. (2000). Isolation of lactoperoxidase, lactoferrin, alpha-lactalbumin, beta-lactoglobulin B and beta-lactoglobulin A from bovine rennet whey using ion exchange chromatography. *International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 32, 1143–1150.

[144] Nirali Kansara et al. (2016). Wastewater treatment by ion exchange method: a review of past and recent researches. *Environmental science. ESAIJ*, 12(4), 2016.

[145] Gregory, John & Dhond, R.V. (1972). Wastewater treatment by ion exchange. *Water Research*. 6. 681-694. 10.1016/0043-1354(72)90183-2

[146] Takacs, I. (1990). Verminrnder Meettaliner vonsanerlichen. *Publikationen der Technischen Universität Meavy Ind.*, 14, 243–263.

[147] Kato, S., & Kansha, Y. (2024). Comprehensive review of industrial wastewater treatment techniques. *Environmental science and pollution research international*, 31(39), 51064–51097. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34584-0>.

[148] Яцков М. В., Корчик Н. М., Белікова С. В. Фізико-хімічні особливості процесу йонного обміну в комбінованих системах очищення стічних вод гальванічного виробництва. Вісник НУВГП. 2013. Вип. 3 (63). С. 101-107.

[149] Bolto B., Pawlowski L. (1985). Ion exchange for the recycling of wastewater constituents. *Environmental Protection Engineering*, Vol. 11, #1, 5-28.

[150] ДСТУ 4420:2005 Молочна промисловість. Виробництво сиру. Терміни та визначення понять. Чинний від 01-07-2006. Вид. офіц. Київ : УкрНДНЦ, 2006.

[151] ДСТУ 4395:2005 Сири м'які. Загальні технічні умови. Зі Зміною № 1. Чинний від 01-07-2006. Вид. офіц. Київ : УкрНДНЦ, 2006.

[152] ДСТУ 7380:2013 Молоко та молочні продукти. Методи визначення наявності пероксидази й фосфатази (лужної та кислої). Чинний від 01-03-2014. Вид. офіц. Київ : УкрНДНЦ, 2014.

[153] ДСТУ 3662:2018 Молоко-сировина коров'яче. Технічні умови. Чинний від 01-01-2019. Вид. офіц. Київ : УкрНДНЦ, 2019.

[154] ГОСТ 450-77 Кальций хлористый технический. Технические условия (Кальцій хлористий технічний. Технічні умови).

[155] <https://www.ekokom.com/services/ferment>

[156] <https://www.ekokom.com/services/syry-ta-syrni-produkty>

[157] Chopra, A., et al. (2020). High-Resolution Mass Spectrometer-Based Ultra-Deep Profile of Milk Whey Proteome in Indian Zebu (*Sahiwal*) Cattle. *Frontiers in nutrition*, 7, 150. <https://doi.org/10.3389/fnut.2020.00150>

[158] Bourikas, K., Kordulis, C., & Lycourghiotis, A. (2005). Differential potentiometric titration: development of a methodology for determining the point of zero charge of metal (hydr)oxides by one titration curve. *Environmental science & technology*, 39(11), 4100–4108. <https://doi.org/10.1021/es048139n>

[159] ГОСТ 20255.2-89 Иониты. Методы определения динамической обменной емкости (Іоніти. Метода визначення динамічної обмінної ємності).

[160] Demott, B. J. (1968). Ionic calcium in milk and whey. *Journal of Dairy Science*, 51(7), 1008–1012.

[161] Zagorodni, A.. (2007). Ion Exchange Materials: Properties and Applications. Ion Exchange Materials: Properties and Applications. 10.1016/B978-0-08-044552-6.X5000-X.

[162] ДСТУ ISO 12081:2004 Молоко. Визначення вмісту кальцію титрим. методом. Чинний від 01-04-2006. Вид. офіц. Київ : УкрНДНЦ, 2006.

[163] МВВ 081/12-0005-01 Поверхневі та очищені стічні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації розчинених ортофосфатів фотометричним методом

[164] ГОСТ 25179-90 Молоко. Методы определения белка (Молоко. Методи визначення білка).

[165] Про затвердження Інструкції з оцінки якості молока корів, овець та кіз у племінному тваринництві : Наказ Мінагрополітики України від 14.07.2008 № 421. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0715-08/sp:dark#Text>

[166] Barwal A, Chaudhary R (2016) Feasibility Study of Conventional Coagulants and Fenton Reagent for High Chemical Oxygen Demand Wastewater. *Int J Water Wastewater Treat* 2(2): doi <http://dx.doi.org/10.16966/2381-5299.118>

[167] КНД 211.1.4.024-95. Методика визначення біохімічного споживання кисню після n днів (БСК) в природних і стічних водах

[168] Орлова А. М., Мартинов С. Ю. Водопідготовка систем теплопостачання : метод. вказівки до практ. занять для здобувачів спец. 192 «Будівництво та цивільна інженерія». Рівне : НУВГП, 2022. 30 с.

[169] Thurlkill, R. L., Grimsley, G. R., Scholtz, J. M., & Pace, C. N. (2006). pK values of the ionizable groups of proteins. *Protein science : a publication of the Protein Society*, 15(5), 1214–1218. <https://doi.org/10.1110/ps.051840806>

[170] Fossat, M. J., Posey, A. E., & Pappu, R. V. (2021). Quantifying charge state heterogeneity for proteins with multiple ionizable residues. *Biophysical journal*, 120(24), 5438–5453. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2021.11.2886>

- [171] Сагайдак І. С. Локалізація та знешкодження стічних вод, забруднених сполуками хрому, кадмію та цинку : дис. канд. техн. наук: 21.06.01. Київ, 2000. 156 с.
- [172] Гринь Г. І., Козуб П. А., Семенов Є. А. Вивчення процесу осадження сполук марганцю і нікелю з водних розчинів. Вісник Нац. техн. ун-ту «Харківський політехнічний інститут». 2004. №14. С. 11-14.
- [173] Metcalf & Eddy, Inc. (1991). Wastewater engineering : treatment, disposal, and reuse. New York :McGraw-Hill.
- [174] Ayoub, M. (2022). Fenton process for the treatment of wastewater effluent from the edible oil industry. *Water Science and Technology*, 86(6), 1388–1401. doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2022.283>
- [175] Das, P. P., Dhara, S., Samanta, N. S., & Purkait, M. K. (2024). Bioremediation of emerging contaminants in water. In Volume 1 (pp. 93–109). DOI:10.1021/bk-2024-1475.ch005
- [176] APHA (2017). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (23rd ed.). Washington DC: American Public Health Association.
- [177] Вільям Г. Грін. Економетричний аналіз : підруч. Київ : Основи, 2005. 1197 с.
- [178] Draper, N. R., & Smith, H. (1998). Applied regression analysis (3rd ed.). Wiley.
- [179] Epstein, I. R., & Showalter, K. (1996). Nonlinear chemical dynamics: Oscillations, patterns, and chaos. *Journal of Physical Chemistry*, 100(31), 13132–13147.
- [180] McKinney, W. (2018). Python for data analysis. O'Reilly Media.
- [181] Areosa, I., et al. (2024). A Data-Driven Methodology for Assessing Reuse Potential in Existing Wastewater Treatment Plants. *Water*, 16(17), 2474. <https://doi.org/10.3390/w16172474>
- [182] <https://www.linkedin.com/pulse/understanding-capex-opex-water-wastewater-treatment-khaled-cmrp--mi5yf/>

[183] Національне положення бухгалтерського обліку «Основні засоби» : Наказ Міністерства фінансів України від 27.04.2000 № 92. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0288-00#Text>

[184] Податковий кодекс України : Закон України від 02.12.2010 № 2755-VI [Електронний ресурс]. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2755-17#Text>.

[185] Urrea Vivas, M. A., et al. (2023). Technical–Economic Evaluation of Water Reuse at the WWTP El Salitre (Bogotá, Colombia): Example of Circular Economy. *Water*, 15(19), 3374. <https://doi.org/10.3390/w15193374>

[186] Bylund, G. (2003). Dairy processing handbook. 2nd, rev. ed. Lund: Tetra Pak.

[187] Demirel, Burak & Yenigün, Orhan & Onay, Turgut. (2005). Anaerobic treatment of dairy wastewaters: A review. *Process Biochemistry*. 40. 10.1016/j.procbio.2004.12.015.

[188] Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю., Малецький З. В. Іонний обмін в процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних відходів. *Вісник НУБГП. Серія «Технічні науки»*. 2025. Вип. 1(109). С. 238-252.

[189] Спосіб добування білкового концентрату з молочної сировини : пат. UA 123060 U Україна : A23C 19/06. № u 2017 07900 ; заявл. 28.07.2017 ; опубл. 12.02.2018, Бюл. № 3. 3 с.

[190] Mohammad-Beigi, H., et al. (2023). Association of caseins with β -lactoglobulin influenced by temperature and calcium ions: A multi-parameter analysis. *Food Hydrocolloids*, 137, Article 108373. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108373>

[191] Білик О., Дроник Г., Сливка Н., Гутий Б. Розрахунок рецептур та розробка технологічної схеми виробництва альбумінового сиру «Урда» для промислових підприємств. *Scientific Messenger of LNU of Veterinary Medicine and Biotechnologies*. 2017. Вип. 19. С. 65-71. DOI: 10.15421/nvlvet7513

[192] Code of Federal Regulations. URL: <https://www.ecfr.gov/current/title-21/chapter-I/subchapter-B/part-173/subpart-A/section-173.25>

[193] Food Contact Substance (FCS) No. 157 Invitrogen corporation. URL: https://www.hfpappexternal.fda.gov/scripts/fdcc/index.cfm?id=157&order=DESC&search=cellulose+&set=FCN&sort=FCN_No&startrow=1&type=basic&utm

[194] Octyl Sepharose 4 Fast Flow. URL: <https://www.cytivalifesciences.com/en/us/shop/chromatography/resins/hydrophobic-interaction/octyl-sepharose-4-fast-flow-p-05524>

[195] Code of Federal Regulations. URL: <https://www.ecfr.gov/current/title-21/chapter-I/subchapter-B/part-173/subpart-A/section-173.25>

[196] Food Contact Substance (FCS) No. 157 Invitrogen corporation. URL: https://www.hfpappexternal.fda.gov/scripts/fdcc/index.cfm?id=157&order=DESC&search=cellulose+&set=FCN&sort=FCN_No&startrow=1&type=basic&utm

[197] Q Sepharose Fast Flow ion exchange resin. URL: <https://www.cytivalifesciences.com/en/us/shop/chromatography/resins/ion-exchange/q-sepharose-fast-flow-p-04285>

[198] Rojas Edwin, et al. (2004). Size-exclusion chromatography applied to the purification of whey proteins from the polymeric and saline phases of aqueous two-phase systems. *Process Biochemistry*. 39. 1751-1759. 10.1016/j.procbio.2003.07.002.

[199] Poliakov, V.L. & Serhii, Martynov. (2023). Technological modeling of physicochemical removal of iron from deep groundwater. *Heliyon*. 9. e20202. 10.1016/j.heliyon.2023.e20202.

[200] Квартенко О., Присяжнюк І. Моделювання процесу біологічного знезалізнення підземних вод в контактному завантаженні біореакторів. *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки*. 2022. Вип. 41. С. 19–30. <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2022.41.19-30>

[201] Hrytsiuk, P., & Havryliuk, M. (2024). Modeling of the nonlinear impact of climatic factors on wheat yield using machine learning techniques. In *Information and Communication Technologies in Education, Research, and Industrial Applications* (pp. 20–35).

[202] Про затвердження Правил охорони поверхневих вод від забруднення зворотними водами : Постанова від 25.03.1999 № 465. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/465-99-%D0%BF#Text>

[203] Yarıcıoğlu, P., & Yeşilnacar, M. İ. (2021). Investigation of energy costs for sludge management: a case study from dairy industry. *Environmental Research and Technology*, 4(3), 277-283. <https://doi.org/10.35208/ert.862116>

[204] Hernández Regalado, R. E., Häner, J., Brüggling, E., & Tränckner, J. (2022). Techno-Economic Assessment of Solid–Liquid Biogas Treatment Plants for the Agro-Industrial Sector. *Energies*, 15(12), 4413. <https://doi.org/10.3390/en15124413>

[205] Lazic A, Baresel C, de Kerchove A, Dahlgren L (2017) Holistic Wastewater Reuse Solutions – Evaluation of Treatment Efficiency, Environmental Impacts and Costs. *Int J Water Wastewater Treat* 3(1): doi <http://dx.doi.org/10.16966/2381-5299.135>

[206] Kehrein, P., et al. (2021). A techno-economic analysis of membrane-based advanced treatment processes for the reuse of municipal wastewater. *Water Reuse*, 11(4), 705–725. doi: <https://doi.org/10.2166/wrd.2021.016>

[207] Jiménez-Benítez, A., et al. (2024). Environmental and economic assessment of urban wastewater reclamation from ultrafiltration membrane-based tertiary treatment: Effect of seasonal dynamic. *The Science of the total environment*, 956, 177273. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.177273>

[208] Bai, H., et al. (2020). Technical and Economic Evaluation of WWTP Renovation Based on Applying Ultrafiltration Membrane. *Membranes*, 10(8), 180. <https://doi.org/10.3390/membranes10080180>

[209] Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Дослідження рН, Eh і буферної ємності молочної сировини у виробництві дитячих молочних продуктів. *Вісник НУВГП*. 2016. Вип. 4(76). С. 277-285.

[210] Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Молочна сироватка як сировина у виробництві продукції фізіологічно-функціонального призначення в системах готельно-ресторанного господарства. *Вісник НУВГП. Серія «Технічні науки»*. 2022. № 4. С. 80-90. <https://doi.org/10.31713/vt420226>

Додаток А. Зміни протолітичної рівноваги в білковій системі молочної сироватки за змін вмісту іонів кальцію та фосфатів

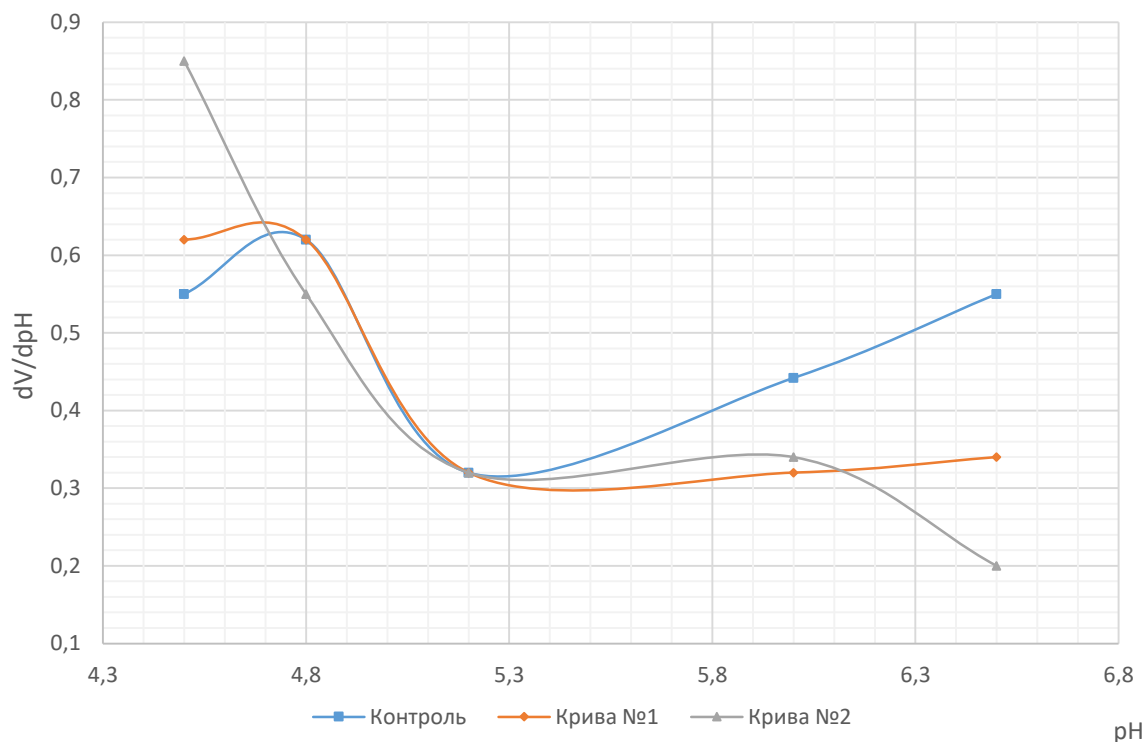


Рис. А.1. Криві потенціометричного титрування другого порядку сироватки після ультрацентрифугування (за додавання Ca^{+2}): крива №1 - за додавання Ca^{+2} 0,05 г/100 мл; крива №2 - за додавання Ca^{+2} 0,12 г/100 мл

Встановлено, що α -Лактальбумін сироватки є чутливим до високих концентрацій іонів кальцію (Ca^{+2}). Зокрема, додавання кальцію у кількості 0,12 Ca^{+2} г/100 мл призводить до підвищення протолітичної дії в діапазоні $\text{pH}=4,7-4,8$ на 20%. Рекомендується для порушення агрегативної стійкості α -лактальбуміну в процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів попередньо вилучати іони кальцію.

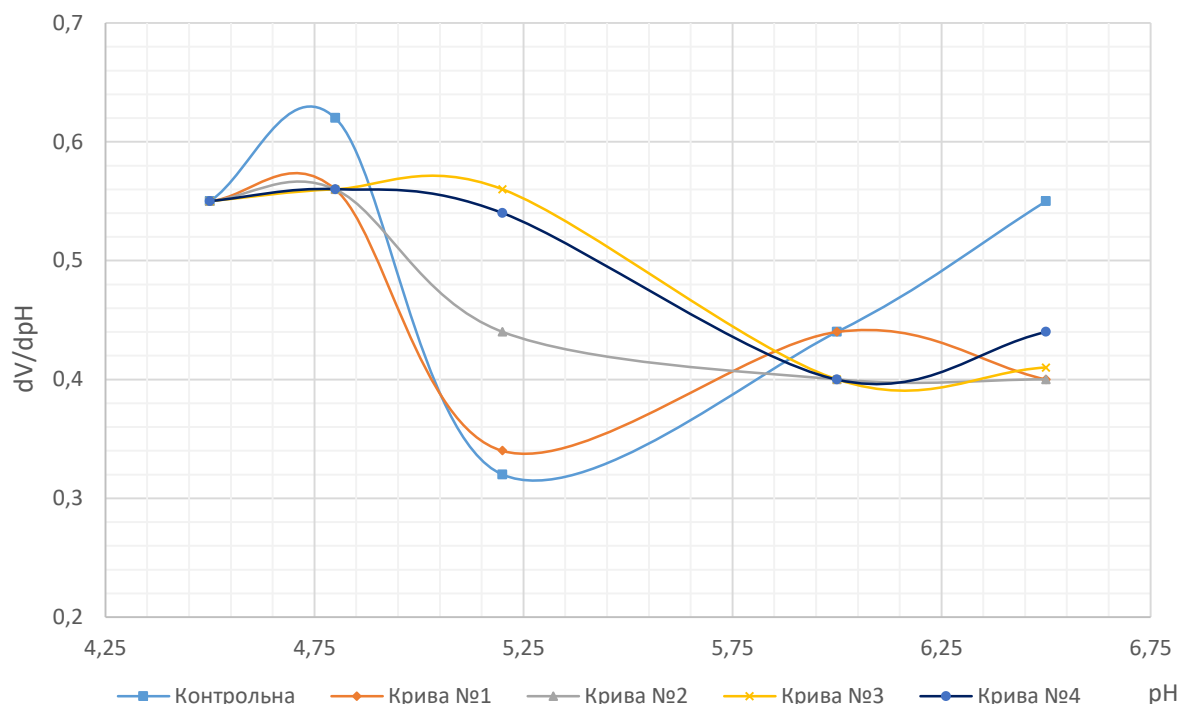


Рис. А.2. Криві потенціометричного титрування другого порядку сироватки після ультрацентрифугування (за додавання PO_4^{3-}): крива №1 - за додавання PO_4^{3-} 0,05 г/100 мл; крива №2 - за додавання PO_4^{3-} 0,15 г/100 мл; крива №3 - за додавання PO_4^{3-} 0,2 г/100 мл; крива №4 - за додавання PO_4^{3-} 0,25 г/100 мл

Встановлено, що β -лактоглобуліни сироватки є чутливими до високих концентрацій іонів фосфатів (PO_4^{3-}). Зокрема, додавання фосфатів у кількості 0,2 PO_4^{3-} г/100 мл призводить до підвищення протолітичної дії в діапазоні $\text{pH}=5,1-5,3$ на 75%. Рекомендується для порушення агрегативної стійкості β -лактоглобулінів у процесах очищення концентрованих стічних вод попередньо вилучати іони фосфатів.

**Додаток Б. Результати експериментальних досліджень за
технологіями іонного обміну**

Таблиця Б.1

Результати вилучення іонів Ca^{2+} та зміни вмісту загального білка у процесі
 Na^+ -катіонування

№ 3/п	Середовище	$c_0 (\text{Ca}^{2+})$, мг/л	$c (\text{Ca}^{2+})$, мг/л	$\Delta c (\text{Ca}^{2+})$, %	B_0 , %	B , %	ΔB , %
$\Sigma 1$	Вхідна сироватка (кисло-окислювальне)	982	102,8	89,53	2,035	1,336	34,34
$\Sigma 2$	Сильнокисло-окислювальне	902	5	99,45	1,769	0,620	64,95
$\Sigma 3$	Слабкокисло-окислювальне	822	0	100	1,769	0,627	64,56
$\Sigma 4$	Лужно-відновлювальне	681,4	350,7	48,53	1,747	1,689	3,3

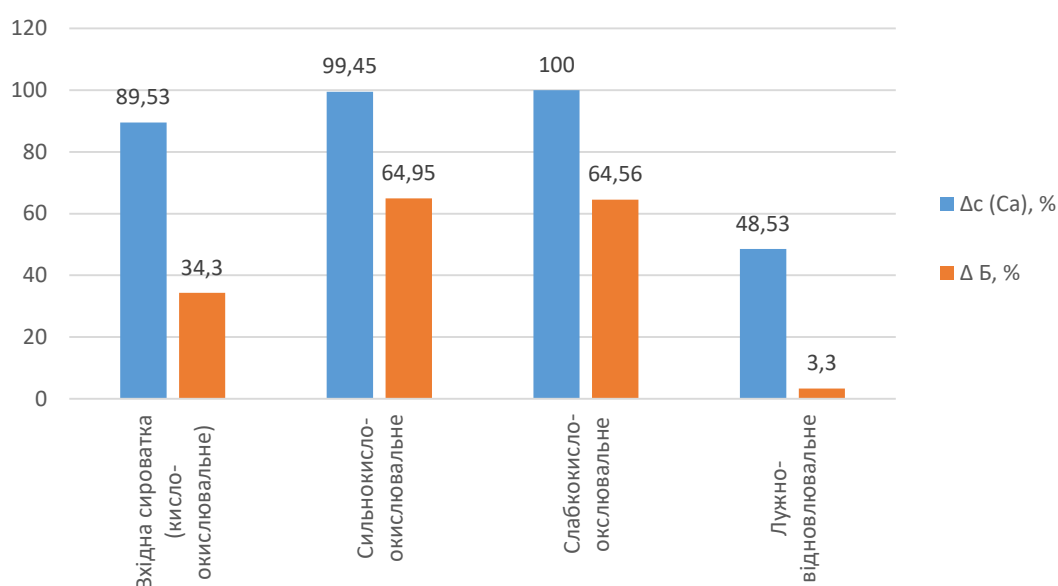


Рис. Б.1. Результати вилучення іонів Ca^{2+} та зміни вмісту загального білка
у процесі Na^+ -катіонування

Таблиця Б.2

Результати вилучення іонів фосфатів та зміни вмісту загального білка у процесі
 OH^- -аніонування

№ 3/п	Середовище	$c_0 (\text{PO}_4^{3-})$, мг/л	$c (\text{PO}_4^{3-})$, мг/л	$\Delta c (\text{PO}_4^{3-})$, %	B_0 , %	B , %	ΔB , %
$\Sigma 1$	Вхідна сироватка (кисло-окислювальне)	2706	1835	32,19	2,102	1,752	16,65
$\Sigma 2$	Сильнокисло-окислювальне	2030	1141	43,8	1,584	1,489	6
$\Sigma 3$	Слабкокисло-окислювальне	1809	356	80,32	2,063	1,951	5,43
$\Sigma 4$	Лужно-відновлювальне	2480	2352	5,16	1,914	1,876	2

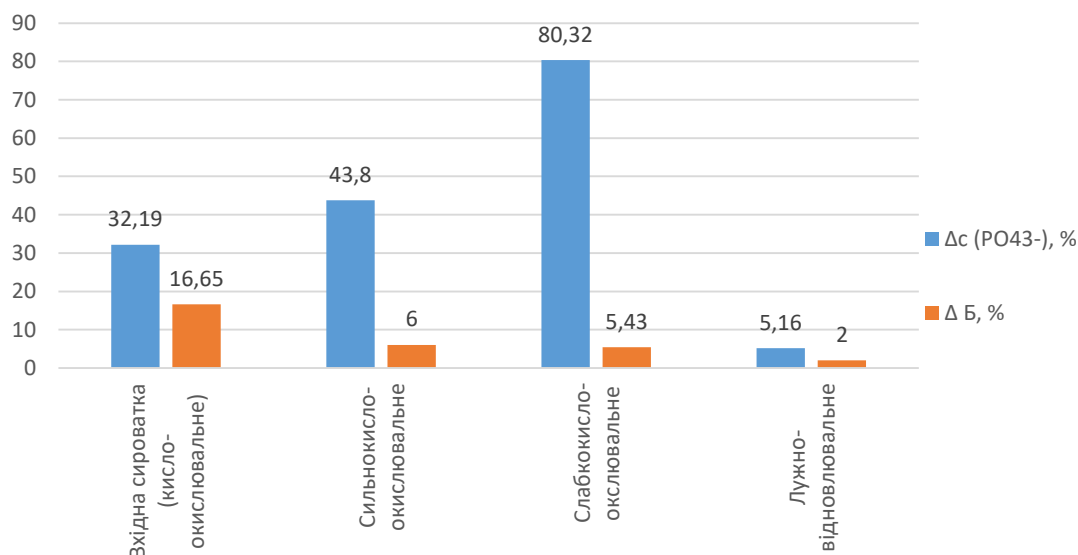


Рис. Б.2. Результати вилучення іонів фосфатів та зміни вмісту загального білка у процесі OH⁻-аніонування

Таблица Б.3

Результати вилучення іонів фосфатів та кальцію та зміни вмісту загального білка у процесі послідовного OH⁻-аніонування та Na⁺-катіонування

№ 3/п	rH ₂ , V	c ₀ (PO ₄ ³⁻), мг/л	c (PO ₄ ³⁻), мг/л	Δс (PO ₄ ³⁻), %	c ₀ (Ca ⁺²), мг/л	c (Ca ⁺²), мг/л	Δс (Ca ⁺²), %	Б ₀ , %	Б, %	Δ Б, %
Σ1	23,77	2422	642,67	73,47	901,80	144,29	84	2,212	0,400	81,92
Σ2	21,93	2479	779,33	68,57	841,68	494,32	41,27	2,101	0,861	59,02
Σ3	23,43	1447	898,67	37,9	841,68	397,46	52,78	2,101	1,768	15,85
Σ4	22,23	2495	406	83,73	420,84	169	59,85	2,212	0,926	58,14

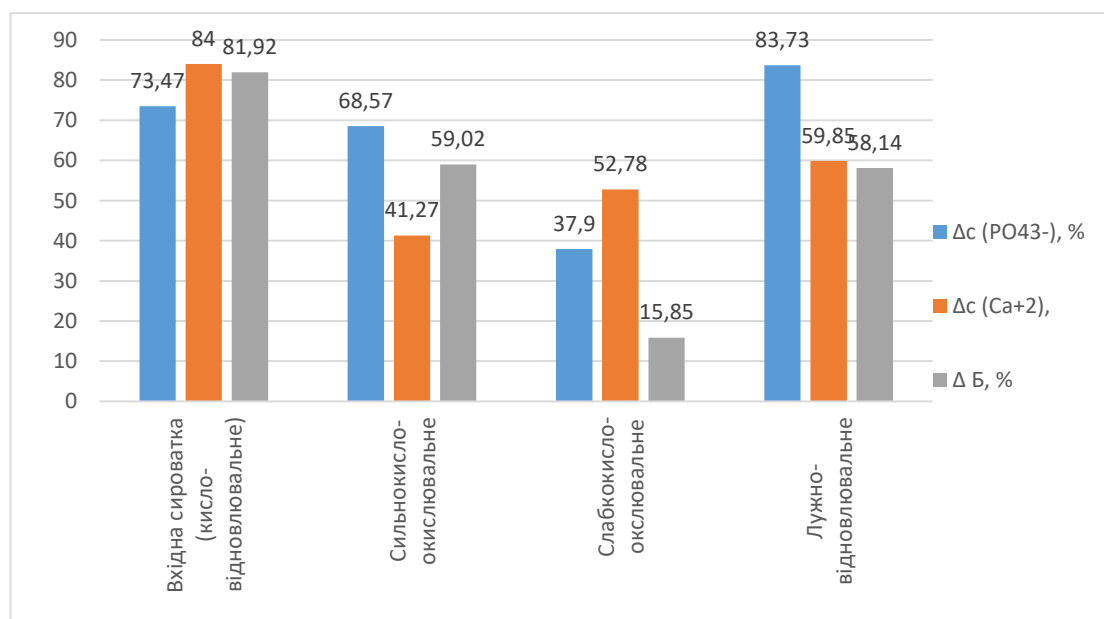


Рис. Б.3. Результати вилучення іонів фосфатів та кальцію та зміни вмісту загального білка у процесі послідовного OH⁻-аніонування та Na⁺-катіонування

**Додаток В. Дані для розробки математичної моделі процесу
локального очищення концентрованих стічних вод**

Таблиця В.1

Результати обробки сироватки катіонітом та аніонітом послідовно у динаміці

№ З/п	Середовище	C(PO ₄ ³⁻), мг/л	ΔC(PO ₄ ³⁻), %	C(Ca ²⁺), мг/л	ΔC(Ca ²⁺), %	pH	Eh, mV	rH ₂ , V	Б, %	Δ Б, %
1.1	Вхідна сироватка (кисло- окислювальне)	1956	15,62	124,25	85,58	7,5	+114	18,93	1,787	22,30
1.2		1950	15,88	122,5	85,78	7,5	+114	18,93	1,785	22,39
1.3		1962	15,36	126	85,38	7,4	+118	18,87	1,793	22,04
1.4		1952	15,79	122,05	85,84	7,6	+110	18,99	1,790	22,17
1.5		1960	15,44	126,45	85,33	7,6	+111	19,03	1,788	22,26
1.6		1951	15,83	123,25	85,70	7,4	+117	18,83	1,786	22,35
1.7		1961	15,40	125,25	85,47	7,5	+113	18,9	1,785	22,39
1.8		1953	15,75	121,25	85,93	7,6	+112	19,06	1,781	22,57
1.9		1959	15,49	127,25	85,23	7,4	+114	18,73	1,789	22,22
1.10		2250	2,93	144,29	83,26	7,3	+116	18,6	1,699	26,13
1.11		2257	2,63	147,5	82,88	7,3	+116	18,60	1,705	25,87
1.12		2254	2,76	146,75	82,97	7,3	+115	18,57	1,708	25,74
1.13		2246	3,11	144,99	83,17	7,2	+122	18,61	1,701	26,04
1.14		2243	3,24	141,08	83,63	7,3	+117	18,63	1,693	26,39
1.15		2252	2,85	145,39	83,13	7,4	+111	18,63	1,702	26,00
1.16		2250	2,93	143,1	83,39	7,4	+110	18,59	1,696	26,26
1.17		2248	3,02	143,59	83,34	7,3	+115	18,57	1,697	26,22
1.18		2249	2,98	141,83	83,54	7,2	+119	18,50	1,690	26,52
1.19		2278	1,73	140,28	83,72	6,9	+132	18,35	1,787	22,30
1.20		2280	1,64	138,18	83,96	7,1	+128	18,61	1,784	22,43
1.21		2283	1,51	139,68	83,79	7,0	+128	18,41	1,785	22,39
1.22		2274	1,90	141,68	83,56	6,8	+134	18,22	1,790	22,17
1.23		2279	1,68	140,2	83,73	6,9	+133	18,39	1,787	22,30
1.24		2276	1,81	140,34	83,71	6,9	+134	18,42	1,789	22,22
1.25		2276	1,81	142,4	83,47	6,8	+135	18,26	1,791	22,13
1.26		2282	1,55	138,88	83,88	7,0	+127	18,38	1,783	22,48
1.27		2273	1,94	140,88	83,65	6,9	+132	18,35	1,787	22,30
Сер		2161	6,77	136,27	84,19	7,2	+120	18,6	1,752	23,83
Вхід		2318	-	861,72	-	5,9	+78	14,49	2,3	-
2.1	Сильнокисло- окислювальне	19	99,14	40,08	94,74	13,1	-125	21,89	0,310	85,40
2.2		22,3	98,99	38,4	94,96	12,9	-123	21,56	0,310	85,40
2.3		17,5	99,21	39,7	94,79	13	-125	21,69	0,306	85,59
2.4		18	99,19	37,9	95,02	13	-125	21,69	0,305	85,63
2.5		16,9	99,24	40,2	94,72	13,1	-125	21,89	0,309	85,45
2.6		20,1	99,09	41,75	94,52	12,9	-124	21,52	0,314	85,21
2.7		20,5	99,07	39,9	94,76	13	-124	21,72	0,311	85,35
2.8		15,7	99,29	40,5	94,68	13,1	-125	21,89	0,310	85,40
2.9		21,1	99,05	42,28	94,45	13,1	-125	21,89	0,315	85,16
2.10		12,8	99,42	36,07	95,26	13	-120	21,86	0,327	84,60
2.11		13,5	99,39	34,62	95,45	12,9	-118	21,73	0,327	84,60
2.12		20,1	99,09	35,77	95,30	13	-121	21,83	0,328	84,55
2.13		12,5	99,44	39,1	94,87	13,1	-122	21,99	0,329	84,50
2.14		12,0	99,46	37,34	95,10	13,1	-123	21,96	0,328	84,55
2.15		10,5	99,53	36,2	95,25	13	-119	21,90	0,326	84,64
2.16		8,8	99,60	36,39	95,22	12,9	-119	21,70	0,326	84,64
2.17		11,5	99,48	35,96	95,28	12,9	-118	21,73	0,325	84,69
2.18		13,1	99,41	33,4	95,61	13	-120	21,86	0,327	84,60
2.19		25,6	98,84	46,09	93,95	13,1	-126	21,86	0,354	83,33
2.20		19,5	99,12	44,2	94,20	13,1	-127	21,82	0,350	83,51
2.21		23,2	98,95	43,52	94,29	13	-125	21,69	0,351	83,47
2.22		25,1	98,87	47,98	93,70	13	-125	21,69	0,355	83,28
2.23		30,7	98,61	46,34	93,91	13	-125	21,69	0,355	83,28

2.24		27,9	98,74	48,65	93,61	13,1	-126	21,86	0,358	83,14
2.25		26,33	98,81	50,3	93,39	13,1	-127	21,82	0,354	83,33
2.26		24,1	98,91	42,41	94,43	13,1	-127	21,82	0,352	83,42
2.27		25,5	98,85	45,83	93,98	13	-126	21,66	0,354	83,33
Сер		19,13	99,14	40,08	94,74	13	-123	21,76	0,327	84,6
Вхід		2214	-	761,52	-	4,3	+96	11,91	2,123	-
3.1		1058	53,56	100,2	87,34	8,1	+144	21,17	0,908	49,44
3.2		1073	52,90	104,4	86,81	8,0	+145	21,00	0,912	49,22
3.2		1065	53,25	100,3	87,33	8,0	+145	21,00	0,909	49,39
3.4		1055	53,69	99,5	87,43	7,9	+146	20,83	0,906	49,55
3.5		1044	54,17	102,4	87,06	8,1	+144	21,17	0,906	49,55
3.6	Слабокисло- окислювальне	1051	53,86	95,6	87,92	8,1	+144	21,17	0,904	49,67
3.7		1043	54,21	97,8	87,64	8,3	+142	21,50	0,910	49,33
3.8		1057	53,60	103,3	86,95	8,2	+143	21,33	0,908	49,44
3.9		1072	52,94	100,7	87,28	8,1	+144	21,17	0,910	49,33
3.10		1239	45,61	130,26	83,54	7,8	+135	20,26	0,929	48,27
3.11		1213	46,75	129,5	83,64	7,8	+135	20,26	0,926	48,44
3.12		1224	46,27	131,2	83,43	7,9	+133	20,39	0,928	48,33
3.13		1238	45,65	135,4	82,89	7,7	+136	20,09	0,930	48,22
3.14		1241	45,52	130,4	83,53	7,7	+137	20,12	0,929	48,27
3.15		1255	44,91	131,01	83,45	7,8	+135	20,26	0,932	48,11
3.16		1243	45,43	125,2	84,18	7,9	+134	20,42	0,929	48,27
3.17		1240	45,57	129,33	83,66	8,0	+132	20,55	0,928	48,33
3.18		1240	45,57	130,1	83,56	7,7	+137	20,12	0,929	48,27
3.19		1157	49,21	130,26	83,54	8	+140	20,83	0,973	45,82
3.20		1150	49,52	129,6	83,63	7,9	+141	20,66	0,972	45,88
3.21		1149	49,56	131,2	83,43	7,9	+142	20,70	0,973	45,82
3.22		1155	49,30	135,3	82,91	8	+141	20,86	0,972	45,88
3.23		1159	49,12	130,5	83,51	8,2	+137	21,12	0,971	45,94
3.24		1164	48,90	131,2	83,43	8,1	+139	20,99	0,972	45,88
3.25		1162	48,99	125,1	84,20	8	+140	20,83	0,975	45,71
3.26		1157	49,21	129,45	83,65	8	+140	20,83	0,975	45,71
3.27		1156	49,25	130,21	83,55	7,9	+140	20,63	0,973	45,82
Сер		1150	49,52	120,24	84,81	8	+140	20,83	0,937	47,83
Вхід		2278	-	791,58	-	6,5	+100	16,45	1,796	-
4.1	Лужно- відновлювальне	1741	24,30	170,34	80,23	6,4	+176	18,87	1,462	18,60
4.2		1750	23,91	173,64	79,85	6,4	+175	18,83	1,465	18,43
4.3		1749	23,96	171,39	80,11	6,4	+176	18,87	1,464	18,49
4.4		1733	24,65	168,6	80,43	6,5	+174	19,00	1,460	18,71
4.5		1732	24,70	167,1	80,61	6,5	+174	19,00	1,459	18,76
4.6		1745	24,13	171,2	80,13	6,3	+178	18,74	1,462	18,60
4.7		1741	24,30	167,04	80,62	6,3	+177	18,70	1,459	18,76
4.8		1738	24,43	174,02	79,81	6,4	+176	18,87	1,464	18,49
4.9		1740	24,35	169,29	80,35	6,4	+176	18,87	1,462	18,60
4.10		1941	15,61	190,38	77,91	6,5	+155	18,34	1,415	21,21
4.11		1938	15,74	195,7	77,29	6,6	+153	18,48	1,415	21,21
4.12		1935	15,87	194,3	77,45	6,6	+154	18,51	1,415	21,21
4.13		1947	15,35	188,47	78,13	6,5	+155	18,34	1,414	21,27
4.14		1944	15,48	187,51	78,24	6,4	+157	18,21	1,414	21,27
4.15		1950	15,22	192,3	77,68	6,5	+156	18,38	1,417	21,10
4.16		1933	15,96	193,25	77,57	6,4	+156	18,18	1,415	21,21
4.17		1934	15,91	185,06	78,52	6,6	+155	18,54	1,415	21,21
4.18		1942	15,57	186,46	78,36	6,4	+155	18,14	1,416	21,16
4.19		1679	27,00	320,64	62,79	6,7	+145	18,4	1,504	16,26
4.20		1684	26,78	310,41	63,98	6,6	+147	18,27	1,504	16,26
4.21		1678	27,04	313,5	63,62	6,7	+146	18,43	1,501	16,43
4.22		1688	26,61	325,3	62,25	6,8	+145	18,60	1,506	16,15
4.23		1670	27,39	327,78	61,96	6,9	+143	18,73	1,507	16,09
4.24		1674	27,22	322,02	62,63	6,6	+145	18,20	1,504	16,26
4.25		1685	26,74	330,87	61,60	6,6	+145	18,20	1,507	16,09
4.26		1677	27,09	319,3	62,95	6,7	+144	18,37	1,502	16,37
4.27		1673	27,26	319	62,98	6,7	+145	18,40	1,502	16,37
Сер		1787	22,30	226,45	73,72	6,5	+159	18,48	1,460	18,69
Вхід		2300	-	861,72	-	9,2	-10	18,06	1,831	-

Додаток Г. Впровадження результатів досліджень



СПОЖИВЧЕ ТОВАРИСТВО «ЖИВИЙ ПРОДУКТ»

33028, Рівненська обл., м. Рівне, вул. Замкова, буд. 21, тел. +380673628882, oleksandrivnalila@gmail.com
Код ЄДРПОУ 38552500

Вих. № 011512 від 15 грудня 2021 року

ДОВІДКА

про впровадження результатів дисертаційного дослідження

Беседюка Володимира Юрійовича

«Очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням
біологічно цінних відходів»

на здобуття ступеня доктора філософії зі спеціальності

192 – Будівництво та цивільна інженерія

Рекомендації щодо рециклінгу молочної сироватки у основний технологічний процес виробництва м'яких сирів, запропоновані Беседюком Володимиром Юрійовичем, які увійшли в дисертаційну роботу на тему: «Очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних відходів» прийняті СТ «Живий Продукт» до реалізації у виробництві домашнього сиру та бринзи.

Безпосередньо було використано результати досліджень щодо рециклінгу сироватки з кисло-відновлювальним середовищем у основний технологічний процес виробництва домашнього сиру та бринзи на стадії сквашування молока, з метою підвищення виходу продукту та зниження органічного навантаження у стічних водах.

Довідка видана для представлення у спеціалізовану вчену раду.

Директор
СТ «Живий Продукт»



Анна МАЗУРКОВА

Вих. № 02/04-01 від 2 квітня 2025 року

ДОВІДКА

про впровадження результатів дисертаційного дослідження
Беседюка Володимира Юрійовича
«Очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням
біологічно цінних відходів»
на здобуття ступеня доктора філософії зі спеціальності
192 – Будівництво та цивільна інженерія

Рекомендації щодо локального очищення концентрованих стічних вод молочних підприємств, що містять сироватку, запропоновані Беседюком Володимиром Юрійовичем, які увійшли в дисертаційну роботу на тему: «Очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних відходів» прийняті „Молочний край” до реалізації у робочих проєктах з будівництва та реконструкції очисних споруд молочних підприємств.

Зокрема, до уваги взято результати дослідження локальної обробки стічних вод із високим вмістом молочної сироватки іонообмінними смолами, з метою фракційного вилучення сироваткових білків та зменшення навантаження на очисні споруди.

Довідка видана для представлення у спеціалізовану вчену раду.

Директор
ТзОВ «Комфорт – Еко»



Омельчук В.П.



СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКИЙ ОБСЛУГОВУЮЧИЙ КООПЕРАТИВ
"ГОРИНЬДАР"

35400, вул. Шевченка, 82 А, смт Гоша, Гошанський р-н, Рівненська обл., тел., 068)3813868 р/р 26006300049187
в Гошанському ТБВБ № 10017/0151 «АТ» Ощадбанк МФО 333368; Код ЄДРПОУ 42049148

Вих. №: 01304 від 30 квітня 2025 року

ДОВІДКА

про впровадження результатів дисертаційного дослідження

Беседюка Володимира Юрійовича

**«Очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням
біологічно цінних відходів»**

на здобуття ступеня доктора філософії зі спеціальності

192 – Будівництво та цивільна інженерія

Рекомендації щодо повторного використання молочної сироватки у виробництві м'яких сирів, запропоновані Беседюком Володимиром Юрійовичем, які увійшли в дисертаційну роботу на тему: «Очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних відходів» прийняті СОК «ГориньДар» до реалізації у технологічних процесах з виробництва сирів Рікотта, Брюнос.

Зокрема, до уваги взято результати дослідження щодо введення молочної сироватки з контрольованими властивостями окисно-відновного та кислотного середовища на стадії сквашування молока, з метою забезпечення оптимальних умов утворення згустку та підвищення виходу продукту.

Довідка видана для представлення у спеціалізовану вчену раду.

Голова кооперативу



Потапчук Ю.М.



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ВОДНОГО ГОСПОДАРСТВА ТА
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ

вул. Соборна, 11, м. Рівне, 33028, тел. (0362) 63-30-98, факс (0362) 63-32-09, mail@nuwm.edu.ua

Від 02.04.2025 № 9Н-25
На № _____ від _____

ДОВІДКА

про використання досліджень, отриманих при виконанні дисертаційної роботи
Беседюка Володимира Юрійовича
на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю
192 – Будівництво та цивільна інженерія,
в науково-дослідних роботах, виконаних у науково-дослідній частині
Національного університету водного господарства та природокористування

Видана *Беседюку Володимиру Юрійовичу* з підтвердженням того, що результати досліджень, викладених в дисертаційній роботі на тему: «*Очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних відходів*», використовувались при виконанні держбюджетної наукової теми в науково-дослідній частині Національного університету водного господарства та природокористування «*Науково-прикладні підходи до процесів очищення технологічних вод*» (номер державної реєстрації 0125U001299), де автором теоретично обґрунтовано застосування іонного обміну як процесу локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, з врахуванням його комплексного впливу на складові агрегативної стійкості білків; розроблено розширені науково-прикладні засади використання математичного моделювання процесу локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів із застосуванням технології іонного обміну.

Результати досліджень використовувалися при виконанні науково-дослідних кафедральних тем на кафедрі хімії та фізики НУВГП:

- «*Осадження металів з водних розчинів технологічних середовищ*» (номер державної реєстрації 0123U101418), де автором розвинуто теоретичні положення щодо очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, що включає фракційне вилучення білків, які доповнюють існуючі підходи з урахуванням процесів протонування-депротонування. Досліджено вплив вмісту іонів-стабілізаторів кальцію на ступінь вилучення білку з концентрованих стічних вод молокозаводів та зниження органічного навантаження у стоці;

- «*Розробка фізико-хімічних основ комплексного очищення металовмісних середовищ та переробка промислових відходів з метою підвищення екологічної безпеки*» (номер державної реєстрації 0119U103461), де автором розроблено технологію, що передбачає часткове повернення молочної

сироватки в основний технологічний процес виробництва сирів для забезпечення оптимальних умов функціонування молочнокислої мікрофлори та зменшення органічного навантаження на очисні споруди.

Також, результати досліджень використовувалися при виконанні науково-дослідної кафедральної теми **«Інноваційні технології фізико-хімічного, біологічного очищення природних і стічних вод, ресурсоощадні споруди й обладнання»** (номер державної реєстрації 0124U003933), яка виконується на кафедрі водопостачання, водовідведення та бурової справи Національного університету водного господарства та природокористування, де автором розроблено комбіновану технологічну схему очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, що включає локальний та централізований цикли очищення.

Проректор з наукової роботи
та міжнародних зв'язків
д.е.н., професор



Наталія САВІНА



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ВОДНОГО ГОСПОДАРСТВА ТА
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ
(НУВГП)

вул. Соборна, 11, м. Рівне, 33028, тел. (0362) 63 30 98, факс (0362) 63 32 09,
e-mail: mail@nuwm.edu.ua, web: https://nuwm.edu.ua
код ЄДРПОУ 02071116

Від 16.05.2025 № 011-11

На № _____ від _____

ДОВІДКА

про використання у навчальному процесі

Національного університету водного господарства та природокористування
результатів досліджень і розробок, одержаних при виконанні дисертаційної роботи
Беседюка Володимира Юрійовича
на здобуття ступеня доктора філософії
за спеціальністю 192 – Будівництво та цивільна інженерія

Використання у навчальному процесі результатів експериментальних досліджень, науко-прикладних та науково-методичних розробок здобувача ступеня доктора філософії Беседюка В.Ю., що викладені в його дисертації, забезпечують набуття відповідних теоретичних знань щодо процесів очищення концентрованих стічних вод харчової промисловості, зокрема молочної галузі та сприяють формуванню вміння на практиці проводити відповідні дослід, обробляти експериментальні дані, розраховувати окремі категорії очисних споруд, працювати з технологічними схемами очищення, тощо. У навчальному процесі Національного університету водного господарства та природокористування під час викладання наступних курсів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія» апробовано та впроваджено такі рекомендації:

- під час викладання навчальної дисципліни «Водовідведення (очищення стічних вод)» для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня, які навчаються за ОПП «Водопостачання та водовідведення», запроваджено використання авторських напрацювань щодо експериментальних досліджень зі зниження органічного навантаження на очисні споруди та вилучення білкових компонентів з концентрованих стічних вод молокозаводів, що сприяє розвитку навичок планування та проведення експериментальних досліджень, а також розумінню процесів порушення агрегативної стійкості білків стічних вод молокозаводів.

- під час викладання навчальної дисципліни «Інформаційні системи у наукових розробках водопостачання та водовідведення» для здобувачів вищої освіти другого (магістерського) рівня, які навчаються за ОПП «Водопостачання та водовідведення», запроваджено застосування науково-прикладних засад використання математичного моделювання процесу локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів із застосуванням технології іонного обміну, що сприяє формуванню навичок щодо прогнозування можливостей для збільшення ступеня очищення та зниження органічного навантаження у досліджуваних стічних водах.

Проректор з наукової роботи та міжнародних зв'язків
Національного університету водного господарства та природокористування,
д.е.н., професор

Наталія САВІНА

Виконавець: Микола ЯЦКОВ +380673933443

