

ІННОВАЦІЙНЕ ОБЛАДНАННЯ ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ

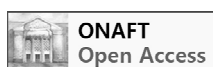
УДК: 644.6

ПРОБЛЕМА ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРОБНИХ ПІДПРИЄМСТВ
THE PROBLEM OF WASTEWATER TREATMENT OF DIARY
INDUSTRIES

Гивлюд А.М., аспірант, Сабадаш В.В., канд. техн. наук, доцент,
Гумницький Я.М. д-р техн. наук, професор,
Національний університет “Львівська політехніка”, м. Львів
Sabadash V. V., Gylvjud A. M., Gumnitsky J. M.
Lviv National Polytechnic University, Lviv, Ukraine

Copyright © 2016 by author and the journal “Scientific Works”.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Досліджено кінетику адсорбції оксіпропіонової кислоти природним цеолітом з метою очищення стічних вод молокопереробних підприємств. Також досліджено механізм процесу адсорбції і розроблено методи для ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям. Представлено результати експериментальних досліджень динаміки сорбції та іонообмінного поглинання α -оксіпропіонової кислоти цеолітом у апараті колонного типу. Було проаналізовано існуючий теоретичний апарат для опису процесів адсорбції. Досліджено механізм процесу адсорбції і розроблено методи для ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям. Експериментально досліджено сорбційну ємність цеоліту щодо молочної кислоти в динамічних умовах. Побудовано вихідні криві динаміки адсорбції α -оксіпропіонової кислоти цеолітом в апараті колонного типу. У статті було висловлено припущення, що константи, що характеризують швидкість адсорбції і поздовжнього перенесення в шарі може бути виражено в масштабі довжини. Визначається рівноважний адсорбційний шар, для якого вихідна концентрація чисельно дорівнює рівноважній концентрації, що є співмірною з середньою величиною адсорбції в цьому шарі. Це дозволяє спростити вирішення завдань одержання вихідних кривих адсорбції в динамічних умовах, які можуть бути легко отримані на підставі даних ізотерм адсорбції. Отримані результати експериментальних досліджень дають змогу визначити коефіцієнти динаміки процесу адсорбції стічних вод молокопереробних підприємств в апаратах колонного типу. Досліджено кінетику адсорбції альбуміну природним цеолітом з метою очищення стічних вод молокопереробних підприємств. Методами фізико-хімічного аналізу вивчено пористість сорбента та її вплив на сорбційні властивості. ІЧ-спектроскопічними та електронно-мікроскопічними дослідженнями підтверджено наявність процесу сорбції поверхню внутрішніх пор цеоліту молекул молочної кислоти.

The kinetics of adsorption of hydroxypropionic acid on natural zeolites for wastewater treatment of milk processing plants was investigated. Also adsorption process mechanism was investigated and methods for identification of experimental data to theoretical models were developed. The results of experimental studies of the dynamic of ion exchange adsorption of lactic acid by zeolite in the periodic conditions were presented. The existing theoretical apparatus for adsorption processes description was analyzed. Adsorption process mechanism was investigated and methods for identification of experimental data to theoretical models were developed. Sorption capacity of zeolite to lactic acid in dynamic conditions was experimentally investigated. Adsorption capacity of adsorbents was set. The breakthrough curves of adsorption dynamics of α -oxipropionic acid by zeolite in the column-type apparatus were built. The interrelation the saturation degree of sorbent to Fourier number was discovered. The results of experimental studies make it possible to determine the adsorption process of wastewater milk processing plants in the column-type apparatus. In article it was suggested that the constants characterizing the adsorption rate and longitudinal transport in the layer-by-layer method could be expressed on a length scale. An equilibrium adsorption layer is defined, for which the exit concentration is numerically equal to the concentration in equilibrium with the mean magnitude adsorption of this layer. This offers a means for a substantial simplification of the solution of problems in the dynamics of adsorption exit curves can be easily obtained on the basis of given adsorption isotherms. The results of experimental studies make it possible to determine the coefficients of the dynamic of adsorption process. The kinetics of adsorption of albumin on natural zeolite for wastewater treatment of milk processing plants was investigated. The methods of physicochemical analysis, the

ІННОВАЦІЙНЕ ОБЛАДНАННЯ ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ

porosity of the sorbent and its impact on sorption properties were studied. Infrared spectroscopic and electron microscopic studies confirmed the presence of the sorption surface of internal pores of the zeolite molecules of lactic acid.

Ключові слова: α - оксіпропіонова кислота, динаміка адсорбції, коефіцієнт масовіддачі, статика, кінетика адсорбції, пористість, сорбція.

Keywords: hydroxypropionic acid, adsorption dynamic, the mass-transfer coefficient, static, kinetic of adsorption, porosity, sorption.

Формулювання проблеми і її зв'язок з важливими науковими чи практичними завданнями. Необхідність пошуку та розробки нових технологій очищення стічних вод молокозаводів обґрунтована низькою ефективністю роботи існуючих очисних споруд. Стічні води молочної промисловості належать до висококонцентрованих за вмістом мікробіологічних забруднень, крім того, рН стічних вод молокозаводів може становити близько 3 через вміст органічних кислот (передовсім молочної), що утворюються в процесі скисання молока та виробництва кисломолочних продуктів. Використання класичної технології біологічного очищення, що характеризується наявністю рециркуляційних потоків, пов'язано із порівняно високими витратами електроенергії на обробку стічних вод та утворенням значної кількості надлишкової біомаси[1,2]. Необхідність стабілізації утворених осадів вимагає додаткових витрат. Потреба у розробці нових технологій очищення стічних вод обґрунтована також зміною характеру та фазово-дисперсного стану забруднень стічних вод молокозаводів. За останні 10 років спостерігається зміна фазово-дисперсного складу стічних вод молокозаводів, пов'язана із зростанням попиту на кисломолочну продукцію та зменшенням обсягів виробництва пастеризованого молока, отже, зростає концентрація нерозчинених органічних часток порівняно із вмістом розчинених сполук[1,3]. Запропонована нами технологія адсорбційного очищення стічних вод молокопереробних підприємств дає змогу вирішити проблеми зниження агресивності середовища, має низьку енергоємність, та може реалізовуватися в широкому діапазоні зміни складу стічних вод. Відпрацьований цеоліт має ряд мікроелементів, необхідних для росту рослинних і тваринних організмів. Застосування його у аграрній галузі забезпечить можливості екологічно чистого, у тому числі поливного землеробства дасть змогу підвищити родючість ґрунтів, поліпшити їх структуру.

Ефективним природним мінералом для очищення водиможуть служити цеоліти, які за рахунок пористої структури здатні вбирати в свій об'єм агресивні та токсичні сполуки [5]. Цеоліт, в силу особливостей своєї кристалічної структури являє собою тривимірне «сито», яке також володіє високими адсорбційними та іонообмінними властивостями [6,7]. Тому встановлення можливості природного цеоліту для очищення стічних вод молокопереробних заводів є актуальною задачею.

Мета роботи. Дослідити динаміку адсорбції α -оксіпропіонової кислоти природним цеолітом, вивчити сорбційно-кінетичні властивості природних сорбентів стосовно оксіпропіонової кислоти, вивчити сорбційно-кінетичні властивості природного цеоліту щодо альбуміну, дослідити структури природного цеоліту Сокиринського родовища та можливості його використання у якості адсорбента для очищення стічних вод молокопереробних підприємств.

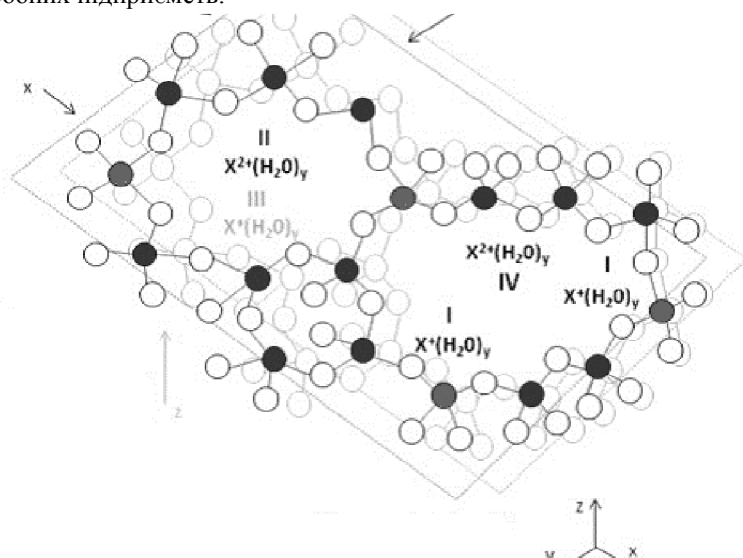


Рис. 1 – Структура мікропор у клинотиліті

Експериментальні дослідження.

Для дослідження морфології поверхні цеоліту та мікрозондового рентгеноспектрального аналізу використано скануючий електронний мікроскоп Nova 200 NanoSEM. Хімічний та оксидний склад матеріалу визначали за допомогою рентгеноспектрального аналізу ARL 9800 XP. Спектротричні дослідження проводили за допомогою спектрофотометра SPECORD-75 IR. Пористість матеріалу визначали за допомогою приладу Autopore 9500 IV (ртутний пориметр) в діапазоні тиску ртуті 0,036 – 413 МПа, що дозволяє визначити радіус пор в межах 0,0015 – 47 мкм.

Для аналізу брали відпрацьований цеоліт для очищення від молочної кислоти в динамічних умовах.

Згідно даних хімічного аналізу, оксидний склад цеоліта наступний, мас. %: SiO_2 – 69,27; Al_2O_3 – 12,33; Fe_2O_3 – 1,4; CaO – 2,31; K_2O – 3,11; Na_2O – 2,18. Втрати при прожарюванні – 8,48%, а вміст вільного кварцу – 6%. Проведеним рентгенофазовим аналізом у

ІННОВАЦІЙНЕ ОБЛАДНАННЯ ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ

цеолітовій породі виявлено дифракційні максимуми клиноптиломіта з $d/n=0,898; 0,395$ та $0,296$ нм та кварца з $d/n=0,425; 0,333; 0,228$ нм.

Цеоліт являє з кристалохімічної точки зору являє собою кремній- та алюмінійвмісну просторову структуру з певною пористістю і характерується відповідним їх розміром. Оскільки решітка клиноптилоліта (рис.1) володіє негативним зарядом, то місця в порах займають гідратовані іони Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , які можуть брати участь у іонно-обмінних процесах, що є важливим фактором у адсорбційних процесах. При цьому, вказані гідратовані іони займають певні місця у структурі, що створює мікропори відповідного розміру та просторової орієнтації, а саме: I - Na- і Ca-іони локалізовані в 10-кратному кільці розміром 0.44×0.72 нм; II - Na- і Ca-іони локалізовані в 8-кратному структурному кільці розміром 0.41×0.47 нм; III - K- іони локалізовані в 8-кратному вертикальному структурному кільці розміром 0.40×0.55 нм; IV - Mg-іони локалізовані в 10-кратному структурному кільці і знаходяться в центрі каналу.

Експериментальне дослідження адсорбції молочної кислоти проводили в статичних умовах. Концентрацію молочної кислоти визначали перманганатометричним методом, рН – за допомогою іоніміра ИМ-160.

Для проведення експериментів готувався модельний розчин з концентрацією $C_0=0,002$ мг/дм³ та визначеним раніше оптимальною кількістю сорбенту 50г на 1 дм³ розчину. Дослідження проводили в апараті з лопатевою мішалкою, частота обертів якої змінювалася в інтервалі 200-800 об/хв. Проби відбиралися через певні проміжки часу і аналізувалися на вміст у розчині оксіпропіонової кислоти. Максимальна інтенсифікація процесу сорбції відповідає умовам переходу процесу у внутрішньодифузійну область. Підвищення числа обертів понад 600 об/хв не призводить до суттєвого збільшення швидкості поглинання оксіпропіонової кислоти. Це означає, що процес адсорбції протікає у внутрішньодифузійній області, при якій зовнішній вплив не впливає на кінетику сорбції. Очевидно, що чисто зовнішньодифузійний процес має місце тільки в початкові проміжки часу, коли на поверхні адсорбенту концентрація оксіпропіонової кислоти дорівнює 0, а в розчині - дорівнює початковій. Масоперенос при адсорбції незалежно від умов контакту адсорбенту з речовиною, що адсорбується, складається з наступних стадій: зовнішнього переносу молекул сорбованої речовини з потоку до поверхні частинки (масовіддача), внутрішньої дифузії молекул речовини від поверхні в середину зерна по порах різного перерізу (масопровідність) і стадії встановлення адсорбційної рівноваги. Рівновага при адсорбції встановлюється практично миттєво. Тому загальна швидкість масопереносу при адсорбції залежить від швидкостей зовнішнього і внутрішнього переносів маси і лімітується найповільнішою з цих стадій.

Нами визначений ефективний коефіцієнт внутрішньої оксіпропіонової кислоти на цеоліті $D_{\text{ef}}=5,85 \cdot 10^{-9}$ м²/с.

Нами було визначено значення коефіцієнта масовіддачі залежно від числа обертів механічного перемішування.

Очевидно, що зовнішньодифузійний процес у чистому вигляді має місце тільки в початкові проміжки часу, коли на поверхні адсорбенту концентрація молекул молочної кислоти дорівнює 0, а в розчині - дорівнює початковій. Для цих умов нами визначено коефіцієнт масовіддачі згідно залежності [1]:

$$\beta = \frac{\Delta M}{\sum F(C_0 - 0)\Delta\tau} \quad (1)$$

де C_0 - концентрація молочної кислоти в розчині, кг/м³;

$\sum F$ - загальна площа частинок глауконіту, м²;

$\Delta\tau$ - час, с.

Масу поглинутого молочної кислоти визначали згідно рівняння матеріального балансу:

$$\Delta M = V \cdot (C_0 - C_1) \quad (2)$$

де V - об'єм розчину, м³;

У зовнішньодифузійній області спочатку процесу адсорбції свідчить той факт, що зміна концентрації оксіпропіонової кислоти носить лінійний характер, а це означає, що на процес не накладається внутрішньодифузійний транспорт речовини, що спостерігається для часу понад 100 с.

Для даного гранулометричного складу середній діаметр частинок цеоліту дорівнює $d_{\text{cep}} = 0,3 \cdot 10^{-3}$ м.

$$d_{\text{cep}} = \sqrt{\frac{\sum F}{\sum N \cdot \pi}} \quad (3)$$

ІННОВАЦІЙНЕ ОБЛАДНАННЯ ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ

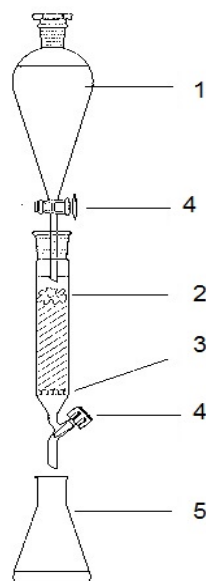


Рис. 2 – Схема експериментальної установки:

1- ділительна воронка з елюентом;

2 – цеоліт;

3 – решітка; 4 – кран; 5 – приймач для збору фракцій

шару сорбента навіть за умови витрати розчину 5 мл/хв спостерігається проскок незначних кількостей забрудника вже з перших хвилин експерименту. Тому мінімальна висота шару сорбента повинна становити не менше 7см.

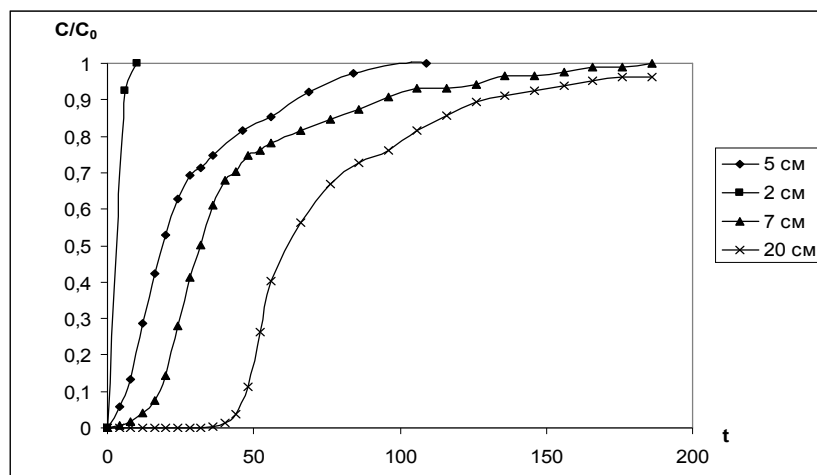


Рис. 3 – Вихідна крива сорбції α-оксіпропіонової кислоти в залежності від висоти шару сорбенту

міді в лужному середовищі забарвлені комплексні сполуки, інтенсивність забарвлення яких залежить від довжини поліпептидного ланцюжка. Розчин білка дає синьо-фіолетове забарвлення.

У першу пробірку вносять 0,1 мл води, у другу – 0,1 мл стандартного розчину білка (90 г/л), у третю і т.д. пробірки – по 0,1 мл досліджуваного розчину білка. У кожену пробірку додають по 5 мл біуретового реактиву, перемішують і через 30 хв визначають оптичну густину за допомогою фотоелектроколориметра в кюветах товщиною 10 мм при синьому світлофільтрі (440 нм) проти контрольного розчину. Поява фіолетового забарвлення (біуретова реакція) свідчить про наявність у розчині білка чи поліпептидів.

Експериментальні дані щодо кінетики адсорбції альбуміну наведено на рис. 5. Вихід на плато при $\tau > 15$ хв сорбції вказує на перехід адсорбційного процесу у внутрішньодифузійну область та у стан рівноваги.

Ефективний коефіцієнт дифузії альбуміну у цеоліті за різних чисел обертів механічного перемішування $D_{\text{ef} 200} = 3,95 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_{\text{ef} 300} = 3,95 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_{\text{ef} 500} = 3,95 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

Для інтенсифікації процесу сорбції дослідження проводили в апараті з мішалкою при різних числах обертів (300, 400, 500, 600, 700 та 800 об/хв).

Нами досліджено процес поглинання оксіпропіонової кислоти при концентрації $C = 0,002 \text{ мг/дм}^3$, що відповідає забрудненню реальних стічних вод і лежить в проміжній області.

Дослідження процесу сорбції α-оксіпропіонової кислоти природним цеолітом в динамічних умовах проводились в апараті колонного типу. Робота проводиться на установці (рис. 2), яка працює за наступною схемою. Модельний розчин поступає з ділительної лійки 1 у адсорбційну колонку з цеолітовою засипкою 2. Сорбент насаплюється на решітку 3 яка вкрита фільтрувальним папером низької щільності (чорна стрічка). Швидкість фільтрування регулюється краном 4 на ділительній лійці 1. кран колонного апарата повинен бути відкритий повністю. Фільтрат через встановлені інтервали часу збирали у ємності 5 і аналізували потенціометричним методом на іономірі ІМ – 160М.

Вихідні криві показано на рис.3.

З приведених даних видно, що умовах даного гідродинамічного режиму процесу адсорбції α-оксіпропіонової кислоти на цеоліті має місце змішано-дифузійний механізм адсорбції. При недостатній висоті

Для математичного вираження залежності між концентрацією α-оксіпропіонової кислоти та часом сорбції за певної швидкості пропускання розчину через колонку найчастіше використовують модель Томаса (4), яка є найбільш простою і зручною. Рівняння вихідної кривої описується наступним виразом:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - ae^{-\lambda t} \quad (4)$$

де λ - константа моделі, $1/\text{с}$;

a – коефіцієнт пропорційності.

Визначення концентрації білка в досліджуваному розчині базується на здатності пептидних зв'язків ($-\text{CO}-\text{NH}-$) утворювати з сульфатом

ІННОВАЦІЙНЕ ОБЛАДНАННЯ ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ

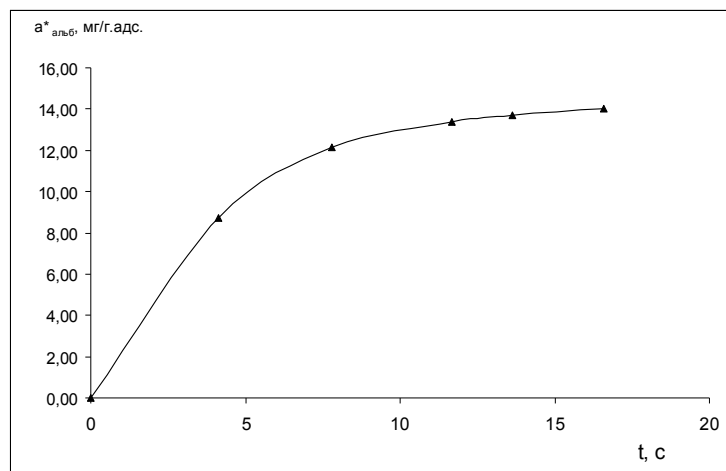


Рис. 4 – Ізотерма адсорбції альбуміну на клиноптилоліті Сокирицького родовища

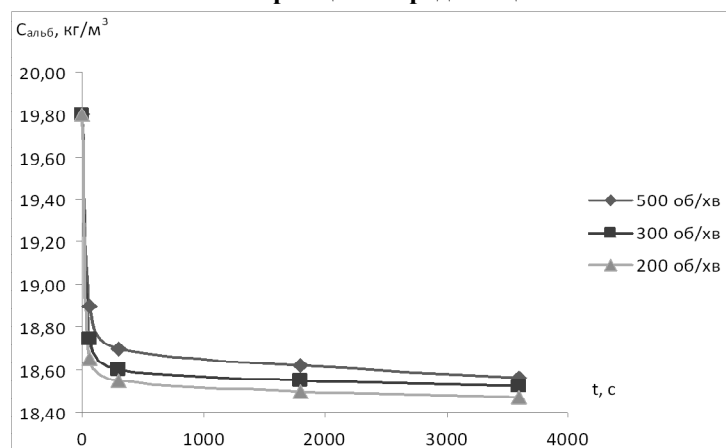


Рис. 5 – Кінетика сорбції альбуміну на цеоліті за різних чисел обертів

адсорбційну здатність.

Значення коефіцієнту масовіддачі свідчать про зовнішньодифузійний процес адсорбції альбуміну на цеоліті.

Білки під впливом фізичних (температури, ультразвуку, іонізуючої радіації та інших), хімічних (мінеральних і органічних кислот, лугів, органічних розчинників, важких металів, алкалоїдів тощо) та біологічних факторів зазнають глибоких змін, пов'язаних з порушенням четвертинної, третинної і вторинної структури, що призводить до зміни фізико-хімічних і біологічних властивостей білка). При денатурації білка відбувається розрив «цементуючих» білкову молекулу вторинних зв'язків (водневих, дисульфідних, електростатичних, ефірних, ван-дер-ваальсових та ін.). В багатьох випадках це призводить до зміни просторової структури, зменшення молекулярної маси розчиненого білка і зменшує його гідрофільні властивості. Процеси механічного перемішування також супроводжуються зменшенням в'язкості досліджуваного розчину. Таким чином, збільшення кількості обертів мішалки сприятиме інтенсифікації процесу адсорбції.

Методом растрової електронної мікроскопії (рис.6а) встановлено, що структура цеоліта подана деформованими пластинчастими кристалами розміром 1 – 5 мкм з порами різноманітного розміру та конфігурації. На поверхні пор обробленого молочною кислотою цеоліта (рис.6б) виявлено аморфні глобули розміром 0,01 – 0,1 мкм, що підтверджує його високу

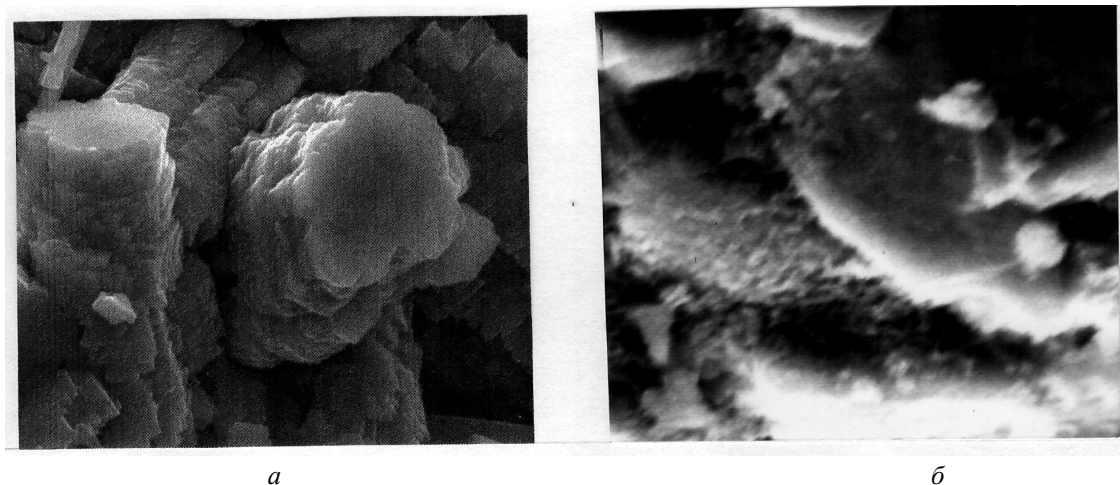


Рис. 6 – Мікроструктура цеоліту до (а) та після адсорбції (б) молочної кислоти (x1000)

Висновки. Досліджено кінетику та динаміку адсорбції основних стічних вод молокопереробних підприємств природним цеолітом в динамічних умовах. Зокрема представлено результати адсорбції в апараті з

ІННОВАЦІЙНЕ ОБЛАДНАННЯ ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ

мішалкою та у апараті колонного типу. Було ідентифіковано експериментальні дані існуючим теоретичним моделям. Досліджено вплив пористості сорбента на його сорбційні властивості. Методами ІЧ-спектроскопії та електронної мікроскопії підтверджено що молекули молочної кислоти адсорбуються внутрішньою поверхнею пор цеоліту.

Література

1. Сабадаш В.В. Сорбційне очищення стічних вод молокопереробних підприємств від молочної кислоти. // IV Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology-2013).- Вінниця, 25-27 вересня, 2013. Збірник наукових статей.-Вінниця: видавництво-друкарня ДІЛО, 2013./Вінницький НТУ МОН України.- С. 67-70.
2. Гивлюд А.М. Кінетика адсорбції оксіпропіонової кислоти природним цеолітом /А.М.Гивлюд, В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький // Наукові праці ОНАХТ. - Одеса, 2014. – Вип. 45.- Т.2. - С. 25-30.
3. Гумницький Я.М. Сорбційне вилучення амонію з рідкої фази / Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш//Одеська Національна академія харчових технологій «Наукові праці» - Випуск 41.- Т.2.- Одеса, 2012.- С. 197-200.
4. D. Breck Zeolite molecular sieves. - M.; Science, 1976. - 234 p.
5. Koshel M. Shmatko T., et al. Effective treatment of wastewater. Food and processing industry. Kyiv, 1998. - №6. - p. 27.
6. Solokha I.V., Vahula Y.I., Pona M.T., Chverenchuk A.I. Teehnolohichni aspects of obtaining ceramic sorbents based on synthetic zeolites. East European Journal of advanced technologies. 2013, №4 / 8 (64). p. 48-55.

References

1. Sabadash, V.V. (2013), "Sorption treatment of dairy enterprises wastewater from lactic acid", *IV Vseukrayinskyi zyzd ekologiv z mizhnarodnoyu uchastyu (Ekologiya/Ecology-2013)* [IV All-Ukrainian Congress of Ecologists with international participation (Ecology-2013)], Vinnytsia, Ukraine, 2013, pp. 67-70.
2. Hyvlyud, A.M., Sabadash, V.V., Gumnitsky, Ya. M. (2014), "Adsorption kinetics of hydroxypropionic acid on natural zeolite", *Naukovi pratsi ONAKhT*, vol. 45, no. 2, pp. 25-30.
3. Gumnitsky, Ya. M., Sabadash, V.V., (2012), "Adsorption Sorption removal of ammonia from the liquid phase", *Naukovi pratsi ONAKhT*, vol. 41, no. 2, pp.197-200.
4. Breck, D. (1976), *Tseolotovyie malecularnye syta* [Zeolite molecular sieves], Translated by Klyackko, A.L., in Mishina, I.V. (ed.), Nauka, Moscow, Russia.
5. Koshel, M., and Shmatko, T. (1998), "Effective treatment of wastewater", *Food and processing industry*. vol. 6, p. 27.
6. Solokha I.V., Vahula Y.I., Pona M.T., and Chverenchuk, A.I. (2013), "Teehnolohichni aspects of obtaining ceramic sorbents based on synthetic zeolites", *East European Journal of advanced technologies*, vol. 4/8(64), pp. 48-55.