

*А. М. Гивлюд, В. В. Сабадаш, канд. техн. наук, доцент,
Я. М. Гумницький, д-р техн. наук, професор
(Національний університет «Львівська політехніка»)*

ОБГРУНТУВАННЯ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛІТУ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД МОЛОКОЗАВОДІВ

Розглянуто процес сорбції оксіпропіонової (молочної) кислоти природним цеолітом Сокирницького родовища. Методами фізико-хімічного аналізу вивчено пористість сорбенту та її вплив на сорбційні властивості. ІЧ-спектроскопічними та електронно-мікроскопічними дослідженнями підтверджено наявність процесу сорбції поверхнею внутрішніх пор цеоліту молекул молочної кислоти. Експериментальними дослідженнями підтверджено можливість використання природного цеоліту для очищення стічних вод молокопереробних підприємств.

Ключові слова: цеоліт, молочна кислота, стічні води, пористість, сорбція.

А. Н. Гивлюд, В. В. Сабадаш, Я. М. Гумницький

ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МОЛОКОЗАВОДОВ

Рассмотрен процесс сорбции молочной кислоты природным цеолитом Сокирницького месторождения. Методами физико-химического анализа изучено пористость сорбента и ее влияние на сорбционные свойства. ИЧ-спектроскопическими и электронно-микроскопическими исследованиями подтверждено наличие процесса сорбции поверхностью внутренних пор цеолита молекул молочной кислоты. Проведенными исследованиями подтверждена возможность использования природного цеолита для очистки сточных вод молокоперерабатывающих предприятий.

Ключевые слова: цеолит, молочная кислота, сточные воды, пористость, сорбция.

A. M. Givljud, V. V. Sabadash, J. M. Gumnitsky

ARGUMENTATION OF NATURAL ZEOLITE USAGE OPPORTUNITY FOR MILK PLANT WASTEWATER PURIFICATION

The article examines the hydroxy propionic (lactic) acid sorption process by natural zeolite of Sokyrnytskiy field. Sorbing agent porosity and its impact on sorption properties have been investigated by physical and chemical analysis methods. Sorption process of the interstitial lactic acid molecule zeolite pores surface presence has been confirmed by IR spectroscopic and electron-microscopic investigations. Natural zeolite usage opportunity for milk processing plant wastewater purification has been confirmed by experimental investigations.

Key words: zeolite, lactic acid, wastewater, porosity, sorbtion.

Постановка проблеми. Стічні води молокопереробних підприємств належать до високонцентрованих мікробіологічних забруднень. Технічні рішення, які застосовують сьогодні для їх очищення, малоефективні через зношене обладнання та його низький технічний рівень.

Стічні води молокопереробних підприємств характеризуються високим вмістом розчинених органічних речовин, що характеризуються величиною ХСК (хімічне споживання кисню) в межах 2000 – 60000 мг О₂/дм³. Відведення таких стічних вод у каналізаційні мережі заборонене законодавчими актами, а їх накопичення на фільтраційних полях призводить до утворення токсичних речовин.

Для очищення стічних вод застосовують механічні, біологічні, хімічні та фізико-хімічні методи. Біологічні методи очищення стічних вод, які базуються на розкладенні органічних забруднень введеними мікроорганізмами на вуглекислий газ та воду, внаслідок високої собівартості та необхідності стабілізації утворених осадів використовують рідко.

В даний час для очищення стічних вод широко пропонують адсорбційні методи за допомогою природних та синтетичних сорбентів, що дає можливість їх регенерації та повторного використання. Наявність в нашому регіоні природних пористих матеріалів, які мають фільтрувальні властивості та здатні адсорбувати поверхнею пор завислі і розчинені у воді компоненти, створює можливість їх ефективного використання для очищення стічних вод молокопереробних підприємств, що підтверджує актуальність роботи.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Кавітаційний метод очищення стічних вод базується на проходженні хімічних реакцій під дією ультразвуку і дає можливість дезінфекції води від мікроорганізмів кишкової палички та гетеротрофних бактерій [1,2]. При цьому комплексна дія ультразвуку та аргону і гелію на стічні води веде до зменшення бактерій у 10,7 – 20,38 рази.

Біологічний метод очищення стічних вод молокопереробних підприємств, який включає стадії бродіння у присутності газів та аеробного доочищення, потребує підвищення концентрації активного мулу, однак практична реалізація цього способу є проблематичною [3,4].

Для очищення стічних вод широко застосовуються адсорбційні методи, які дають змогу знешкоджувати агресивні речовини з низькоконцентрованих розчинів. Тому значний інтерес світової науки в області очищення води привертає якість сорбенту та його поглинальна здатність. На жаль, в даний час сильно відчуються наслідки негативного господарювання людей та існує суттєва проблема в отриманні чистої води.

Ефективним природним мінералом для очищення води можуть служити цеоліти, які завдяки пористій структурі здатні вбирати в себе агресивні та токсичні сполуки [5]. Цеоліт, через особливості своєї кристалічної структури являє собою тривимірне «сито», яке також володіє високими адсорбційними та іонообмінними властивостями [6,7]. Тому підтвердження можливості застосування природного цеоліту для очищення стічних вод молокопереробних заводів є актуальною задачею.

Мета роботи полягає у дослідженні структури природного цеоліту Сокирницького родовища та можливості його використання у якості адсорбенту для очищення стічних вод молокопереробних підприємств.

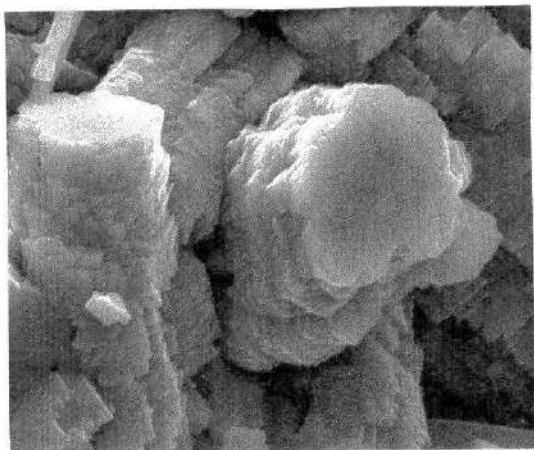
Експериментальна частина. Для дослідження морфології поверхні цеоліту та мікронзондового рентгеноспектрального аналізу використано скануючий електронний мікроскоп Nova 200 NanoSEM. Хімічний та оксидний склад матеріалу визначали рентгеноспектрометром ARL 9800 XP. Спектрометричні дослідження проводили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

Результати досліджень. Цеолітові породи Сокирницького родовища Закарпатської області представлені кліноптилолітом з включеннями монтморилоніт-гідроксидистого туфоаргіліту, кварцату польового шпату.

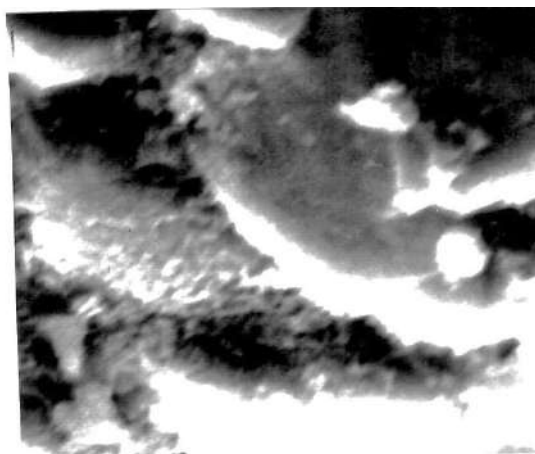
Середня густина породи 1740–1920 кг/м³, пористість – 20,2–28,1 %, водопоглинання – 12–14 %, міцність на стиск – 40–80 МПа.

Згідно з даними хімічного аналізу, оксидний склад цеоліту такий, мас. %: SiO₂ – 69,27; Al₂O₃ – 12,33; Fe₂O₃ – 1,4; CaO – 2,31; K₂O – 3,11; Na₂O – 2,18. Втрати при прожарюванні – 8,48%, а вміст вільного кварцу – 6%. Проведеним рентгенофазовим аналізом у цеолітовій породі виявлено дифракційні максимуми кліноптилоліту з d/n=0,898; 0,395 та 0,296 нм та кварцу з d/n=0,425; 0,333; 0,228 нм.

Цеоліт має пористу структуру з чіткою просторовою орієнтацією. Склад таких алюмосилікатних структур виражається загальною формулою (Na,K,Ca)₂₋₃Al₃(Al,Si)₂Si₁₃O·12H₂O. Кристали кліноптилоліту мають пластичний габітус, хоча він належить до каркасних алюмосилікатів, тобто його структура тривимірна з жорсткою системою каналів та вікон. Ця невідповідність між формою кристалів та структурою кліноптилоліту зумовлена неоднорідністю хімічних зв'язків на певних кристалографічних напрямках, що призводить до утворення в його структурі слабозв'язаних алюмоокисневих шарів та проявляється у вигляді пластинчастих кристалів і спайності (рис.1 а).



a



б

Рисунок 1 – Мікроструктура цеоліту до (а) та після адсорбції (б) молочної кислоти (x1000)

Проведеним рентгеноспектральним мікроаналізом (рис.2) підтверджено результати мікроскопічних досліджень та хімічного аналізу цеоліту.

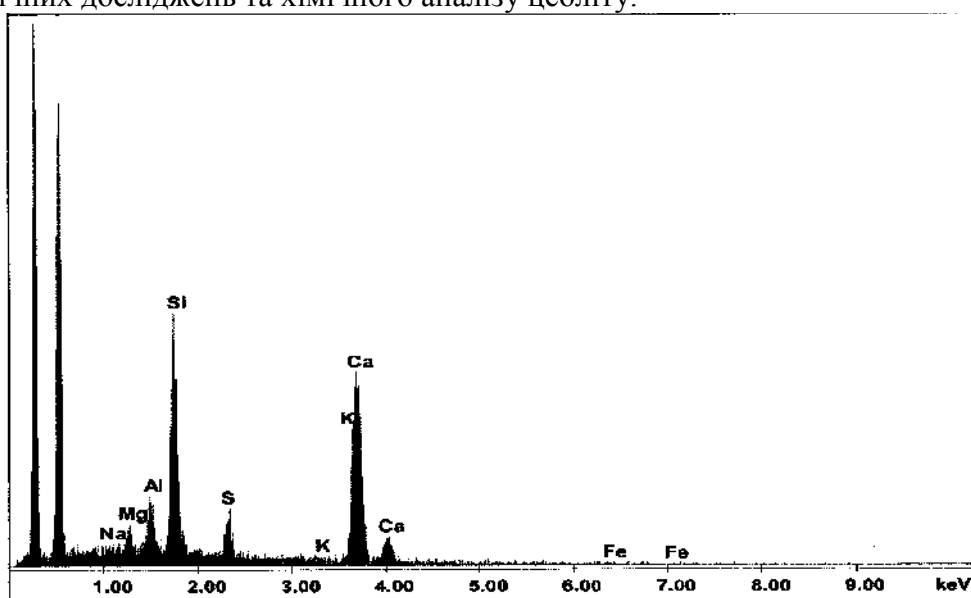


Рисунок 2 – Рентгеноспектральний аналіз цеоліту

Цеоліт з кристалохімічної точки зору являє собою кремній- та алюмінійвмісну просторову структуру з певною пористістю і характеризується відповідним розміром пор. Оскільки решітка кліноптилоліту (рис.3) 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 x 0.72 нм; II - Na- і Ca-іони локалізовані в 8-кратному структурному кільці розміром 0.41 x 0.47 нм; III - K- іони локалізовані в 8-кратному вертикальному структурному кільці розміром 0.40 x 0.55 нм; IV - Mg-іони локалізовані в 10-кратному структурному кільці і знаходяться в центрі каналу.

Процес сорбції молочної кислоти цеолітом проводили у апараті з мішалкою пропеллерного типу в інтервалі 300–800 об./хв. Початкова концентрація молочної кислоти становила 25 мг/дм³. Сорбційну здатність цеоліту визначали шляхом зміни його пористості у процесі обробки.

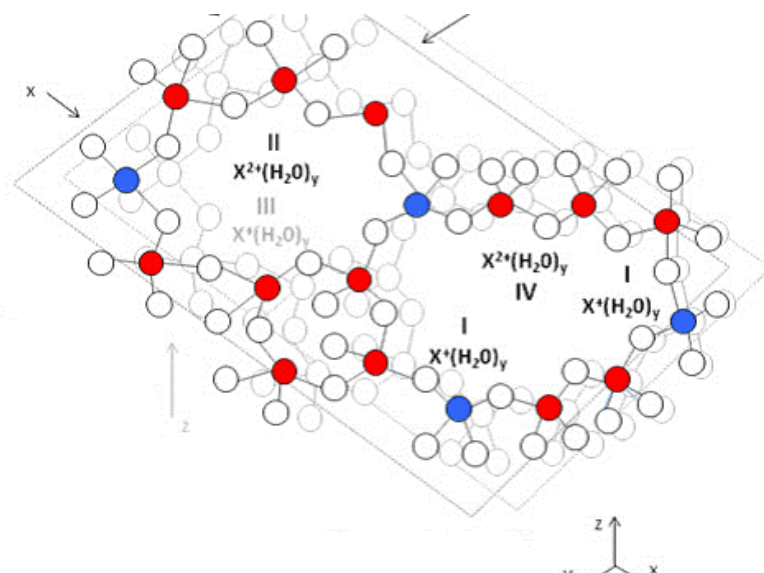


Рисунок 3 – Структура мікропор у клиноптилоліті

Методом ртутної порометрії встановлено такі параметри досліджуваних зразків (табл.1).

Таблиця 1

Цеоліт	Загальний об'єм вторгнення, м ³ /г	Загальна площа пор, м ² /г	Середній радіус пор, мкм	Густина, г/см ³	Пористість, %
Вихідний	0,1842	14,077	0,027	1,534	28,2
Після оброблення молочною кислотою	0,1599	13,648	0,023	1,604	25,6

Отримані результати вказують, що у процесі оброблення цеоліту у розчині молочної кислоти проходить зменшення об'єму пор, їх загальної площі, середнього радіуса та пористості при незначному підвищенні густини матеріалу, що підтверджує високу сорбційну здатність останнього. Отримано інтегральну (1) та диференціальну (2) криві розподілу пор аналізованих зразків за розмірами в діапазоні від 0,0015 до 100 мкм (рис.4), характер яких підтверджує найбільший внесок клиноптилоліту при формуванні порової структури цеоліту. При цьому у матеріалі знаходиться значна частка мезопор (0,002 – 0,050 мкм) при невеликому вмісті макропор 0,050 – 1,0 мкм. Середній радіус пор становить 0,04 мкм. Наявність значного вмісту мезопор створює можливість адсорбції ними молекул молочної кислоти, оскільки максимальний розмір становить близько 1,46 нм.

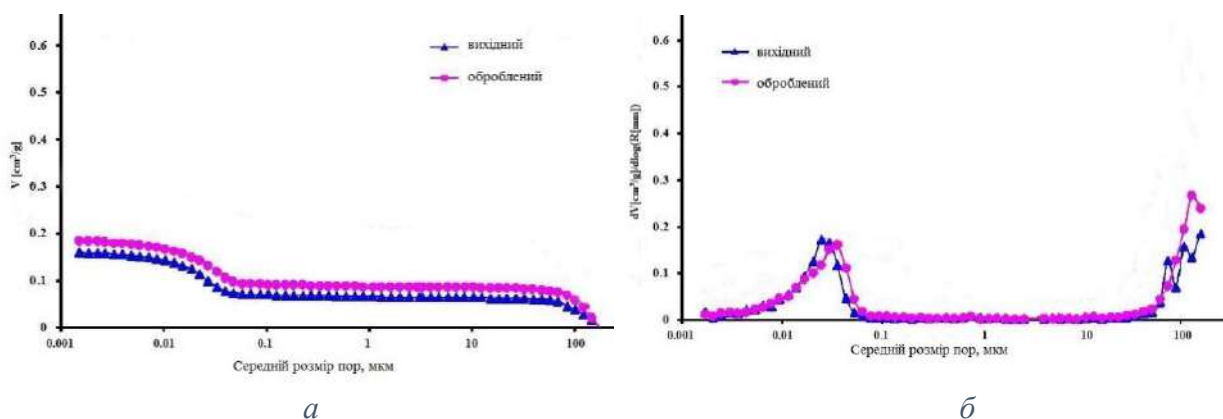


Рисунок 4 – Інтегральна (а) та диференціальна (б) криві розподілу пор

Наявність адсорбованого поверхнею пор цеоліту молочної кислоти підтверджено результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень (рис.5). На спектрах присутні смуги поглинання в області 452, 990–1210, 1638, 3368 cm^{-1} , які відносяться до деформаційних та валентних коливань Si-O, Si-O-SiOH груп цеоліту, а також коливання в області 2600 cm^{-1} вільних OH груп. Наявність на ІЧ-спектрі (рис. 5 б) обробленого цеоліту додаткових поглинань в області 1700 – 1720 cm^{-1} , що можна віднести до коливань кислотних груп C=O, вказує на наявність у структурі цеоліту молочної кислоти.

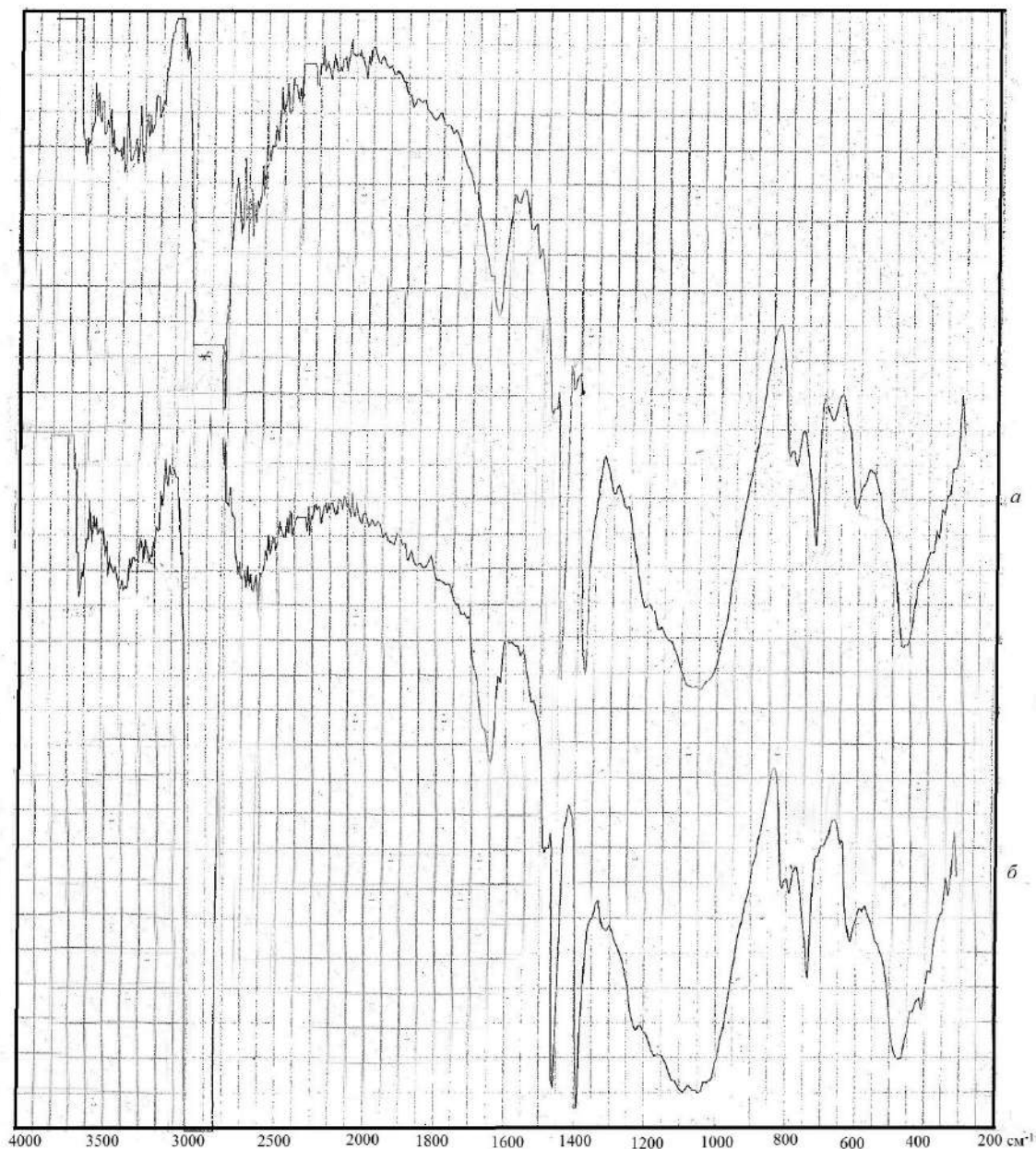


Рисунок 4 – ІЧ-спектри поглинання цеоліту: а – вихідного; б – обробленого молочною кислотою

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

Висновок. Методами фізико-хімічного аналізу визначено структурні особливості природного цеоліту Сокирницького родовища Закарпатської області. Встановлено характер пор цеоліту та їх розміри, що дає підстави використовувати його для очистки стічних вод молокопереробних підприємств завдяки адсорбції молочної кислоти.

Список літератури

1. Топачевский А. В., Цееб Я. Я., Сиренко Л. А., Макаров А. И. "Цветение" воды как результат процессов регуляции в гидробионтах. – В кн., Биологическое самоочищение и нормирование качества воды. – М., 1975. – С. 41-49.
2. Храмцов А. Г. Молочная сыворотка / Храмцов А. Г. – М. : Агропромиздат, 1990. – 240 с.
3. Залашко М. В. Микробный синтез на молочной сыворотке / Залашко М. В., Залашко Л. С. – Минск : Наука и техника, 1976. – 274 с.
4. Ткаченко Т. Л., Семенова О.И., Бублієнко Н.О., Ничик О.В. Оптимізація процесу біохімічного очищення стічних вод молокозаводів. *Экология и промышленность*. – Київ, 2012. – №1. – С. 53-58.
5. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Брек Д.. – М. : Наука, 1976. – 234 с.
6. Ефективне очищення стічних вод. Харчова і переробна промисловість / Кошель М., Шматко Т., та ін. – Київ, 1998. – №6. – С. 27.
7. Технологічні аспекти отримання керамічних сорбентів на основі синтетичних цеолітів / Солоха І. В., Вахула Я. І., Пона М. Т., Чверенчук А. І. // *Восточноевропейский журнал передовых технологий*. – 2013, №4/8 (64). – С. 48-55.

References

1. Topachevsky A.V., Tseeb Y.Y., Sirenko L.A., Makarov A.I. "Flowering" of water as a result of the regulation of processes in aquatic organisms. – In the book, biological self-purification and regulation of water quality. – M. 1975. – P. 41-49.
2. Hramtsov A.G. Whey / Hramtsov A. G. – M.: Agropromizdat, 1990. - 240 p.
3. Zalashko M. V. Microbial synthesis on the whey / Zalashko M.V., Zalashko L.S. – Minsk : Science and Technology, 1976. – 274 p.
4. Tkachenko T.L., Semyonova O.I., Bubliencko N.O., Nychyk O.V. Optimization of biochemical sewage treatment, milk. *Ecology and industry*. – Kyiv, 2012. – №1, p. 53-58.
5. D. Breck Zeolite molecular sieves. – M. : Science, 1976. – 234 p.
6. Koshel M. Shmatko T., et al. Effective treatment of wastewater. Food and processing industry. Kyiv, 1998. – №6. – P. 27.
7. 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.

