

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

На правах рукопису

ГИВЛЮД Анна Миколаївна

УДК 644.6:541.183

**ЗНЕШКОДЖЕННЯ ЗАБРУДНЕНЬ СТІЧНИХ ВОД
МОЛОКОПЕРЕРОБНИХ КОМПЛЕКСІВ
СОРБЦІЙНИМИ МЕТОДАМИ**

21.06.01 – екологічна безпека

ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Науковий керівник:
доктор технічних наук, професор
Гумницький Я.М.

Львів – 2016

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ З ПРОБЛЕМ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД.....	10
1.1. Екологічна ситуація у переробній галузі сільськогосподарської продукції.....	10
1.2. Методи очищення стічних вод переробних підприємств.....	13
1.3. Метод адсорбції та використовувані адсорбенти.....	26
1.4. Закономірності процесу адсорбції.....	29
1.5. Вибір напрямків досліджень.....	32
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖУВАНИХ ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	33
2.1. Стічні води молокопереробних підприємств як об'єкти досліджень.....	33
2.2. Природний цеоліт та його характеристика.....	38
2.3. Апаратура та фізико-хімічні аналізи структури природнього цеоліту....	41
2.3.1. Рентгенофазовий аналіз.....	41
2.3.2. ІЧ- спектроскопічний аналіз.....	43
2.3.3. Електронно-мікроскопічний аналіз.....	43
2.3.4. Пористість.....	44
2.4. Методики визначення концентраційних параметрів системи цеоліт-стічна вода молокопереробних підприємств.....	45
2.4.1. Методика визначення рН середовища. Методика визначення концентрації α -оксіпропіонової кислоти.....	45
2.4.2. Методика визначення концентрації іонів Na^+	47
2.4.3. Методика визначення концентрації альбуміну.....	47
2.4.4. Методика визначення концентрації фосфорних сполук.....	50
2.5. Методики дослідження статичної активності природнього.....	51
2.5.1. Методика експериментального дослідження адсорбційної ємності цеоліту щодо молочної кислоти.....	51

2.5.2. Методика дослідження адсорбційної ємності цеоліту щодо фосфорних сполук.....	52
2.6. Експериментальне дослідження динаміки адсорбції молочної кислоти.....	52
2.7. Дослідження динаміки адсорбції α -оксіпропіонової кислоти природним цеолітом.....	54
2.8. Висновки до розділу.....	55
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ СТАТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛІТУ ЩОДО ОСНОВНИХ КОМПОНЕНТІВ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОПІДПРИЄМСТВ	57
3.1. Експериментальне визначення водневого показника рН α -оксіпропіонової кислоти	57
3.2. Дослідження адсорбційної ємності α -оксіпропіонової кислоти в статичних умовах.....	59
3.3. Розрахунок параметрів адсорбції α -оксіпропіонової кислоти та оцінка ступеня достовірності.....	61
3.4. Фізико-хімічні методи вивчення процесу адсорбції.....	66
3.5. Оцінка процесу сорбції α -оксіпропіонової кислоти визначенням концентрації вивільненого іона натрію.....	71
3.6. Дослідження статичної активності природного цеоліту щодо білка.....	72
3.7. Дослідження статичної активності природного цеоліту щодо фосфорних сполук.....	74
3.8. Зміна водневого показника рН під час сорбції фосфатів.....	79
3.8. Висновки до розділу.....	79
РОЗДІЛ 4. КІНЕТИКА АДСОРБЦІЇ КОМПОНЕНТІВ СТІЧНИХ ВОД ПРИРОДНИМ ЦЕОЛІТОМ.....	84
4.1. Механізм поглинання компонентів стічних вод природним цеолітом.....	84
4.2. Експериментальні дослідження кінетики сорбції α -оксіпропіонової кислоти ($C_3H_6O_3$) природним цеолітом.....	86
4.3. Аналіз зовнішньодифузійної стадії процесу сорбції α -оксіпропіонової кислоти природним цеолітом.....	88

4.4. Аналіз внутрішньодифузійної стадії процесу сорбції α -оксіпропіонової кислоти природним цеолітом.....	95
4.5. Кінетика сорбції білка (альбуміну) природним цеолітом.....	99
4.6. Висновки до розділу	101
РОЗДІЛ 5. ДИНАМІКА ПРОЦЕСУ СОРБЦІЇ α -ОКСИПРОПІОНОВОЇ КИСЛОТИ ПРИРОДНИМ ЦЕОЛІТОМ. ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ	103
5.1. Експериментальні дослідження сорбції компонентів стічних вод молокопереробних підприємств у нерухомому шарі сорбента.....	103
5.2. Математична модель динаміки адсорбції компонентів стічних вод молокопереробних підприємств в шарі сорбенту.....	105
5.3. Запропонована технологічна схема процесу очищення стічної води молокопереробних підприємств.....	109
5.4. Розрахунок еколого-економічного ефекту від впровадження запропонованої технології очищення стічних вод.....	113
5.5. Висновки до розділу	116
ВИСНОВКИ.....	117
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	120
ДОДАТКИ	

ВСТУП

Актуальність теми. У ХХІ столітті екологічні проблеми набувають особливої актуальності у зв'язку з дефіцитом ресурсів та необхідністю збереження навколишнього середовища. Стічні води молокопереробних заводів є одними з найбільш розповсюджених та містять у своєму складі високі концентрації органічних речовин. Питома витрата стічних вод цих підприємств складає 5-7м³ на 1 тону молока, яке переробляється. Екологічна безпека гідросфери залежить від якості очищення стічних вод.

Для очищення стічних вод молокопереробних підприємств використовують різні методи очищення, але найбільш доступними та ефективними є сорбційні, які характеризуються високою ефективністю та дешевизною. Серед різних типів адсорбентів на особливу увагу заслуговують природні цеоліти, які володіють адсорбційними та іонообмінними властивостями. В Україні знаходяться значні запаси природних цеолітів, які використовуються як адсорбенти у природоохоронних технологіях. Вони володіють значною вибірковою адсорбційною та іонообмінною здатністю, що дає змогу прогнозувати високу ефективність у процесі очищення стічних вод і відповідно до існуючих вимог очищені стічні води молокопереробних підприємств можуть скидатись до природних водойм, або повторно використовуватись. Враховуючи, що на багатьох молокопереробних підприємствах очисні споруди відсутні, питання ефективної локальної очистки є необхідним та актуальним.

Стічні води молокопереробних підприємств характеризується різним складом забруднень. У той же час можна виділити ряд забруднювачів, що є характерними для більшої частини підприємств. Зокрема, до цих забруднювачів належить α -оксіпропіонова кислота (молочна кислота), білок та фосфорні сполуки, що використовуються під час миття тари.

Актуальним є визначення сорбційної здатності природного цеоліту щодо цих забруднювачів, побудови ізотерм адсорбції та іонного обміну,

встановлення кінетичних та динамічних закономірностей поглинання забруднювачів з визначенням областей протікання процесу.

Дослідження закономірностей сорбції забруднювачів дасть змогу розробити технологічну схему очищення, впровадження якої дозволить забезпечити екологічну безпеку водних об'єктів та екосистеми в цілому.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри екології та збалансованого природокористування Національного університету «Львівська політехніка» і виконувалась згідно з тематикою науково-дослідницької роботи кафедри «Природоохоронні технології очищення рідинних середовищ адсорбційними (селективними) методами», № державної реєстрації 0111U003993.

Мета та завдання дослідження. Мета роботи полягає у підвищенні екологічної безпеки гідросфери шляхом знешкодження забруднень стічних вод молокопереробних підприємств сорбційними методами.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- провести аналіз стічних вод молокопереробних підприємств та визначити компоненти-забруднювачі, які потребують вилучення;
- дослідити механізм та методи ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям;
- визначити фізико-хімічні характеристики природного цеоліту;
- встановити адсорбційну ємність природного цеоліту щодо забруднювачів стічних вод молокопереробних підприємств;
- експериментально дослідити кінетичні закономірності сорбції α – оксіпропіонової кислоти та білка природнім цеолітом;
- розробити технічні рішення для забезпечення очищення стічних вод молокопереробних підприємств.

Об'єкт дослідження – очищення стічних вод молокопереробних підприємств природнім цеолітом.

Предмет дослідження – встановлення рівноважних значень у системі забруднювач-адсорбент; кінетичні закономірності поглинання; динаміка адсорбції.

Методи досліджень. В експериментальних дослідженнях використовувались стандартні методи хімічного та фізико-хімічного аналізу (рентгенофазовий аналіз, ІЧ-спектрокопія, ртутна порометрія, електронно-мікроскопічний аналіз), електрохімічні методи визначення рН, фотоколориметрія. Обробка результатів експериментів проводилась з використанням математичного програмування в пакеті MS Excel. Для оцінки адекватності математичної моделі досліджуваним процесам використовувались статичні оцінки отриманих залежностей.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше досліджено статичну сорбцію природним цеолітом α -оксіпропіонової (молочної) кислоти та білка, що є основними забруднювачами стічних вод молокопереробних підприємств, встановлено ізотерми адсорбції та описано їх рівнянням Ленгмюра.

2. Вперше встановлено механізм сорбції, що полягає в іонному обміні протонів гідрогену на рухомі протиіони натрію, що нейтралізують кислоту у розчині, зменшуючи її агресивність, та адсорбції кислотного залишку і його знаходженні у поровому просторі цеоліту та взаємодії з каркасною матрицею цеоліту, що підтверджено рентгеноструктурним аналізом.

3. Одержало подальший розвиток дослідження статичної активності фосфорних сполук з різним ступенем заміщення іону водню іоном калію та встановлено різні адсорбційні спорідненості, причому найбільша спорідненість спостерігається для ортофосфорної кислоти, що пояснюється іонообмінним заміщенням іону гідрогену на катіони лужних та лужноземельних металів цеоліту.

4. Досліджено зміну водневого показника рН у зв'язку з поглинанням різних сполук природним цеолітом та подано пояснення цих змін.

5. Одержало подальший розвиток дослідження кінетики поглинання α -оксіпропіонової (молочної) кислоти та білка, встановлено механізм сорбції, що полягає у наявності зовнішньо- та внутрішньодифузійної областей.

6. Вперше визначено коефіцієнти масовіддачі для молочної кислоти в умовах механічного перемішування та узагальнено дослідні дані критеріальною залежністю. Визначено коефіцієнт внутрішньої дифузії для внутрішньодифузійної стадії поглинання α -оксіпропіонової (молочної) кислоти та білка.

7. Одержано вихідні криві динаміки сорбції α -оксіпропіонової кислоти нерухомим шаром цеоліту та запропоновано наближений механізм математичного опису процесу в шарі.

Практичне значення одержаних результатів. Визначено кінетичні коефіцієнти процесу очищення стічних вод молокопереробних підприємств природнім цеолітом, що дозволяє встановити оптимальні параметри для реалізації технічних рішень, що підтверджено позитивним рішенням на видачу патенту на корисну модель. Аналіз даних експериментальних досліджень дає змогу розробити та запропонувати для впровадження технологію очищення стічних вод молокопереробних підприємств від органічних забруднень. Рекомендовано застосовувати відпрацьований адсорбент як добриво. Результати експериментальних досліджень знешкодження шкідливих забруднень стічних вод молокопереробних підприємств пройшли апробацію в умовах ПАТ «Дубномолоко» та передані для промислового впровадження. Наукові та практичні результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес у лекційному курсі та практичних роботах з дисциплін «Інженерна екологія» та «Основи промислової екології» на кафедрі екології та збалансованого природокористування Національного університету «Львівська політехніка».

Особистий внесок здобувача полягає в опрацюванні літературних джерел за темою дисертації, проведенні експериментальних досліджень, систематизації і узагальненні отриманих результатів та висновків, підготовці та оформленні заявки на патент. Постановка завдань та їхнє обговорення

здійснено під керівництвом д.т.н., проф. Гумницького Я.М. та к.т.н., доц. Сабадаш В.В.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації апробовані на міжнародних науково-практичних конференціях: I міжнародній конференції молодих вчених Eco Tour -2013, м. Львів; 3-му міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», 2014 р., м. Львів; міжнародній конференції «The 2nd BUP PhD – training», 2014 р., м. Рогов, Польща; V міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційні енерготехнології», 2015 р., м. Одеса; V всеукраїнському з'їзді екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology – 2015) 2015 р., м. Вінниця.

Публікації. Основні результати досліджень опубліковано у 14 друкованих працях, у тому числі 9 статей у фахових виданнях, з них 2 у наукометричних виданнях, 4 тези доповідей на науково-практичних конференціях, отримано 1 позитивне рішення на видачу патенту на корисну модель.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 135 сторінках машинописного тексту, ілюстровано 35 рисунками, текст містить 8 таблиць, у бібліографії наведено 133 літературних джерел, дисертація містить 7 додатків.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ З ПРОБЛЕМОЮ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

1.1. Екологічна ситуація у переробній галузі сільськогосподарської продукції

На сьогоднішній день у світі, а зокрема й у нашій державі, доволі гостро стоїть питання про вирішення проблеми очищення стічних вод. Усі підприємства харчової промисловості повинні забезпечуватись власним скидають свої стоки у каналізаційну мережу. Згідно з «Правилами приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі каналізації міст та селищ України», ГДК скиду складає близько 500 мг $O_2/дм^3$ за показником ХСК, в той час, коли показники стічних вод підприємств харчової промисловості можуть перевищити ці норми в кілька разів [1].

Насамперед, кожен вид стічної води повинен очищуватися механічно. Цей процес проводиться для того, аби вилучити з стоків різноманітні нерозчинні та мінеральні домішки, що можуть завадити подальшому процесу очистки. До таких часточок відносять пісок, осад різного походження тощо. Для механічного очищення часто використовують ґратки, пісковловлювачі, відстійники [2,3].

Харчова промисловість належить до найматеріалоємніших галузей, тому раціональне використання сировини має особливо важливе значення. У переробних галузях агропромислового комплексу, де в собівартості продукції частка матеріальних й енергетичних витрат становить понад 80 відсотків, особливої актуальності набуває необхідність зниження матеріаломісткості. Цього можна досягти завдяки широкому впровадженню безвідходних технологій, комплексному використанню сировини й вторинних ресурсів у комбінованому виробництві [4]. Ще один важливий аспект проблеми - гарантування екологічної безпеки заводів виробництва харчових продуктів, усунення шкідливого впливу відходів на навколишнє середовище. Проблема утилізації стоків -одна з найважливіших, що постають перед підприємствами

харчової промисловості [5]. В Україні підприємства харчової промисловості зосереджені переважно в західних та південно-східних регіонах, що характеризуються густою мережею водних об'єктів. Це свідчить про нагальну потребу контролю за скидом стічних вод підприємств харчової промисловості у цих регіонах для попередження забруднення водойм [6,7].

До складу харчової входять м'ясна, молочна та рибна промисловість, а також харчосмакова промисловість, що об'єднує групу спеціалізованих підгалузей з виробництва продовольчих товарів переважно із сировини рослинного походження. Самостійну групу галузей становить борошномельно-круп'яна та комбікормова промисловість [8].

Концентровані стоки утворюються на молочних, м'ясопереробних та олійно-жирових підприємствах. Вони характеризуються високим вмістом органічних речовин, тому їх ХСК складає більше, як 2000 мг $O_2/дм^3$ [9].

Хімічний склад стічних вод молочних підприємств залежить від властивостей технологічного процесу та асортименту продукції.

Виробничі стічні води характеризуються такими середніми показниками:

ХСК -----	1500 мг/л,
БСК -----	1200 мг/л,
Завислі речовини -----	320 мг/л,
Азот загальний -----	50 мгN/л,
Фосфор -----	до 15 мг/л,
Жири-----	до 100 мг/л,
Хлориди -----	150мг/л,
Температура-----	до 33°C

Обстеження ряду молокозаводів , що були проведені при погодинному відборі проб , виявило: ХСК стічних вод молокозаводів, які мають цехи з виробництва сиру та твердих жирів, складає від 4000 до 10000 мгО/л; вміст завислих речовин – до 1000 мг/л і більше, вміст жирів сягає 250 -390 мг/л [10].

Високі концентрації легкоокислюваних органічних речовин у стічних водах молокозаводів призводить до різкого зниження розчиненого кисню у водоймах. Крім того характерною рисою цих вод є низьке значення рН

внаслідок утворення кислотних сполук при біохімічному розкладі. Надходження в водні об'єкти значних концентрацій завислих речовин білкового походження призводить до різкого накопичення донних відкладів, для яких характерними є процеси гниття [11,12].

Найбільшою загрозою для водних об'єктів є стічні води виробництв казеїну, твердих сирів, сиру, що характеризується високими показниками ХСК та БСК. Значні концентрації азоту та фосфору, які поступають зі стічними водами до водойм, призводить до їх евтрофікації [13].

До основних проблем молочної галузі можна віднести:

- низький рівень технологічного оснащення молокозаводів;
- застаріле обладнання;
- нерозвиненість ринкової інфраструктури;
- невисокий рівень забезпеченості сировиною та завантаженості потужностей;
- невисоку якість кінцевої продукції підприємств молочної промисловості;
- обмеженість можливості широкої диференціації асортименту через низьку якість сировини;
- зниження попиту на продукти переробки в зв'язку із низькою купівельною спроможністю населення області, зокрема сільських районів;
- високий рівень конкуренції з боку потужних підприємств, оснащених сучасним обладнанням і технологіями, які випускають молочну продукцію під відомими товарними марками «Президент», «Ласуня», «Баланс», «Кремез» «Фанні», «Danone», «Веселый молочник» [14,15].

У відношенні забруднення навколишнього середовища в молочної промисловості треба звертати особливу увагу на так звані "неорганізовані скиди". Мається на увазі скидання сироватки. Це - основна рідина, яка залишається після більшості процесів переробки молока. Вона не є відходом. Сироватка повинна використовуватись на виготовлення різних продуктів. Але часто її не утилізують, а скидають поряд зі стічними водами [16].

Велику кількість сироватки зливають при виробництві сиру. Більшість

молочних заводів не мають належних систем очищення для утилізації сироватки, що призводить до значної втрати потенційних харчових продуктів і джерел енергії, оскільки сироватка містить близько 55% від загального обсягу молока поживних речовин [17]. Натомість скидання у навколишнє середовище стічних вод призводить до екологічних наслідків, зокрема бактеріального забруднення довкілля та значне підкислення стічної води до рН 3.

1.2. Методи очищення стічних вод переробних підприємств

На промислових підприємствах запропоновано заходи попередження забруднення стічних вод [18]:

- організаційні - передбачають попередження спуску стічних вод у водоймища без очищення;

- технічні - передбачають очищення стічних вод різними способами, їхнє повторне використання для технічних потреб і поливання, створення оборотних і замкнених систем водокористування, вдосконалення технологічних процесів на промислових підприємствах з метою зменшення кількості забруднень у стічних водах, перехід на безвідходні та маловідходні технології, скорочення забруднення територій паливно-мастильними та лакофарбовими матеріалами, мінеральними та органічними добривами, тирсою та іншими виробничими відходами, які зі зливними стоками можуть потрапляти у водоймища [19,20].

Очищення стічних вод на промислових підприємствах може здійснюватися за такими напрямками:

- очищення стічних вод на заводських очисних спорудах;
- очищення стічних вод після забруднення на заводських, а потім на міських очисних спорудах з подальшим спуском у водоймища;
- безперервне очищення виробничих стічних вод і розчинів на локальних очисних спорудах протягом визначеного часу, після чого вони потрапляють в обіг, і лише після з'ясування неможливості регенерації усереднюються і передаються на заводські очисні споруди та утилізуються.



Рис. 1.1 - Класифікація способів очищення стічних вод

Основні способи очищення стічних вод поділяються на [21,22]:

- механічні - застосовують для очищення стічних вод від твердих частинок і масляних забруднень. Вибір схеми очищення води від таких речовин залежить від виду, кількості забруднень і необхідного ступеня очищення;

- фізичні - становлять основу термічного очищення, яке застосовується для знешкодження мінералізованих стічних вод;

- хімічні - застосовують самостійно перед подаванням стічних вод у систему оборотного водопостачання, перед спусканням їх у водоймища або міську каналізаційну мережу;

- фізико-хімічні і фізико-механічні - застосовуються для очищення стічних вод на машинобудівних, деревообробних, целюлозно-паперових підприємствах, а також на заводах ДСП, ДВП, де спостерігається велика кількість забруднювачів;

- біологічні – застосовують для очищення стічних вод від багатьох органічних і деяких неорганічних речовин, що викидаються підприємствами харчової, целюлозно-паперової, меблевої промисловостей.

Молокопереробні підприємства широко розповсюджені на теренах України і є пріоритетною галуззю харчової промисловості. Виготовлення молочної продукції передбачає утворення різної кількості відходів на кожному підприємстві за кількістю, показниками забруднення, агрегатним станом [23,24] . Вирішення проблеми екологізації підприємств молочної промисловості має значно покращити екологічний стан відповідної місцевості, адже в більшості випадків стічні води молокозаводів скидаються в каналізаційну мережу чи водойму без попереднього очищення, а забруднюючі речовини газопилових потоків не вловлюються, а безпосередньо викидаються в атмосферне повітря [25,26].

Джерелами забруднення атмосфери на молочних підприємствах є: теплове господарство, автотранспорт, технологічні викиди (організовані і неорганізовані).

На молочному підприємстві кількість і різноманітність відходів залежить від профілю заводу, асортименту продукції, яку він випускає. Заводи по виробництві молока виготовляють продукцію з незбираного молока, казеїн, сухе молоко, сир. При цьому виробництві утворюються продукти, які забруднюють стічні води і атмосферне повітря. При виробництві казеїну джерелом забруднення атмосфери є апарати подрібнення казеїну, казеїнові сушарки. Внаслідок їх дії в атмосферу можливе попадання до 500 мг/м^3 казеїнового пилу, переважно при виготовленні сухого молока [27].

Для зменшення забруднення атмосфери в цехах сушіння використовують фільтри — циклони, мокрі фільтри, рукавні фільтри. Циклони не повністю очищають від пилу, тому біля них ставлять рукавні фільтри. Ефективність роботи фільтрів визначають по втратах продукту. Фільтрування через циклон сухої сироватки призводить до втрат виробництва, які становлять 1,5%. Коли встановлюють рукавний фільтр біля циклону втрати зменшуються до 0,8%. Забруднене повітря яке виходить з сушарок містить 3000-5000 мг/м³ домішок [28].

На заводах, що виготовляють сир, атмосферне повітря забруднює цех виготовлення парафіну концентрація його в повітрі становить до 5 мг/м³ - це пари парафіну. Сироробні заводи скидають стічну воду у каналізацію, яке є грубим порушенням норм, тому що забрудненість цих вод набагато перевищує норми, які дозволяють скидання стічних вод в каналізацію. На підприємствах застосовують комплексну анаеробно-аеробну очистку із застосуванням метанового бродіння [29].

Стічні води молочної промисловості є найбільшою екологічною проблемою. Кількість стічних вод невелика і в середньому коливається і досягає 2000 м³ на добу, так як заводи мають різну потужність [30].

Стічні води утворюються переважно від:

- миття обладнання;
- миття залізничних цистерн;
- миття автомобільних цистерн;
- миття приміщень.

Молочні заводи незалежно від їх розташування повинні будувати очисні споруди. Молокозаводи за межами міст скидають стічні води у відстійники, які не покращують екологічні проблеми. Якщо забрудненість стічних вод міських молокозаводів невелика — до 1000 мг/дм³ по ХСК, то можна застосовувати аеробну очистку.

У молочної промисловості утворюються "неорганізовані викиди" - це скидання сироватки. Сироватка — це рідина, яка залишається після більшості процесів переробки молока і не є відходом. Сироватку можна використовувати

ти на виготовлення різних продуктів, але часто її не утилізують, а скидають разом зі стічними водами [31].

Заводи молочного підприємства при проектуванні очисних споруд не враховують наявності сироватки у стічній воді. Сироватку переробляють на корм тваринам або на харчові добавки, зокрема лактулозу. Сироватка містить до 6 % сухих речовин, 0,1 % жиру, 1 % білків, 1,5 % цукру — лактози [32].

На сьогодні розроблено багато способів утилізації молочної сироватки: теплова обробка, сепарування, консервування, біологічні та мембранні методи обробки тощо.

Найбільш ефективними і поширеними методами очищення стічних вод молочної промисловості є:

- Біологічний метод;
- Мембранний метод.
- Кавітаційний метод;

Біологічний метод.

Підвищення в останні роки інтересу до використання анаеробної ферментації (метанове бродіння) зумовлене необхідністю контролю ситуації внаслідок поширення забруднення навколишнього середовища господарсько-

У [33] приведено дані досліджень стічних вод ВАТ "Яготинський маслозавод". Загальний об'єм стоків становить близько 1800 м³ на добу. Найбільш забруднені стічні води цеху, де виробляють вершкове масло.

На основі аналізу стічних вод та попередніх розробок щодо створення технології очищення концентрованих стоків авторами пропонується застосування метанового бродіння як ступеня попереднього очищення стічних вод. Запропонована комбінована анаеробно-аеробна обробка стоків маслозаводу [34].

За кількісним та якісним складом забруднень стоки молокопереробних підприємств - добре поживне середовище для розвитку метаноутворюючих мікроорганізмів. При використанні анаеробної ферментації утворюється біогаз.

Вихідне значення ХСК стічних вод маслозаводу становить 2400 мг О₂/л. Під час метанового зброджування при швидкості розведення 0,02-0,04 год⁻¹

величина ХСК зменшувалась до 200 мг O_2 /л, значення рН зростало до 6,5-7, вміст амонійного азоту збільшувався до 40 мг/л, що свідчило про інтенсивність розкладання білкових речовин. Ефект попереднього очищення становив 85% за ХСК.

Внаслідок аеробної ферментації ХСК зменшувалось до 40-60 мг O_2 /л, концентрація амонійного азоту - до 2,5 мг/л, що свідчило про процес нітрифікації. Доочищення в біофільтрі забезпечує зниження ХСК до 10-20 мг O_2 /л. Ефект очищення при використанні повної схеми, включаючи метанову, аеробну ферментацію та біологічну фільтрацію, становив 95-97% [35].

До складу очисних споруд Новоград-Волинського сиркомбінату входять пісковловлювач, прояснювач, чотирисекційний аеротенк об'ємом 2000 м³ з низьконапірною аерацією, вторинний відстійник, піщані фільтри, хлораторний і муловий майданчики. Проте, через недосконалість технології, яка не приймає до уваги специфіку забруднень даної категорії стічних вод вони не забезпечують якість очищення, передбачену проектом [36].

Складність біохімічного очищення стічних вод молокозаводів в аеротенках полягає в тому, що стоки містять лактозу, яка швидко метаболізує, і білки, що повільно розкладаються аеробними мікроорганізмами.

Для інтенсифікації очищення стоків такого складу слід оптимізувати процес повітропостачання та включити в технологію очищення стадію метанової ферментації [37].

За низьких значень ХСК застосовувати метантенки економічно не вигідно. Використання лише аеротенка з оптимальним повітропостачанням і біофільтра для очищення стічних вод підприємства при вихідному значенні ХСК 1000 мг O_2 /л дає можливість зменшити його величину після перебування стоків в аеротенку протягом доби до 60-40 мг O_2 /л, на виході з біофільтра - до 20 мг O_2 /л.

Використання метанової ферментації дозволяє додатково отримати метан та білкову біомасу.

В біомасі мікроорганізмів очисних споруд азот міститься, як правило, в амонійній та білковій формах, які легко мінералізуються та активно впливають

на підвищення родючості ґрунтів. Високий вміст біогенних елементів дозволяє суттєво знизити використання мінеральних добрив, особливо фосфорних, які є необхідним фоном під час внесення в ґрунт органічних добрив [38].

Особливістю активного мулу метанової ферментації є високий вміст ціанокобаламіну - 40-50 мкг в 1г сухої речовини, тоді як в активному мулі, що утворюється під час аеробного окиснення, 25-30 мкг в 1 г. Це дає можливість використання анаеробного активного мулу як кормового вітаміну B₁₂.

За результатами аналізу теоретичних і експериментальних розробок авторами опрацьовано схему, яка включає стадію метанової ферментації - для попереднього оброблення концентрованих стічних вод, аеробну ферментацію - як основний етап очищення і біологічну фільтрацію - для доочищення[39,40].

Застосування запропонованої схеми дозволяє практично повністю очистити такі стоки та поліпшити стан гідросфери країни.

Мембранні методи.

Оскільки підприємства молочної промисловості споживають велику кількість води та є джерелами утворення великих об'ємів стічних вод, доцільно було б їх переробляти з можливістю подальшого використання сконцентрованих компонентів. Оскільки існуючі методи очищення не дозволяють повністю вилучити цінні компоненти з стічних вод, для цього потрібно застосовувати нові технологічні процеси та обладнання. Зокрема, дуже перспективним в цьому плані є використання мембранних технологій, що дозволяють одночасно сконцентрувати необхідні складові стоків та отримати воду, придатну для повторного використання[41,42].

У [43] приведено результати дослідження мембранних процесів. Автори використовували модельні розчини змивних вод після першого споліскування технологічного обладнання (без миючих реагентів). Розчини готували шляхом розбавлення молока дистильованою водою у співвідношенні 1:5.

Експерименти проводилися на лабораторній установці тупикового типу. Використовували зворотно осмотичні мембрани НаноРо серії К (ЗАТ «РМ

Нанотех», Росія), ефективна площа яких складала $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$. Температуру розчину підтримували на рівні $20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, робочий тиск становив 1,0 МПа.

Загальну концентрацію мінеральних речовин вимірювали за допомогою кондуктометра HANNA Instruments DIST 1 з автоматичним компенсатором температури. Сухі речовини визначали за допомогою рефрактометра УРЛ-1.

За допомогою зворотного осмосу модельний розчин стічних вод було сконцентровано до вмісту сухих речовин у ретентаті 112 г/л, що відповідає значенню вмісту сухих речовин молока. При цьому питома продуктивність мембрани знизилася у 3 рази. При досягненні вмісту сухих речовин 70-75 г/л спостерігалось різке зниження продуктивності, що, очевидно, зумовлене збільшенням осмотичного тиску розчину та забрудненням мембрани. Останнє спричинене осіданням на поверхні мембрани в першу чергу білків, які утворюють гелевий шар, що слугує в якості динамічної мембрани, та інших компонентів розчину (лактози та мінеральних солей)[43,44].

Під час розділення модельного розчину питома продуктивність знизилася від $19 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ до $6,2 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. При цьому ступінь концентрування розчину складав 6,0. Тривалість концентрування становила 820 хв.

Характеристика отриманого пермеату та концентрату розчину наведена в таблиці 1.1. Ефективність вилучення компонентів з розчину зворотним осмосом для жиру, білків, лактози складала 100% та 97% для мінеральних речовин. При цьому вміст солей в пермеаті становив лише 0,03 г/л (табл. 1.1). Ефективність очищення стічних вод представлена показником кількості очищеної води, що є основним параметром обробки стічних вод. За допомогою зворотного осмосу вдалося вилучити до 80% води. Отриману воду (пермеат) можна використовувати для технічних потреб на підприємстві (для миття технологічного обладнання та виробничих приміщень), адже у ній відсутні органічні речовини та незначний вміст солей [45].

Таблиця 1.1

Характеристика концентрату та пермеату модельного розчину

	Жири, г/л	Білки, г/л	Лактоза,	Мінеральні	Вміст

			г/л	речовини, г/л	сухих речовин, г/л
Пермеат	0,0	0,0	0,0	0,03	–
Ретентат	25,8	28,2	46,8	3	112

Застосування мембранних процесів, зокрема зворотного осмосу, для очищення стічних вод дозволяє повернути у виробництво такі цінні компоненти, як білки та лактозу, що дає можливість отримання додаткової кількості продуктів кормового або харчового призначення, та зменшити витрату води заводом шляхом повторного використання пермеату.

Кавітаційний метод.

Останніми роками розвиток і введення нових технологій, зокрема в галузі очищення, пов'язані з кавітаційними процесами. До однієї з головних особливостей ультразвукових хімічних реакцій належить те, що вони проходять у водному середовищі, насиченому тим чи іншим газом, що дає змогу змінювати кінетику процесу[42].

Дослідження впливу газів різної природи в озвучуваному середовищі проводилися на різних видах мікроорганізмів. Досліджено, що ультразвук має згубний вплив на бактерії роду *Bacillus* в атмосфері газів (кисень, аргон, гелій, вуглекислий газ), і встановлено, що найвищий бактерицидний ефект (91,7%) досягається в режимі обробки Аг/УЗ. Використання УЗ при високому рівні інтенсивності дезінфікує воду як від мікроорганізмів групи кишкової палички, так і від гетеротрофних бактерій. В роботі проведено скануючу електронну мікроскопію (СЕМ) оброблених ультразвуком клітин кишкової палички і *L. Monocytogenes*, що містилися в молоці, СЕМ зображення показали, що ультразвукова обробка спричинила фізичне пошкодження клітинної стінки і клітинної мембрани бактерій, що призводить до їх інактивації [46].

Озвучення дріжджових суспензій в присутності кисню чи пероксиду водню значно підвищує ефективність зменшення хімічного споживання кисню (ХСК) для сумішей порівняно із впливом одного УЗ чи пероксиду водню.

Дослідження показали, що під час озвучення в атмосфері кисню ХСК бактеріальної дисперсії зменшується на 50–61% за 60 хв. Комбіновані процеси з використанням ультразвуку пришвидшують очищення [47].

Для ідентифікації мікроорганізмів у стічній воді молокозаводу проводили мікроскопування фіксованих зразків бактерій. Після дослідження морфологічних ознак цих мікроорганізмів було встановлено, що переважають молочнокислі бактерії роду *Lactobacillus* і *Leuconostoc* [48].

Для проведення дослідів використано модельні розчини з підвищеним вмістом молочнокислих бактерій, приготувані з молочної сироватки, яка містить інгредієнти виробничих стічних вод молокозаводу.

Згідно з експериментальними даними, дія самого аргону веде до зменшення кількості мікроорганізмів, а озвучування лише підсилює бактерицидний ефект досліджуваного газу. Через 60 хв дії УЗ хвиль і аргону кількість клітин зменшується в 2,55 рази порівняно з початковим значенням. Збільшення тривалості обробки до 2 год дало змогу досягти зниження мікробного числа в 4,5 рази. При продуванні сироватки вуглекислим газом і за одночасної дії ультразвукових хвиль протягом двох годин кількість мікроорганізмів зменшилася в 9,43 рази. Ультразвуковим обробленням сироватки в атмосфері кисню протягом 2 год у 3,66 рази скорочено загальну кількість бактерій, хоча протягом перших 30 хв обробки спостерігалось накопичення мікроорганізмів, що пов'язано з присутністю аеробних бактерій у досліджуваному розчині. Подальша сумісна дія УЗ і O_2 призводить до перенасичення розчину цим газом і механічного руйнування бактеріальних клітин. Найефективнішим виявилось застосування гелію в ультразвуковому полі, вже через 1 год озвучення концентрація бактерій зменшилася в 10,7 рази, а через 2 год – в 20,38 рази. Як свідчать отримані дані, використання УЗ і гелію є доцільнішим, якщо мікроорганізми знешкоджено за першу годину. Насичення води, озвученої тим чи іншим газом за атмосферного тиску, призводить до посилення бактерицидного ефекту, сприяє легшому утворенню кавітації [47].

Електрохімічні методи (електрокоагуляція та електрофлотація).

Застосування методів електрокоагуляції та електрофлотації є одними з перспективних та ефективних способів очищення висококонцентрованих стоків м'ясних виробництв поряд із загальноприйнятими методами механічного, біологічного й фізико-хімічного очищення [49,50].

Переваги цих методів полягають у властивості електричного струму електролітично розкласти воду та розчинені забруднюючі речовини. Основним недоліком такої технології є підвищені витрати електричної енергії, тому її практичне використання перспективне лише для невеликих об'єктів.

Під час дослідження можливості очищення стічних вод ТОВ «Коломийський м'ясокомбінат» за допомогою природного цеоліту (Сокирницьке родовище Хустського району Закарпатської області (Україна), модифікованого гідроксидом заліза, в процесі електрофлотокоагуляційної обробки проби стічних вод (СВ) відбиралися на вході (до механічного очищення) і в камері змішання (після очищення у вторинних відстійниках).

У процесі електрохімічного очищення збільшували кількість знешкоджуючих зі СВ органічних речовин за рахунок їх адсорбції гідратованою поверхнею глинистих частинок, доданих в очищену воду. Бентонітова глина, забруднена органічними речовинами, може бути використана в промисловості під час виготовлення порошку для пожежогасіння, піногасників бурових розчинів, додатків до них та ін [51].

Характеристика та усереднений склад СВ «Коломийського м'ясокомбінату» були наступними:

Склад, мг/дм³:

зважені речовини – 770;

хлориди – 791;

сульфати – 117;

азот амонійний - 3,6;

жири – 216;

pH - 7,7;

ХСК мг /дм³ – 836;

БСК мг /дм³ – 625.

Дослідження проводили в скляному циліндрі, що імітував електрофлоотокоагулятор колонного типу, в нижній частині якого були розміщені залізні пластини, під'єднані до джерела постійного струму.

Бентонітову глину використовували у вигляді 30% водного розчину. Ступінь очищення СВ характеризували величиною ХСК.

Зниження ХСК спостерігали під час обробки СВ електрофлоотокоагуляцією протягом 6 хв при густині струму 100 А/м².

Встановлено, що збільшення тривалості обробки (від 4 до 10 хв) і густини струму (від 60 до 150 А/м²) не впливають на подальші зміни величини ХСК [52].

Після електрофлоотокоагуляційної обробки в СВ додавали сорбент – бентонітову глину. Суміш перемішували протягом 30 с, потім залишили на 30 хв і фільтрували. Сорбуюча властивість бентонітової глини, обробленої сорбентом СВ після електрофлоотокоагуляції, підтвердилася зменшенням ХСК. Однак необхідно відмітити, що частинки сорбенту мають невеликий діаметр (від 20 до 50 мкм), повільно седиментують, тому фільтрування через фільтр «жовта стрічка» і беззольний фільтр відбувається досить повільно [53,54].

У подальшому СВ обробляли в електричному полі постійного струму разом із бентонітовою глиною, при цьому розчин мінералу дозували безпосередньо перед електрофлоотокоагуляцією. Електрообробку здійснювали за густини струму 60 А/м², змінюючи кількість сорбенту та тривалість обробки.

Візуально, через 1 хв, починався інтенсивний процес коагуляції дисперсних частинок, через 2 хв розчин змінював колір, набуваючи зеленуватого відтінку, що підтверджувало появу в ньому гідроксиду заліза. Через 3 хв від початку обробки спостерігалась седиментація частинок, а через 5–6 хв практично всі пластівці піднімались на поверхню рідини, утворюючи стійкий шар піни. Розчин ставав прозорим. Після збору піни, яка складала 5–6 % від об'єму рідини, розчин відстоювали протягом 30 хв і фільтрували через фільтр (ж. с.) [55,56].

Фільтрування розчину відбувалось швидко та якісно. Експериментальні дослідження дали змогу встановити оптимальні умови проведення процесу (доза сорбенту, густина струму, тривалість обробки СВ). Згідно отриманих даних, оптимальні параметри очищення були наступними: доза сорбенту 30 мг/дм³, густина струму 60 А/м², тривалість обробки 3 хв.

В подальшому було виконано дослідження, що стосувались очищення СВ «Коломийського м'ясокомбінату» в умовах забезпечення потреб їх скиду в систему каналізації міста. Дані щодо очищення наведені в табл. 1.2.

Вміст сульфатів і хлоридів у СВ, згідно отриманих даних, перевищує допустимі значення, що не дозволяє скидати їх у каналізацію. Це пов'язано з тим, що у водопровідній воді, яку використовують для промислових потреб, концентрація цих аніонів складає, мг/дм³: за сульфатам – 124,3, за хлоридам – 650. Тому з метою зменшення їх концентрації водопровідну воду пропонується додатково піддавати знесоленню [57,58].

Таблиця 1.2

**Результати очищення СВ м'ясокомбінату, оброблених бентонітовими
глинами, модифікованими гідроксидом заліза в процесі
електрофлотокоагуляції**

Показник	Концентрація		Нормативні вимоги до скиду
	до очищення	після очищення	
pH	7,7	8,1	6,5-9,0
БСК ₅ , мг O ₂ /дм ³	550	32	–
БСК _{повн} , мг O ₂ /дм ³	2696	141	200
Вміст, мг O ₂ /дм ³ зважені	769,5	200	200

речовини			
хлориди	791	404,5	230
сульфати	116,8	80,6	25
азот амонійний	3,6	0,6	2
жири	216	2,5	50

1.3. Метод адсорбції та використовувані адсорбенти

Як відомо, будь-яка поверхня, незалежно від агрегатного стану поділюваних нею речовин, володіє деяким запасом вільної енергії. В силу другого закону термодинаміки поверхню розділених нею речовин (як і будь-яка система, що володіє запасом вільної енергії) прагне до мимовільного зменшення цієї енергії. Це прагнення і є прямою або непрямою причиною різноманітних фізичних явищ, в тому числі і адсорбції.

Адсорбція - це в широкому сенсі процес мимовільної зміни концентрації речовини на поверхні розділу двох фаз, а в більш вузькому сенсі - це підвищення концентрації однієї речовини на поверхні розділу двох фаз, з яких одна зазвичай є твердим тілом. Відповідно до загальної термінології речовина, на поверхні якої відбувається накопичення іншої речовини, називається адсорбент, а поглинена речовина - *адсорбтив* або *адсорбат* [59,60].

Розрізняють *фізичну*, або ван-дер-ваальсову, та *хімічну* адсорбцію, або хемосорбцію. У першому випадку адсорбційні сили мають ту ж природу, що і міжмолекулярні, або ван-дер-ваальсові, сили. Фізична адсорбція завжди оборотна. При хімічній адсорбції адсорбційні сили мають хімічну природу. Хемосорбція зазвичай незворотна [61,62].

Як показали дослідження, процеси адсорбції (так само як і інші види сорбційних процесів) оборотні. Частинки, що знаходяться в адсорбційних шарах, не закріплені міцно. Деякі з них можуть виходити за межі дії сил тяжіння адсорбенту, тобто відриватися від поверхні адсорбенту і йти в

навколишній простір. Такий зворотний процес носить назву десорбції. Згодом обидва процеси призводять систему в стан адсорбційного рівноваги, при якому середнє число часток, що покидають поверхневий шар, дорівнює кількості адсорбованих частинок за той же відрізок часу [63]. Процес адсорбції екзотермічний, отже, відповідно до принципу Ле Шательє його вигідно здійснювати при порівняно низьких температурах. Досвід показує, що з підвищенням температури в силу збільшення коливання частинок, адсорбованих поверхнею, рівновага зсувається в бік процесу *десорбції*. Крім оборотності і екзотермічності, адсорбція характеризується і третьою загальною ознакою - надзвичайно малою енергією активації, тобто низьким енергетичним бар'єром, а отже, більшою швидкістю її протікання. Завдяки цьому адсорбція з енергетичної сторони має багато схожого з оборотними екзотермічними реакціями, однак відрізняється від них і від хемосорбції набагато меншою величиною теплового ефекту. Найчастіше адсорбція носить вибірковий характер [64,65].

Розрізняють:

- 1) адсорбцію - поглинання поверхнею твердого тіла або поглинання на межі розділу рідина - рідина і рідина - газ (пара);
- 2) адсорбцію - об'ємне поглинання рідиною або твердим тілом;
- 3) хемосорбцію - поглинання з утворенням хімічних сполук;
- 4) капілярну конденсацію - утворення рідкої фази в порах і капілярах поглинача [66,67].

Для твердого адсорбенту і адсорбованого газу кількість адсорбованої речовини буде зростати в міру збільшення адсорбуючої поверхні. Отже, щоб досягти великого адсорбційного ефекту, необхідно мати якомога більшу поверхню поглинача. Здатність адсорбенту до поглинання газів визначається не тільки його пористістю, але і фізичним станом; так, адсорбенти в аморфному стані краще адсорбують гази, ніж в кристалічному [68,69].

Адсорбція на межі поділу рідина - газ відрізняється деякими характерними особливостями в порівнянні з процесом адсорбції на кордоні тверде тіло - газ. По-перше, рівноцінність всіх ділянок рідкої поверхні

виключає орієнтацію молекул адсорбента в суворо визначених її місцях. По-друге, молекули адсорбтива мають можливість вільно переміщатися по поверхні і знаходитися в тепловому русі. Величина адсорбуючої поверхні S рідини може бути точно виміряна, чого майже не можна зробити щодо, наприклад, твердих адсорбентів [70,71]. Характерною відмінністю адсорбції на межі поділу рідина - газ є і те, що зміна поверхневої енергії в процесі адсорбції може бути визначено безпосередньо. Всі розчинні речовини по їх здатності адсорбуватися на межі розділу рідина - газ діляться на дві групи: поверхнево-активні і поверхнево-неактивні речовини [72,73]. Перші повинні володіти меншим поверхневим натягом, ніж розчинник, порівняно малою розчинністю, а також здатністю різко змінювати властивості поверхні адсорбенту в результаті утворення тонких мономолекулярних адсорбційних шарів. Поверхнево-активні речовини за своїми фізико-хімічними властивостями діляться на три групи: молекулярні, іоногенні - аніоно-активні і іоногенні - катіоно-активні [74,75].

На межах поділу тверде тіло – рідина розрізняють два види адсорбції – молекулярну, або адсорбцію неелектролітів, коли тверде тіло адсорбує молекули адсорбтива, і адсорбцію іонну, коли адсорбент вибірково поглинає з розчину один з видів іонів розчиненого електроліту [76,77].

Як адсорбенти на практиці застосовують деревне і кістяне вугілля, силікагель, високодисперсні метали, отримані відновленням їх з оксидів, природні цеоліти [78].

Серед численних природних мінеральних утворень різного походження (осадового, вулканічного й ін.) найбільше практичне застосування знаходять дисперсні кремнеземи, глинисті мінерали (шаруваті і шарувато-стрічкові алюмо-залізо-магнієві силікати) і цеоліти. Вони широко використовуються як ефективні сорбенти, іонообмінники, наповнювачі полімерів, фільтруючих матеріалів, носіїв каталізаторів [79,80].

Активоване вугілля отримують шляхом відповідної активації вугілля-сирцю твердих деревних порід. Вугілля-сирець піддають термічній обробці для збільшення питомої поверхні. Активування вугілля здійснюють в атмосфері

водяної пари або вуглецю (IV) оксиду при температурі 700-900 ° С. При цьому вугілля частково реагує з CO_2 і водяною паром з утворенням CO і H_2 [81,82].

У досліджених адсорбційних та інших фізико-хімічних властивостей природних і модифікованих цеолітів головну увагу звертається зазвичай на клиноптилоліт, як на найбільш поширений цеоліт, і в меншій мірі - на морденіт та інші природні цеоліти [83,84].

В твердому пористому тілі, в залежності від розмірів пор, розрізняють: мікропори, перехідні пори (мезопори) і макропори. Природні цеоліти характеризуються первинною та вторинною пористістю. Первинна пористість (мікропористість) обумовлена специфічним кристалічним з'єднанням частинок цеоліту, яка залежить від його природи [85,86]. Між частинками цеоліту знаходиться материнська і вміщуючі породи. Ця система обумовлює вторинну пористість, тобто наявність перехідних і макропор [87,88].

Система вторинних пор природних цеолітів, яка утворена супер-мікропорами, перехідними і макропорами. Вторинні пори визначають поглинання порівняно великих молекул і грають важливу роль для ряду сорбційних і каталітичних процесів [89,90,91].

1.4 Закономірності процесу адсорбції

Кількісно адсорбція може бути виражена за допомогою декількох величин:

1. Великою a , представляючи собою кількість адсорбтива, що знаходиться в обсязі адсорбційного шару, що відповідає одиниці маси адсорбенту. Цю величину зазвичай вимірюють в моль/г.

2. Великою α , яка показує кількість адсорбованої речовини, що припадає на одиницю поверхні адсорбенту. Ця величина представляє собою щось інше, як поверхневу концентрацію адсорбтива. Одиницями виміру її є моль / m^2 і моль / cm^2 .

3. Введення Гіббсом величини Γ , яка представляє собою надлишок числа молей адсорбтива в обсязі поверхневого шару площею 1 см^2 в порівнянні з числом його молей в тому ж обсязі, якби у міжфазній межі не відбувалося зміни концентрації адсорбтива. При малих концентраціях адсорбтива гібсова адсорбція Γ близька до поверхневої концентрації a , при великих концентраціях адсорбтива величина Γ відрізняється від a . У випадках, коли до тих чи інших причин концентрація адсорбтива в поверхневому шарі менше його концентрації в обсязі, величина Γ від'ємна, а саме явище називається негативною адсорбцією.

Рушійною силою процесу адсорбції є різниця концентрацій (парціальних тисків) адсорбтиву в газовій чи рідкій фазі та рівноважної концентрації речовини що вилучається на поверхні адсорбенту. Для розрахунків процесу адсорбції потрібно встановити закономірності зміни рівноважних концентрацій речовини залежно від основних факторів процесу [92,93].

Основна інформація про сорбційні властивості матеріалу і характер адсорбції на ньому окремих речовин може бути отримана з ізотерм адсорбції, які характеризують залежність сорбційної ємності A від концентрації C (чи тиску P) компоненту, що сорбується, при постійній температурі: $A = f(C)$ для рідкої фази чи $A = f(P)$ для газів.

Ізотерми адсорбції є важливою характеристикою адсорбційних властивостей простих твердих тіл. Конкретна форма цієї залежності визначається властивостями та механізмом взаємодії адсорбенту та речовини яка поглинається.

Теорія вивчення адсорбційних явищ ще не досягла такого етапу, коли по відомим фізико-хімічним властивостям газів, рідин та твердого тіла можна було б розрахувати ізотерму адсорбції, не проводячи експериментальних дослідів, тому ізотерми адсорбції визначаються найчастіше дослідним шляхом. Якщо теоретичне рівняння ізотерми адсорбції добре відтворює експериментальні дані, то можна розрахувати невідомі величини адсорбції при різних умовах і визначити певні геометричні параметри твердих тіл [94].

Спробам описати експериментальні ізотерми за допомогою різних теоретичних рівнянь присвячено багато робіт. Проте єдиної теорії, яка б достатньо конкретно описувала всі види адсорбції на різних поверхнях розділу фаз, не існує. Ряд теорій адсорбції описують окремі види адсорбції на поверхні розподілу тверде тіло – газ чи тверде тіло – рідина: молекулярна, полімолекулярна, потенційна, об'ємного заповнення мікропор та ін. [95,96].

Відповідно до запропонованих теорій адсорбції існують рівняння ізотерм адсорбції для адсорбентів різної природи й різної структури, які використовуються при розрахунках робочих характеристик процесу

Для аналітичного опису ізотерми мономолекулярної адсорбції найчастіше використовується рівняння Ленгмюра [92]:

$$A = Am \frac{kC}{1 + kC} \quad (1.1)$$

де A – питома адсорбція, ммоль/г;

Am – гранична адсорбція, ммоль/г;

C – рівноважна концентрація адсорбату, ммоль/г;

k – адсорбційна константа.

Рівняння Ленгмюра описує ізотерму адсорбції в усіх областях рівноважних концентрацій.

В області проміжних рівноважних концентрацій залежність адсорбції від концентрації часто описують рівнянням Фрейндліха, в основі якого лежить припущення, що ізотерма адсорбції є параболою [92,97]:

$$A = K \cdot C^{1/n}, \quad (1.2)$$

де K і $1/n$ – константи.

Константа K залежить від природи адсорбенту і адсорбату, і коливається в широких межах. Показник $1/n$ коливається в межах 0,1-1 і залежить від температури і природи адсорбату.

Найбільш універсальним рівнянням, за допомогою якого можна описати всі види ізотерм є рівняння БЕТ [92,95]:

$$A = \frac{Am \cdot C \cdot P}{(Ps - P) \left[1 + \frac{(C - 1)P}{Ps} \right]}, \quad (1.3)$$

де Am – величина адсорбції, яка відповідає молекулярному покриттю;

$$C = \frac{\exp(E_1 - E_L)}{R_T}, \quad (1.4)$$

де E_1 – теплота адсорбції в першому шарі, E_L – теплота конденсації, $(E_1 - E_L)$ – чиста теплота адсорбції.

1.5 Вибір напрямків досліджень

Відповідно до мети роботи та аналізом літературних джерел постановлено наступні напрямки досліджень:

1. Методами фізико-хімічного аналізу встановити можливість сорбції α – ОПК природнім цеолітом.
2. Вивчити сорбційну здатність природнього цеоліту до сполук органічного походження та розрахувати ізотерми сорбції за допомогою моделей Ленгмюра і встановити їх коефіцієнти.
3. Встановити кінетичні та динамічні закономірності процесу адсорбції органічних сполук, що знаходяться у промислових стоках молокопереробних підприємств.
4. Запропонувати економічний спосіб очищення стічних вод молокопереробних підприємств.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖУВАНИХ ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Стічні води молокопереробних підприємств як об'єкти досліджень

Молоко на молокопереробних підприємствах переробляється на ряд продуктів, а саме [96,97]:

- вершки,
- сметану,
- кисломолочний сир,
- масло,
- йогурти,
- кефір,
- закваски,
- молочні консерви,
- сухі молочні продукти,
- морозиво.

З вторинної молочної сировини виготовляють молочний білок, харчовий та технічний казеїн, молочний цукор, згущену молочну сироватку, замінник незбираного молока [98,99].

На шляху отримання кінцевих продуктів, молоко проходить ряд процесів, у ході проведення яких утворюється значна кількість стічних вод.

Стічні води молокопереробних підприємств, як правило, поділяються на дві категорії:

- висококонцентровані (сироватка та меліса), які утворюються в цеху виробництва сирів, молочного цукру і альбумінованого сиру;
- низькоконцентровані, які утворюються під час миття тари, технологічного обладнання та приміщень від забруднень залишками молока, продуктами його переробки, миючими засобами, тощо [100,101].

Розрізняють первинну, або неповну, та повторну, або повну, обробку молока.

Первинна обробка молока включає [102,103]

- очищення його від механічних домішок,
- охолодження,
- зберігання за низької температури і
- транспортування.

Первинну обробка здійснюється в молочних цехах, де знаходиться робочі приміщення: молокозливне для приймання, очищення і дослідження молока та мийне — для миття, дезінфекції, сушіння та зберігання доїльної апаратури й молочного посуду. Нормативне водовідведення на молокозаводах становить 3-4 м³ на 1 т переробленого молока, за іншими відомостями – 5-7 м³/т, а на практиці водовідведення може досягати 15 м³/т. Основний обсяг стічних вод на молокопереробних підприємствах утворюється після миття основного технологічного обладнання (ємностей, трубопроводів, тари).

Молокопідприємства здійснюють повторну обробку молока, яка полягає у:

- очищенні на відцентрових очисниках,
- нормалізації за вмістом жиру,
- пастеризації,
- охолодженні і
- розливанні у фляги або розфасованні у тару.

Для виробництва кисломолочної продукції застосовують бактеріальні закваски, виготовлені на чистих культурах відповідних видів мікрофлори. Для всіх типів заквасок застосовують природні компоненти, такі як молочна кислота, етиловий спирт і вуглекислий газ. Під час молочнокислого бродіння, яке спричинюють молочнокислі бактерії, лактоза зброджується з утворенням молочної кислоти. Молоко скисає, а наявний казеїн зсідается і утворює згусток.

Отже, основними забруднюючими компонентами стічних вод є:

- молочна кислота (α -оксіпропіонова кислота);

- молочні білки (альбуміни);
- меліса;
- сироватка;
- жири;
- лактоза;
- фосфорні сполуки.

Фазово-дисперсний склад забруднень неоднорідний. Зважені речовини представлені частками сиру і жиру, сирним зерном, молочними плівками. На зважені речовини доводиться до 45% всіх органічних забруднень. Мінеральна частина зважених речовин представлена переважно частинками ґрунту, піску, що потрапляють в стоки при митті приміщень. До 30% всієї органіки припадає на гідратовані частки молочного жиру і білка. У розчиненому стані (25% всього органічних забруднень) знаходяться лактоза і органічні кислоти. Досить багато в стоках може бути хлоридів, їх зміст для сироробних заводів досягає 800- 1000 мг/л [104]. Найбільш забруднену стічну воду (при однаковому питомому водовідведенні) генерують підприємства з низькою глибиною переробки молока (скидання сироватки) і неконтрольованими втратами (скидання неякісного сировини, винос білка) [105].

На молокопереробних підприємствах середньої продуктивності утворюється близько 80-90т за добу сироватки та 20т за добу меліси, які потребують ефективної утилізації. ХСК сироватки і СВ становить близько 70000 та 3000 мг/л, а недостатнє промислове використання відходів призводить до великих втрат цінних речовин, зниження ефективності виробництва та необхідності сплати штрафів за скидання викидів.

Свіжі виробничі стоки молокопереробних підприємств мають білий або жовтуватий колір. Високі концентрації легкоокислюваних органічних речовин у стічних водах молокопереробних заводів призводить до різкого зниження розчиненого кисню у водоймах. Так як у стічних водах містяться білкові речовини, вуглеводи і жири, вони швидко піддаються загниванню і закисанню. Настає зброджування молочного цукру в молочну кислоту, що призводить до осадження казеїну та інших протеїнових речовин. Загнивання останніх

супроводжується виділенням дуже неприємного запаху, рН стічних вод при цьому знижується до 4,5 . Виробничі стічні води молочних заводів , крім перерахованих вище забруднень , містять хімічні сполуки, що застосовуються для мийки ємностей , апаратури та підлог (детергенти) . Стічні води підприємств молочної промисловості у разі скидання їх у водойми без попереднього очищення мають шкідливий вплив на воду останніх. В результаті біохімічного окислення органічні сполуки, що містяться в стічних водах , з водойм поглинають велику кількість кисню , внаслідок чого фауна і флора водойм можуть загинути [104]. Органічні речовини, що потрапляють у водойми зі стічними водами молокопереробної промисловості , викликають процеси гниття . У результаті чого різко зменшується вміст кисню у воді , що викликає так звані замори - масову загибель риб та інших тварин. Забруднення природних вод призводить до порушення якості питної води, викликає різні захворювання, завдає естетичний збиток, тобто населення не може використовувати водойми з рекреаційною метою [106].

Обстеження ряду молокозаводів , що були проведені при погодинному відборі проб , виявило: ХСК стічних вод молокозаводів, які мають цехи з виробництва сиру та твердих жирів складає 4000-10000 мгО²/л; вміст завислих речовин – до 1000 мг/л і більше, вміст жирів - 250 -390 мг/л.

Показники забруднень стічних вод деяких молокопідприємств наведено у табл.2.1.

Таблиця 2.1

Показники забруднень стічних вод молокопереробних заводів

Походження стічної води	Показники забруднень		
	БСК, мг/л	ХСК, мг/л	Співвідношення БСК:ХСК
Київський ГМЗ №3	2200	2700	0,815
Козятинський мол завод	2600	3310	0,785
Броварський молзавод	2620	3320	0,789

Середнє	2473	3110	0,796
---------	------	------	-------

Найбільшою загрозою для водних об'єктів є стічні води виробництв казеїну та твердих сирів, що характеризується високими показниками ХСК та БСК. Їх характеристика подана у табл.2.2.

Таблиця 2.2

Характеристика стічних вод молоко -, масло - та сироробних заводів

Завислі речовини мг/л	БСК повн., мг/л	ХСК, мг/л	Нафтопродукти, мг/л	Нітроген амоній-	Флюор , мг/л	Хлориди, мг/л	Примітка
350	1200	1400	10	60	8	150	Жири до100
600	2400	3000	10	90	16	200	Жири до 100

Як правило, традиційними методами очищення стічних вод на молокозаводах є [107]:

- механічні;
- фізико-хімічні;
- біологічні методи.

Фізико-хімічні методи обробки формуються наступними технологіями: коагуляція, фільтрування, флоатація, відстоювання, адсорбційні процеси, реагентна обробка, баромембранні процеси.

Найдоступнішою і досить ефективною з перерахованих технологій є флоатація з попередньою обробкою стоку коагулянтном, яка використовується найбільше при проектуванні локальних очисних споруд. Реагентна флоатація, будучи ефективною щодо жирових забруднень, не може вирішити проблему очищення від розчинених забруднень (вуглеводів). Крім того, в процесі роботи

флотатора утворюється потік концентрованих стічних вод (до 10% об'єму вихідного стоку), який вимагає стабілізації і зневоднення.

Біологічні методи видалення органічних забруднень із стічних вод вважаються найбільш економічно ефективними та екологічно прийнятними - і одночасно важкоорганізованими. Найбільш широке поширення набуло очищення за допомогою аеробних мікроорганізмів, що здійснюється в аеротенках. Однак стосовно висококонцентрованих стічних вод молочної промисловості традиційні технології аеробного біологічного очищення в аеротенках мають істотні недоліки:

- висока витрата електроенергії на аерацію;
- високий приріст надлишкової біомаси з поганими водовідштовхуючими властивостями і вимагає стабілізації;
- нестійкість до великих за обсягом скидів легкоокислюваних забруднень, перерви в подачі стічних вод.

Разом з тим у природі існують безпечні можливості очищення води з вирівнюванням у ній сольового балансу при проходженні води через наземні та підземні горизонти мінералів, що мають великі адсорбційні властивості щодо антропогенних токсичних речовин (глини, алюмосилікати, цеоліти тощо). Такі природні мінерали-адсорбенти при очищенні стічних та забруднених природних вод на стадії відстоювання не тільки дозволять позбавитись небезпечних антропогенних забруднюючих домішок шляхом адсорбції без хімічних реактивів, а й покращити структуру та мінералізацію води.

Загально відомий інтерес світової науки до адсорбційних властивостей природних цеолітів, а саме клиноптилолітів.

2.2. Природний цеоліт та його характеристика

Цеоліти - велика група мінералів, водні алюмосилікати кальцію і натрію, які заміщуються іноді К, Ва, Sr та ін. Цеоліти — безбарвні або білого кольору, іноді забарвлені в жовтий, червоний колір, мають іонообмінні властивості [52,108].

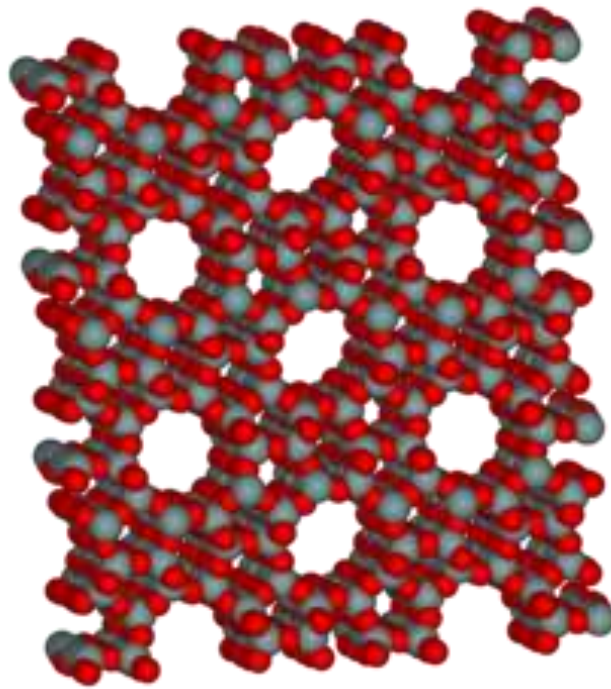


Рис. 2.1. Мікропориста молекулярна структура цеоліту ZSM-5

Високоперспективним є застосування у адсорбційних технологіях природних дисперсних сорбентів, а саме природних цеолітів, перевагами застосування яких є:

- Природні цеоліти широко розповсюджені в Україні;
- Природні цеоліти є доступним, недорогим матеріалом;
- Адсорбційні технології з використанням природних дисперсних сорбентів забезпечують високу ступінь очищення;
- Відпрацьований природний цеоліт у випадку утилізації його шляхом застосування у технологіях отримання корисних продуктів не потребує регенерації.

Перші вивчення властивостей природних цеолітів були проведені на прикладах вивержених порід, а після відкриття місць, де з'явилися перші осадові цеоліти були розпочаті роботи по вивченню фізико-хімічних властивостей цих мінералів. Дослідження адсорбційних властивостей природних цеолітів показали, що вони так само, як і синтетичні цеоліти, є тонкодисперсними тілами з бідисперсною пористістю. Діаметри вхідних вікон

в первичній пористій структурі цих цеолітів коливаються від 0,3 до 0,5-0,6 нм. Існування вхідних вікон з фіксованим діаметром обумовлює так звану молекулярно-ситеву дію цеолітів. При повному молекулярно-ситевому ефекті одні молекули проходять через вхідні вікна в пористу структуру, попадають всередину кристала і заповнюють адсорбційний простір, а інші – більшого розміру, не можуть подолати вхідні вікна і залишаються на внутрішній стороні зерен цеоліта. В випадку часткового молекулярно-ситевого ефекту адсорбція протікає з різними швидкостями в залежності від розміра діаметра молекул і вхідних вікон і умов проведення процесу [109,110].

Цеолітові породи Сокирницького родовища Закарпатської області представлені клиноптилолітом з включеннями монтморилоніт-гідрослюдистоготуфоаргіліта, кварцата польового шпата.

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

Згідно даних хімічного аналізу, оксидний склад цеоліта наступний, 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 клиноптилоліта з $d/n=0,898$; 0,395 та 0,296 нм та кварца з $d/n=0,425$; 0,333; 0,228 нм.

Цеоліт володіє поровою структурою з чітко просторовою орієнтацією. Склад таких алюмосилікатних структур виражається загальною формулою $(Na,K,Ca)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O \cdot 12H_2O$. Кристали клиноптилоліта 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 клиноптиломіта зумовлена неоднорідністю хімічних зв'язків на певних кристалографічних напрямках, що призводить до утворення в його структурі слабозв'язаних алюмоокисневих шарів та проявляється у вигляді пластинчатих кристалів і спайності (рис.2.2.).

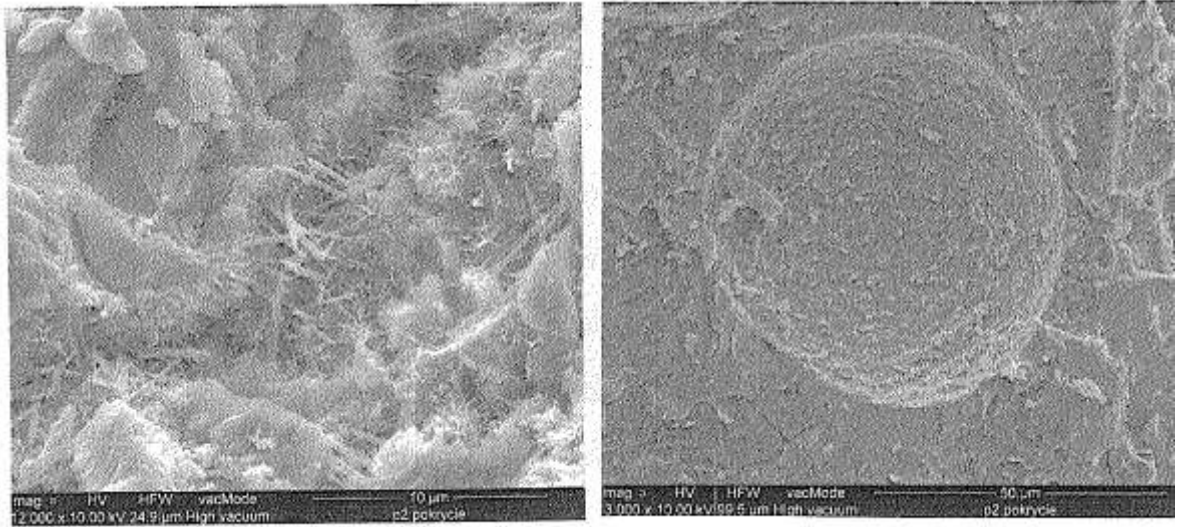


Рис.2.2 - Мікроструктура цеоліта (x200)

2.3. Апаратура та фізико-хімічні аналізи структури природнього цеоліту

2.3.1. Рентгенофазовий аналіз

Хімічний аналіз сировини проводився за загальноприйнятою методикою повного аналізу цеоліту згідно ГОСТ 2642.—86 – ГОСТ 2642.14-86.

Основним методом рентгенофазового аналізу служить метод порошку (метод Дебая-Шеррер), коли монохроматичний пучок рентгенівських променів направляють на полікристалічний зразок. Так як кристали, з яких складається зразок, дуже малі, то в досліджуваному об'ємі зразка їх виявляють десятки мільйонів. Отже, завжди є їх будь-які орієнтування по відношенню до променя, в тому числі і ті, які задовольняють закон Вульфа - Брегга, що встановлює

залежність між довжиною хвилі рентгенівських променів (λ), міжплощинні відстані (d) і кутом ковзання пучка рентгенівських променів (θ) по відношенню до відображаючої площини: $2d \sin\theta = n\lambda$. В результаті інтерференції з відображених різними кристалами променів утворюються конуси, які дають на фотоплівці систему дифракційних максимумів різної інтенсивності. Розрахувавши отриману таким шляхом рентгенограму, отримують знання про міжплощинні відстані в кристалі. Значення міжплощинних відстаней для кожної речовини строго індивідуальні, тому рентгенограма однозначно характеризує досліджувану речовину.

До переваг рентгенофазового аналізу повинна бути віднесена висока вірогідність методу, а також те, що метод прямий, тобто дає відомості безпосередньо про структуру речовини, а аналіз проводять без руйнування досліджуваного зразка.

Рентгенофазовий аналіз проводився за методом порошків на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 при CuK_α - випромінюванні з рентгенівською трубкою БСВ – 11 при напрузі 30 кВ і в анодному струмі 12 МА. Зразки і проби матеріалів для проведення аналізу розмелювались до повного проходження через сито №0063. Отриманий порошок поміщався в стандартну кювету, яка встановлювалась на гоніометричний пристрій ГУР-5, забезпечений приставою ГП-4 для зйомки полікристалічних речовин з обертанням у власній площині із швидкістю 66 об/хв. В якості детектора рентгенівського випромінювання застосовується сцинтиляційний лічильник із швидкістю рахунку 500 імп./с. Гоніометр забезпечував обертання лічильника із швидкістю 1 град/хв. Запис рентгенограм виконувався в інтервалі кутів 2θ , рівному $6-60^\circ$ [111, 112].

Ідентифікацію мінералів проводили порівнянням міжплощинних відстаней та інтенсивностей максимумів дифрактограм зразка з даними картотеки ASTM та інших джерел. На основі існуючої залежності інтенсифікаційного максимуму від концентрації кожної кристалічної фази оцінювали вміст мінералів зразку.

2.3.2 ІЧ- спектроскопічний аналіз

ІЧ-спектроскопія — розділ оптичної спектроскопії, який базується на отриманні та дослідженні спектрів поглинання в ІЧ-ділянці спектра ($\Delta\lambda$: 1/2,5 мкм — ближня, $\Delta\lambda$: 2,5/50 мкм — середня і $\Delta\lambda$: 50/300 мкм — дальня ІЧ-ділянка спектра). Поглинання ІЧ-ділянки зумовлене енергетичними переходами у квантовій коливальній системі атомів у молекулі (в основному, середня ІЧ-ділянка), а також квантовими переходами в оберտальній енергетичній системі молекули (дальня ІЧ-ділянка). ІЧ-спектр — сукупність смуг поглинання, їх положення та інтенсивність — характерний для даної речовини і дозволяє визначити молекулярну структуру речовин та їх хімічний склад.

ІЧ-спектроскопічні дослідження проб проводили з використанням спектрофотометра «SPECORD-75-IR» методом нанесення на кристали NaCl суспензій, отриманої шляхом змішування подрібленого матеріалу в ізопропанованому спирті. Діапазон вимірювань складав $4000-300\text{ см}^{-1}$ [113, 114].

2.3.3 Електронно-мікроскопічний аналіз

Визначення типу і концентрації дефектів кристалічної решітки, що виходять на поверхню кристалів, проводиться головним чином методом електронної мікроскопії. Для виявлення дефектів застосовується хімічне або іонне травлення свіжих відколів кристалів, що дозволяє охарактеризувати своєрідні структури мінералів, проте інтерпретація отриманих результатів надзвичайно ускладнена через невизначену кристалографічну орієнтацію граней кристала. Цей метод дає уявлення про будову кристалічних областей в асфальтенах і дає наочну картину про їх надмолекулярну організацію. Дослідження виконуються в просвічуючих і скануючих (растрових) - електронних мікроскопах

Морфологію поверхні цеоліта та розподіл елементів вибраної площі зразка на субмікронному рівні вивчали на растровому електронному мікроскопі JSM-6490 LV з приставкою EDS (рис.2.3)



Рис. 2.3. Скануючий електронний мікроскоп JSM-6490 LV з приставкою EDS

Технічна характеристика мікроскопа наведена в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

№/п	Характеристика	Показник
	Роздільна здатність, нм	До 4
	Прискорююча напруга, кВ	0,3-30
	Діапазон збільшень	8-300000

2.3.4 Пористість

Розподіл пор цеоліта визначали за допомогою ртутного порометра Autopore 9500 IV в діапазоні тиску ртуті 0,036-413 Мпа. Перед випробуванням цеоліт висушували в сушильній шафі при 100 С° та дегазували у вакуумі під залишковим тиском 6,67 Па при температурі 20 С. За допомогою рівняння Washburn визначали радіус пор:

$$P = \frac{2\gamma_{\text{Hg}} \times \cos \theta}{r} \quad (2.1)$$

де

P – зовнішній тиск у вакуумній камері, Па;

γ_{Hg} – поверхневий натяг ртуті (485 Дж·м²);

θ – контактний кут ртуті (130°);

r – радіус пор, м.

Цей підхід дозволяє визначати радіус пор в межах 0,0015-47 мкм [115, 116].

2.4. Методики визначення концентраційних параметрів системи цеоліт-стічна вода молокопереробних підприємств

2.4.1. Методика визначення рН середовища. Методика визначення концентрації α -оксіпропіонової кислоти

Потенціометричне визначення рН є найточнішим, широковживаним методом для з'ясування активної кислотності середовища, у тому числі й об'єктів довкілля.

Для визначення концентрації іонів Гідрогену в розчинах використовують спеціальні прилади-потенціометри (рН-метри). У лабораторіях застосовують рН-метри рН-340, рН-262, ЗВ-74, рН-150 тощо [117].

Датчиком рН розчину (індикаторним електродом) є скляний електрод, електрорушійна сила (ЕРС) якого залежить від концентрації іонів Гідрогену в розчині. Скляний електрод належить до іонселективних електродів мембранного типу, активна частина яких виготовлена із спеціального електродного скла.

Надзвичайно висока селективність скляних електродів до іонів Гідрогену зумовлена хімічною природою скла, яке є сплавом силікатів лужних та лужноземельних металів. Як відомо, солі слабкої силікатної кислоти у водному розчині підлягають гідролізу. Цей процес відбувається і на межі поділу фаз

скло-розчин, у цьому випадку іони лужних металів обмінюються на іони Гідрогену з розчину. На поверхні скла утворюється шар гелю (желеподібної маси) силікатної кислоти товщиною 1-100 нм, у якому і відбувається іонообмінна реакція з розчином, під час якої іони Гідрогену з розчину потрапляють у цей поверхневий шар і витісняють з нього катіони Натрію або Літію, що є в склі. Отже, на межі поділу фаз скло-розчин відбуваються реакції, які й визначають потенціал скляного електрода стосовно розчину.

Усередині скляного електрода міститься контактний електрод – срібний дріт, покритий тонким шаром хлориду аргентуму, опущений у стандартний 0,1 н розчин хлоридної кислоти. Різниця потенціалів, яка виникає на скляній мембрані, є функцією різниці концентрації іонів Гідрогену в стандартному і досліджуваному розчині. Потенціал скляного електрода порівнюють потенціометрично з потенціалом стандартного хлорсрібного насиченого електрода порівняння.

Калібрування скляного електрода і рН-метра в цілому виконують за допомогою буферних розчинів. Такі розчини готують із реактивів класу для "рН-метрії", які випускають у вигляді фіксаналів, розрахованих на приготування 1000 мл буферного розчину кожного найменування. Для проведення аналізу застосовували іономір И160-М з похибкою вимірювання не більше 5 мВ/0,05 рН.

Використання цього методу є доцільним для визначення концентрації молочної кислоти в розчині через точність результатів, оскільки визначення відбувалось через дисоціацію по іону Н⁺. Результати значення рН у перерахунку на концентрацію С [г/дм³]:

$$C = 10^{-\text{pH}} \quad (2.2)$$

Наприклад, визначення нульової концентрації c_0 здійснювалось [г/дм³]:

$$\text{pH}_0 = 2,748$$

$$C_0 = 10^{-2,748} = 0,001186 \text{ г/дм}^3$$

Визначення концентрації c_1 після 30 с перемішування [г/дм³]:

$$\text{pH}_1 = 2,784$$

$$C_1 = 10^{-2,784} = 0,001044 \text{ г/дм}^3$$

2.4.2. Методика визначення концентрації іонів Na^+

Концентрацію іонів натрію визначали згідно відомої методики [117]. Суть методу полягає у визначенні концентрації іонів натрію в аналізованих розчинах потенціометричним методом за допомогою скляного іоноселективного електроду. В досліджуваній розчин після попереднього визначення рН вносили кілька крапель 25% розчину аміаку для створення $\text{pH} \geq 8$. Це дозволяє забезпечити адекватність одержаних результатів, оскільки іони водню заважають визначенню іонів натрію.

При адсорбції молочної кислоти на цеоліті спостерігалось зниження кислотності розчинів. Це свідчить про те, що в процесі адсорбції молочної кислоти поглинається не лише вуглецевий радикал, але й протон водню, який утворюється при дисоціації кислоти. Якщо розглядати процес адсорбції молочної кислоти на цеоліті, справедливим може бути твердження, що протон може сорбуватися за механізмом іонного обміну, в результаті якого в розчин надходять обмінні катіони.

2.4.3. Методика визначення концентрації альбуміну

Визначення концентрації білка у досліджуваному розчині базується на

здатності пептидних зв'язків $\left[\begin{array}{c} \text{---C---N---} \\ || \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array} \right]$ утворювати з купруму сульфатом у лужному середовищі комплексні сполуки фіолетового кольору (рис. 2.4.), інтенсивність забарвлення яких залежить від довжини поліпептидного ланцюжка [118].

Для приготування розчину порівняння застосовують 0,1 мл води та 5 мл біуретового реактиву, У контрольну пробірку вносять 0,1 мл стандартного розчину, що містить 90 г/л альбуміну, у всі наступні пробірки – по 0,1 мл відповідних досліджуваних розчинів. У кожен досліджуваний розчин вносять по 5 мл реактиву. Зразки перемішують і через 30 хв фотометрують проти контрольного розчину на фотоколориметрі КФК-2 (рис.2.6.). Застосовують

синій світлофільтр (440 нм) та кювети товщиною 10 мм (рис. 2.5.). Поява фіолетового забарвлення (біуретова реакція) свідчить про наявність у розчині білка або поліпептидів. Інтенсивність забарвлення змінюється залежно від концентрації білка в розчині відповідно до реакції:

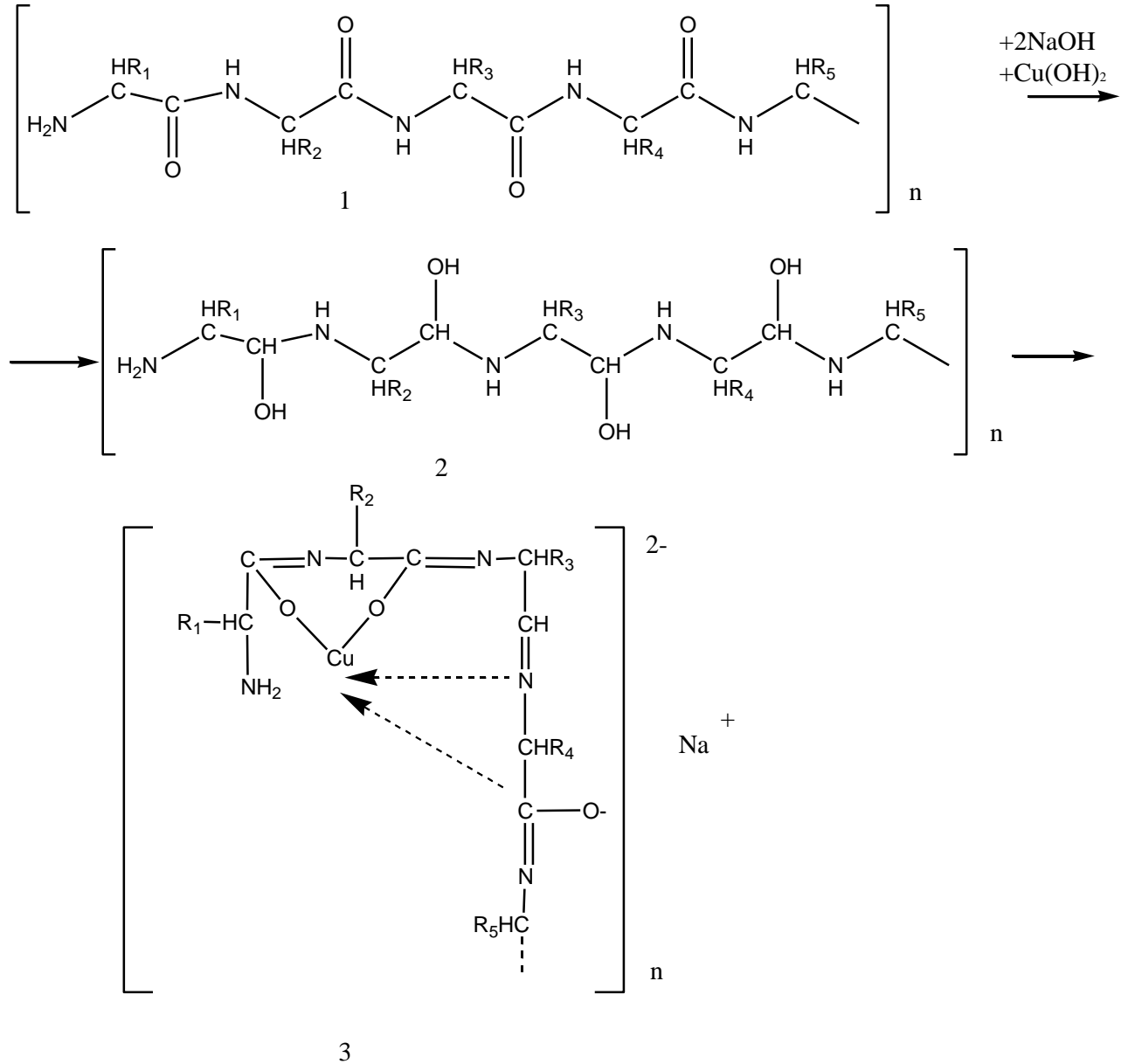


Рис. 2.4. Схема реакції визначення альбуміну біуретовим методом:
1 – поліпептид; 2 - енольна форма поліпептиду; 3 - біуретовий мідний комплекс фіолетового кольору.

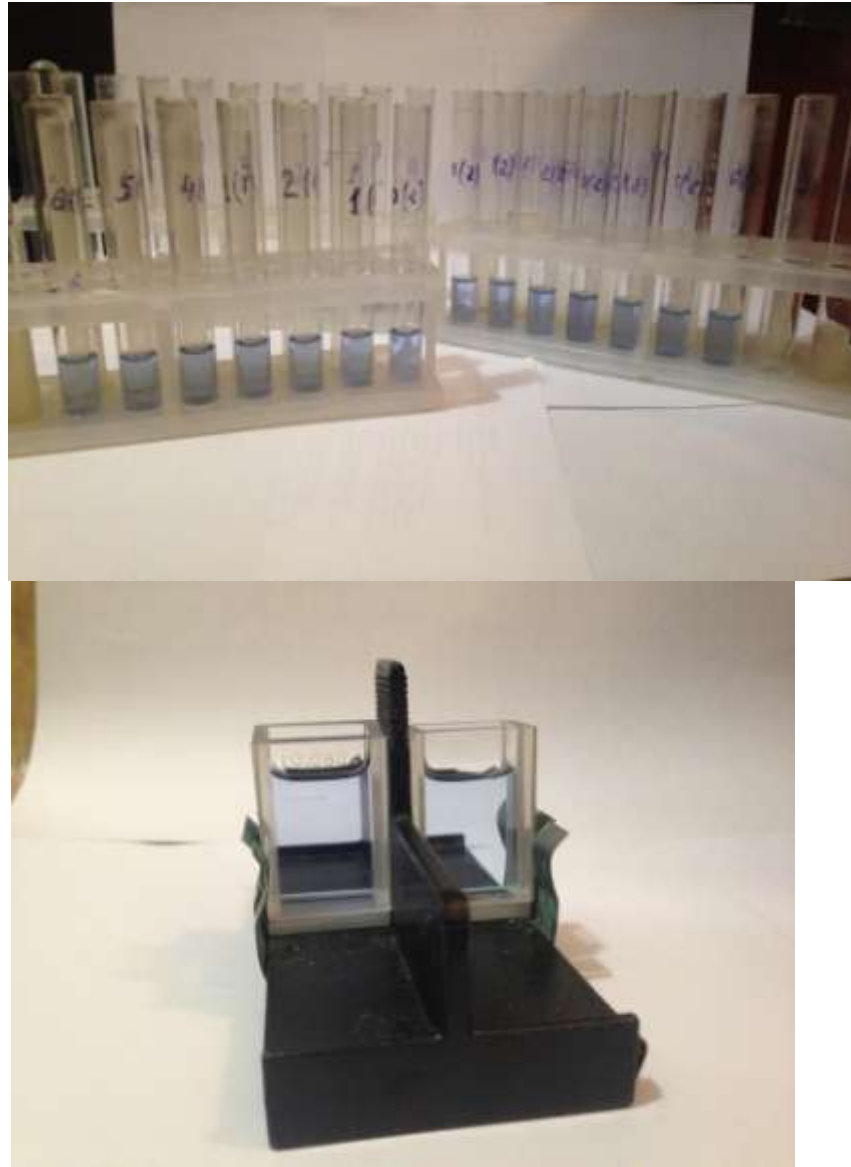


Рис. 2.5 Пробірки і колби з досліджуваними розчинами

Біуретова реакція дає змогу визначати сполуки, що містять в своєму складі два і більше пептидних зв'язки. Такі сполуки в лужному середовищі утворюють з купруму сульфатом комплекс, забарвлений у рожево-фіолетовий колір. В утворенні цього комплексу беруть участь пептидні зв'язки в енольній формі. В сильнолужному середовищі енольна форма поліпептиду має відємний заряд. Оксиген, внаслідок з купрумом, утворює ковалентний зв'язок. Внаслідок взаємодії купруму з атомами нітрогену утворюються координаційні зв'язки. Таку реакцію дають усі білки та пептиди, що містять не менше двох пептидних зв'язків. З ди- та трипептидами забарвлення нестійке. Біуретова реакція дає змогу визначити наявність пептидних зв'язків у білках та пептидах. Біуретову

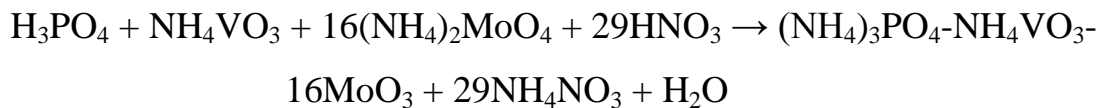
реакцію дають також біурет та деякі амінокислоти (аспарагін, треонін, гістидин, серин) та за значних концентрації у розчині [119].

Для проведення аналізу застосовують: Іонометр И160-М з похибкою вимірювання не більше 5 мВ/0,05 рН.

2.4.4. Методика визначення концентрації фосфорних сполук

Визначення концентрації P_2O_5 проводили фотоколориметричним методом. Суть методу полягає у гідролізі фосфорнокислих солей до ортофосфорної кислоти, одержанні забарвленої комплексної сполуки цієї кислоти з молібдат-ванадатом амонію та визначенні оптичної густини забарвленого розчину [120].

Суміш амонію молібдату $(NH_4)_2MoO_4$ та амонію ванадату NH_4VO_3 утворює з PO_4^{3-} фосфорно-ванадієво-молібденову гетеро полі кислоту оранжево-жовтого кольору [40].



Максимальна інтенсивність забарвлення спостерігається при рН 2-3. Чутливість методу 5 мкг/мл PO_4^{3-} . Визначенню заважають відновники та SiO_3^{2-} . Реакція дозволяє виявити PO_4^{3-} в присутності інших іонів. Оскільки визначення фосфат-іонів проводять в ґрунтовому середовищі, що містить сполуки оксиду силіцію, то для приготування розчину порівняння використовують витяжку 20 г ґрунту/100мл води, що не містить добрив. Для виконання аналізу визначення адсорбційної ємності йонів P_2O_5 в динамічних умовах з пропелерною мішалкою, розчин розбавляли у 50раз в мірній колбі на 100мл, додавали 25мл реактиву А та аналізували на фотоелектроколориметрі КФК-2 відповідно до ГОСТ 22567.7-87. Значення концентрації C [г/дм³] визначали згідно калібрувального графіка.



Рис 2.6. Фотоколориметр КФК-2

2.5. Методики дослідження статичної активності природного цеоліту

2.5.1. Методика експериментального дослідження адсорбційної ємності цеоліту щодо молочної кислоти

Статична активність адсорбента a визначає рівноважні значення компонента, що поглинається з розчину, у твердій (адсорбційній) фазі та рідинному середовищі:

$$a = f(c), \quad (2.3)$$

де a – адсорбційна активність у твердій фазі [г речовини/г адсорбента];

c – концентрація речовини у рідкій фазі [г речовини/дм³ розчину];

Функціональна залежність (2.1) визначається як властивостями твердого адсорбента, так і властивостями речовини, що поглинається. Вона встановлюється експериментальним методом, після чого дається її математичне та фізичне обґрунтування.

Для визначення адсорбційної ємності цеоліту щодо молочної кислоти у скляний контейнер об'ємом 1 дм³ поміщали розчин даної кислоти, приготований в дистильованій воді, з початковою концентрацією $C = 0,01\text{г/м}^3$. Діапазон концентрацій відповідав концентрації молочної кислоти у реальних

стічних водах підприємств харчової промисловості. У 5 пронумерованих конічних колб внесено по 1 г цеоліту. У кожену колбу влито по 200 мл розчину молочної кислоти в інтервалі концентрацій 0,01...2 г/дм³. Колби закрито корками та залишено для адсорбції на 48 год. Час від часу колби обережно струшувати так, щоб цеоліт не залишався на стінках.

Після того як пройшла адсорбція вимірювали значення рН і розраховували кількість поглинутої молочної кислоти. Отримані результати порівнювали з використанням у якості адсорбента активованого вугілля.

Для того щоб визначити, що поглинає молочну кислоту краще, ми проводили аналогічні дослідження з активованим вугіллям [117].

2.5.2. Методика дослідження адсорбційної ємності цеоліту щодо фосфорних сполук

Для визначення адсорбційної ємності цеоліту щодо фосфат-іонів у скляні колби поміщали по 200 см³ розчинів H_3PO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 та K_3PO_4 , приготованого в дистильованій воді, за різних початкових концентраціях ($C = 25 - 750 \text{ мг/дм}^3$), і додавали однакові наважки цеоліту ($\sim 1 \text{ г}$). Діапазон концентрацій відповідав концентрації фосфатів у реальних стічних водах. Колби герметично закривали і залишали за умов періодичного перемішування на дві доби за температури $+20 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Сорбент відділяли від розчину, який аналізували на вміст йонів P_2O_5 фотометричним методом за відомою методикою [120].

2.6. Експериментальне дослідження динаміки адсорбції молочної кислоти

Для дослідження адсорбційної ємності сорбентів щодо молочної кислоти в умовах механічного перемішування проводили в апараті з лопатевою мішалкою, в якій змінювалася частота обертів від 300 до 800 об/хв. Проби відбиралися через певні проміжки часу і аналізувалися на вміст у розчині оксіпропіонової кислоти (рис. 2.7 і 2.8). Кінетика процесу досліджувалась в

умовах перемішування розчину молочної кислоти (8) з цеолітом (9) за різних чисел обертів.

Щоб утворився розчин молочної кислоти (8), зважувалось на аналітичних вагах 3,375 г молочної кислоти, вимірялось 5 л дистильованої води і зливали це все у ємність. До води доливали відважену молочну кислоту і перемішували. Утворювався розчин з початковою концентрацією кислоти для всіх етапів експерименту.

Пізніше на аналітичних вагах відважили 50 г цеоліту (9). Відливали у порцелянову ємність 0,5 л розчину молочної кислоти. Після вмикання мішалки з відповідною частотою обертання засипали цеоліт, і записували час початку експерименту.

На цифровому контролері мішалки (1) наставили кількість обертів, далі ставили ємність з розчином (3) під пропелерну мішалку (4), яка закріплена штативом (5) і включали установку. Через 1хв, 3хв, 5хв, 7хв, 10хв, 15 хв, 30 хв відбирали проби розчину у пробірки. Кожну пробу (6) аналізували відповідно до пп. 2.2.2 та 2.2.3 .

Експеримент проводили для наступних частот обертання мішалки: 200, 300, 400, 500, 600, 700 і 800 об/хв.

Кожну відібрану пробу аналізували у ємності (6) рН-метром (7). Експериментальна установка приведена на рис.2.7 та рис. 2.8.



Рисунок 2.7 - Фото лабораторної установки

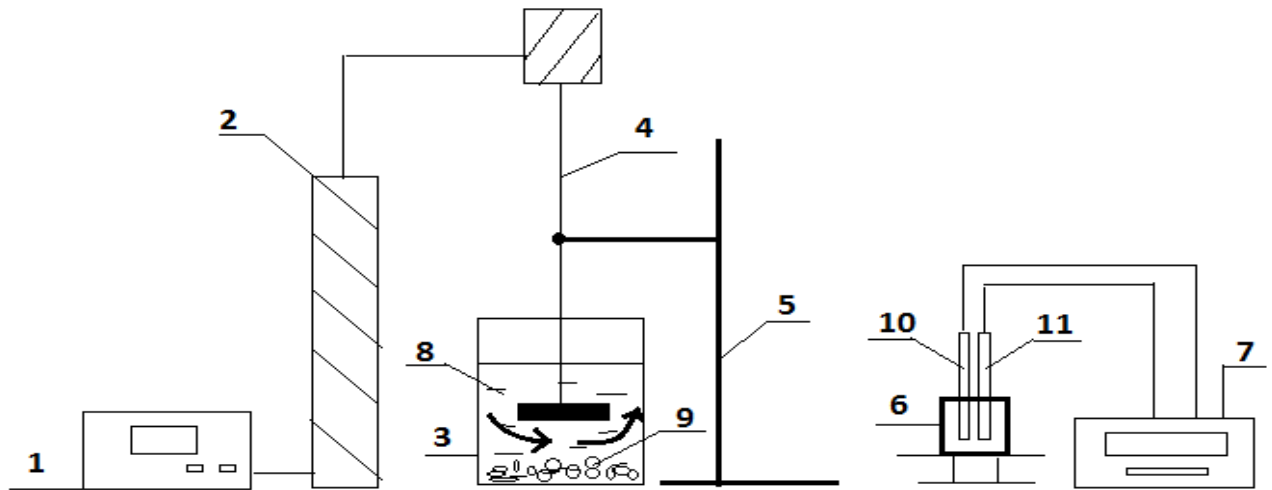


Рис. 2.8 - Експериментальна установка для дослідження кінетики процесу адсорбції в динамічних умовах: 1 – цифровий контролер мішалки; 2 – двигун мішалки; 3 – ємність з розчином молочної кислоти і цеоліту; 4 – пропелерна мішалка; 5 – штатив; 6 – ємність для відібраних проб; 7 – іонімір И160-М (рН-метр); 8 – розчин молочної кислоти і цеоліту; 9 – цеоліт; 10 – індикаторний скляний електрод; 11 - індикаторний скляний електрод H^+ .

2.7. Дослідження динаміки адсорбції α -оксіпропіонової кислоти природним цеолітом

Робота проводиться на установці (рис. 2.7), яка працює за наступною схемою. Модельний розчин поступає з ділильної лійки 1 у адсорбційну колонку з цеолітовою засипкою 2. Сорбент насипається на решітку 3, яка вкрита фільтрувальним папером низької щільності (чорна стрічка). Швидкість фільтрування регулюється краном 4 на ділильній лійці 1. Кран колонного апарата повинен бути відкритий повністю. Фільтрат через встановлені інтервали часу збирали у ємності 5 і аналізували потенціометричним методом на іонімірі ИМ – 160М[117].

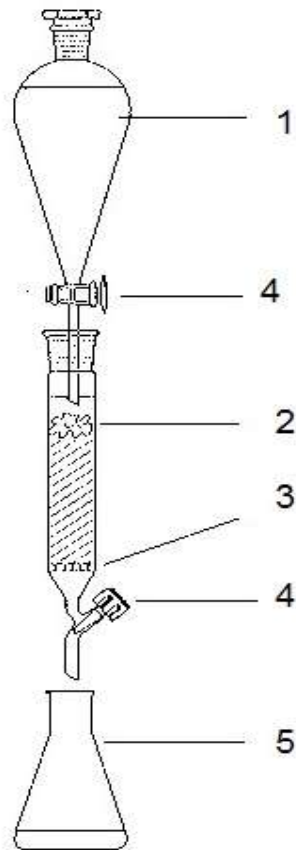


Рис. 2.7 Схема експериментальної установки для дослідження адсорбції в шарі:

1- ділильна воронка з елюентом; 2 – цеоліт; 3 – решітка; 4 – кран; 5 – приймач для збору фракцій елюату

2.8. Висновки до розділу

1. Здійснено детальний опис речовин, що приймають участь в процесі.
2. Описано фізико-хімічні аналізи структури природнього цеоліту, для визначення його фазового та оксидного складу, структури. З метою детального вивчення адсорбційних властивостей природнього цеоліту до і після проведених експериментів.
3. Наведено методики визначення адсорбційної ємності природнього цеоліту щодо складових стічних вод молокопереробних підприємств, зокрема фосфатів, альбуміну та α - оксіпропіонової кислоти у статичних та динамічних умовах.

4. Наведено методики проведення кінетичних дослідів поглинання оксіпропіонової кислоти та білка (альбуміну) з метою визначення кінетичних коефіцієнтів та області протікання процесу очищення стічних вод.
5. Описано методики аналітичного визначення речовин, що застосовувались у дослідження.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ СТАТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛІТУ ЩОДО ОСНОВНИХ КОМПОНЕНТІВ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОПІДПРИЄМСТВ

Статична активність визначає максимально можливу кількість адсорбованого компонента природним цеолітом в умовах термодинамічної рівноваги в системі адсорбент-розчин певного компонента. Математично статична активність визначається залежністю:

$$a^* = f(c), \quad (3.1)$$

де a^* - статична активність [г реч/г адс]; c – концентрація компонента у рідині [г/дм³].

Залежність (3.1) визначається за певної температури, тому носить назву ізотерми адсорбції. Представлені нами результати подають ізотерми адсорбції за температури $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

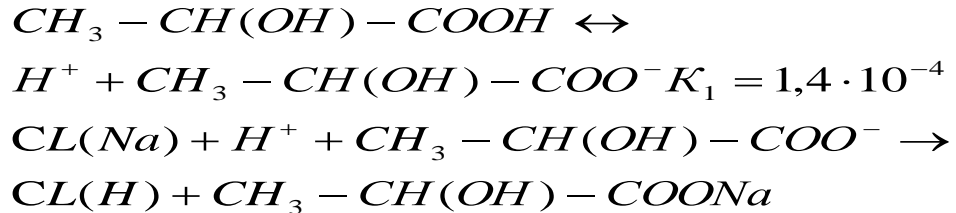
З огляду літературних джерел можна зробити висновок, що основу забруднень стічних вод молокопідприємств складає молочна (α -оксіпропіонова) кислота, білок та фосфорні сполуки, що одержується під час промивання тари.

Молочна кислота створює у рідинному середовищі кислу реакцію, що негативно впливає на природні водойми під час скиду такої стічної води. Крім цього наявність органічних сполук сприяє евтрофікації водойм. Фосфорні сполуки можуть мати різну ступінь заміщення гідрогену у кислоті, що також приводить до кислих реакцій у природних водоймах, та шкідливого забруднення фосфатами.

3.1. Експериментальне визначення водневого показника рН α -оксіпропіонової кислоти

Під час адсорбції молочної кислоти на цеоліті та активованому вугіллі спостерігалось зниження кислотності розчинів. Це свідчить про те, що в процесі адсорбції молочної кислоти поглинається не лише вуглецевий радикал, а основне протон водню, який утворюється при дисоціації кислоти. Якщо розглядати процес адсорбції молочної кислоти на цеоліті, справедливим може

бути твердження, що протон може сорбуватися за механізмом іонного обміну, в результаті якого в розчин надходять обмінні катіони. В такому процесі задіяні активні Бренстедовські центри. Процес відбувається згідно наступної схеми:



Аналізуючи результати експериментальних досліджень, можна зробити висновок про те, що адсорбційна здатність сорбентів щодо молочної кислоти корелюється зі зниженням кислотності модельних стічних вод. Таким чином, поглинання молочної кислоти цеолітом проходить, очевидно, за механізмом іонного обміну.

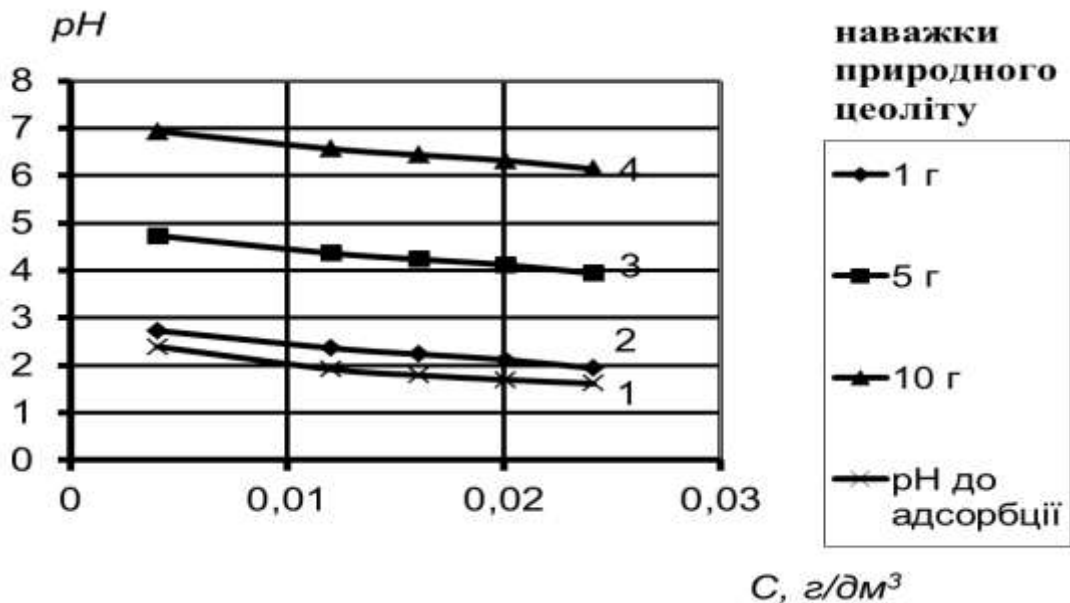


Рис 3.1. Зміна рН розчину молочної кислоти у залежності від наважки природного цеоліту (1 – початкове значення рН, 2-4 – рН після сорбції природним цеолітом)

Як видно з рис. 3.1 збільшення кількості доданого природного цеоліту до розчину оксіпропіонової кислоти суттєво зменшує кислотність розчину, збільшуючи його нейтральність. Так, додавання наважки 10 г природного цеоліту до об'єму 0,5 дм³ оксіпропіонової кислоти переводить розчин у

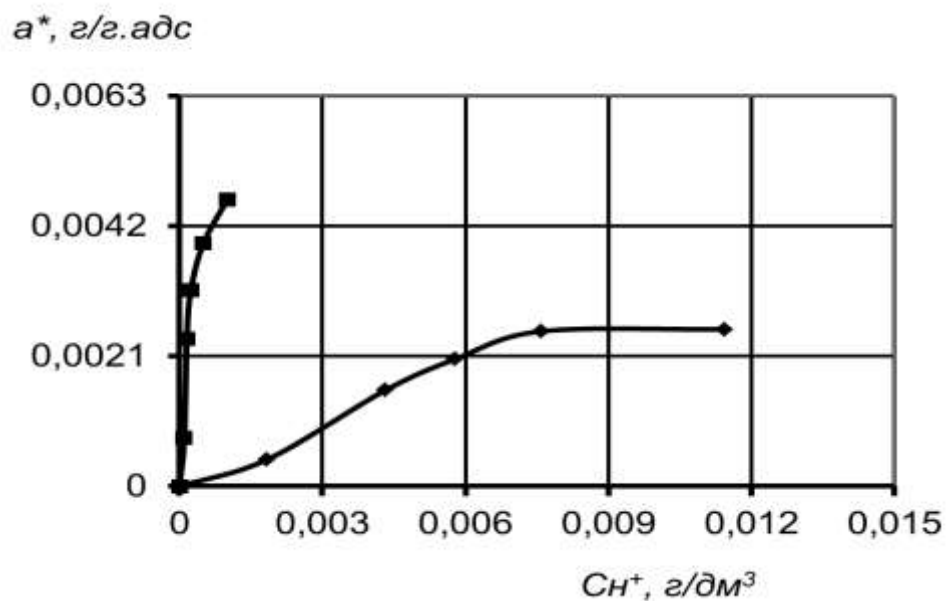
нейтральне середовище. Це означає, що не лише відбувається поглинання кислоти природним цеолітом, але і в наслідок іонообмінного заміщення іону натрію іоном гідрогену відбувається нейтралізація цієї частини оксіпропіонової кислоти, що не поглинулася адсорбентом.

3.2. Дослідження адсорбційної ємності α -оксіпропіонової кислоти в статичних умовах

Експериментальне дослідження адсорбції α - оксіпропіонової кислоти проводили у статичних умовах. Концентрацію радикала α - оксіпропіонової кислоти визначали перманганатометричним методом, рН – потенціометричним методом за допомогою іономіра ИМ-160.

Результати експериментальних досліджень адсорбції α - оксіпропіонової кислоти на цеоліті Сокирницького родовища представлено на рис. 3.2. Під час адсорбції молочної кислоти на цеоліті спостерігалось зниження кислотності розчинів. Це свідчить про те, що в процесі адсорбції молочної кислоти поглинається не лише вуглецевий радикал, але й протон водню, який утворюється підчас дисоціації кислоти.

Експериментальні дані адсорбції молочної кислоти на активованому вугіллі та цеоліті Сокирницького родовища представлено на рис.3.2.



а)

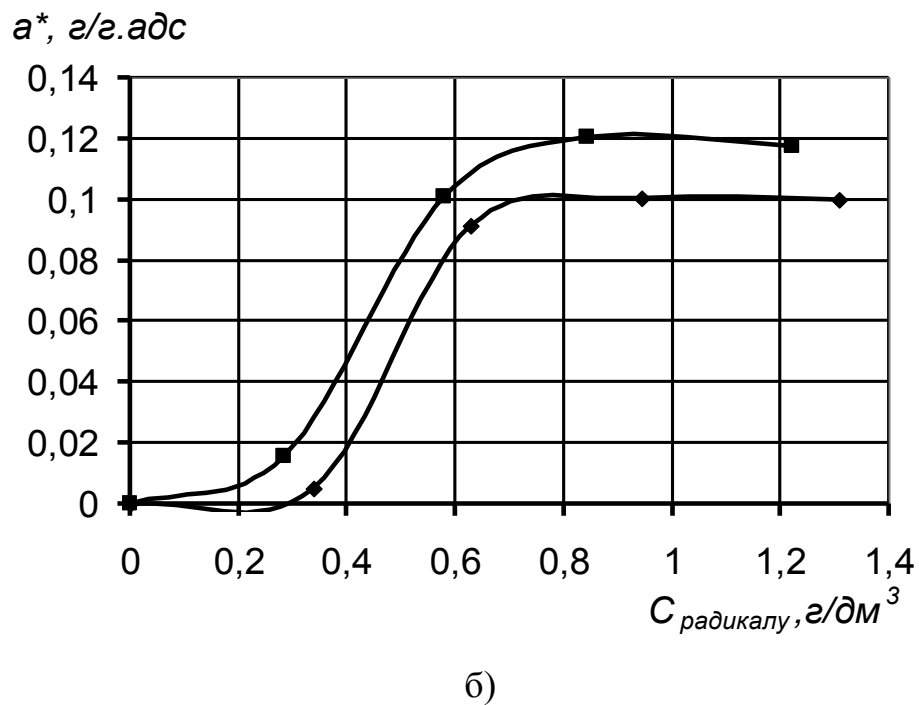


Рис. 3.2. Ізотерми адсорбції оксіпропіонової кислоти на клиноптилоліті Сокирницького родовища та активованому вугіллі

а) адсорбція протона кислоти; б) адсорбція вуглецевого радикалу

■ – активоване вугілля; ◆ - природний цеоліт

В результаті досліджень було встановлено, що активоване вугілля краще адсорбує молочну кислоту за цеоліт. Це пояснюється тим, що молекули молочної кислоти мають вуглецевий радикал, який проявляє спорідненість до неполярних сорбентів, тобто до активованого вугілля. На мінеральних сорбентах, зокрема на клиноптилоліті Сокирницького родовища, відбувається адсорбція за участю гідрофільних груп - $-OH$ та $-COOH$. Це підтверджується збільшенням рН досліджуваних розчинів [4]. Оскільки масова частка гідрофобного радикалу є суттєво вищою за функціональні групи, то сорбція краще проходить на активованому вугіллі. Слід відзначити, що в даному експерименті a_{∞} – гранична адсорбція радикалу становить 0,0011 г-екв/г цеоліту та 0,0013 г-екв/г активованого вугілля порівняно із гранично адсорбцією протону кислоти - 0,0025г-екв/г цеоліту та 0,0056 г-екв/г активованого вугілля [122,123].

Розрахунок ізотерми:

1. Розраховуємо концентрацію радикалу гідрогену у пробі ($C_{проби}$), $мг/дм^3$:

$$C_{проби} = 10^{-pH} \quad (3.2)$$

2. Розраховуємо концентрацію α - оксіпропіонової кислоти в розчині C , $мг/дм^3$:

$$C = (C_{вих} / C_{розб}) \cdot C_{проби} \quad (3.3)$$

3. Розраховуємо рівноважні концентрації α - оксіпропіонової кислоти в розчині a^* , $г/г.адс.$ розраховуємо за формулою:

$$a^* = (C_{вих} - C) \cdot 0,2 \quad (3.4)$$

4. Розраховуємо масу адсорбованої α - оксіпропіонової кислоти m , $мг.екв.$:

$$m = (C_{вих} - C) \cdot 0,2 / M \quad (3.5)$$

де M – маса природного цеоліту, $M = 142$.

За результатами обчислень будемо ізотерми адсорбції молочної кислоти на цеоліті Сокирницького родовища.

3.3. Розрахунок параметрів адсорбції α -оксіпропіонової кислоти та оцінка ступеня достовірності

Адсорбційну рівновагу в системі твердий адсорбент – розчин описує ряд рівнянь, які наведені у літературі з процесу адсорбції. Нами використано дві моделі, що описують ізотерми адсорбції. Одна з моделей представлена емпіричним рівнянням Фрейндліха:

$$a = \frac{x}{m} = kc^{1/n}, \quad (3.6)$$

де a – величина адсорбції, $кмоль/кг.адс$;

m – маса адсорбента, $кг$;

x – кількість адсорбованої речовини, $кмоль$;

c – рівноважна концентрація адсорбованої речовини в розчині, $кмоль/м^3$;

k, n – константи.

Для визначення констант рівняння Фрейндліха (k, n), приводимо його до лінійного вигляду шляхом логарифмування:

$$\lg a = \lg k + \frac{1}{n} \lg c \quad (3.7)$$

З графіку, побудованого у координатах $\lg a = f(\lg c)$, знаходимо $tg \alpha = \frac{1}{n}$ і $\lg k$, який відтинається на осі ординат прямою лінією.

Представимо експериментальні дані, зображені на рис. 3.1, у лінійних координатах $\lg a = f(\lg C)$ згідно з рівнянням Фрейндліха. Лінеаризована ізотерма зображена на рис. 3.3

Як видно з рис. 3.3, експериментальні дані представляє прямолінійна залежність і це свідчить про задовільне описування ізотерми адсорбції рівнянням Фрейндліха. Коефіцієнт кореляції експериментальних та теоретичних даних становить 0,92 ... 0,9995, що вказує на достовірність експериментальних даних.

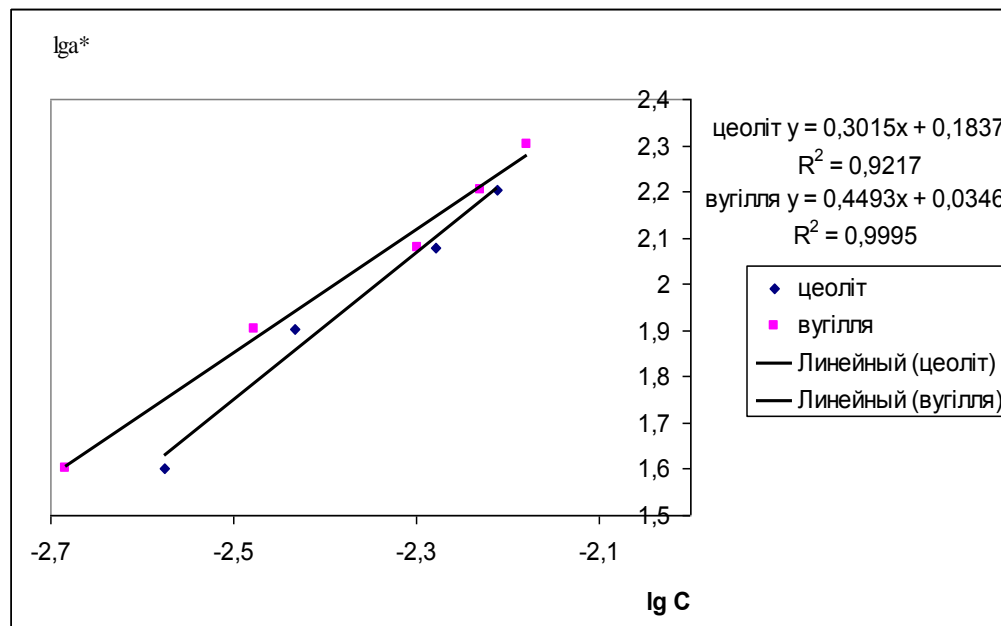


Рис. 3.3 Ізотерма адсорбції молочної кислоти на цеоліті за Фрейндліхом в лінійних координатах

З графіку визначаємо коефіцієнти рівняння Фрейндліха:

Для цеоліту:

$$\lg K = 0,1837$$

$$1/n = 0,3015$$

Рівняння Фрейндліха для процесу адсорбції молочної кислоти на цеоліті:

$$\lg a^* = 0,1837 + 0,3015 \cdot \lg C \quad (3.8)$$

$$a^* = 0,1837 C^{0,3015}$$

Для активованого вугілля:

$$\lg K = 0,0346$$

$$1/n = 0,4493$$

Рівняння Фрейндліха для процесу адсорбції молочної кислоти на активованому вугіллі:

$$\lg a^* = 0,0346 + 0,4493 \cdot \lg C \quad (3.9)$$

$$a^* = 0,0346 C^{0,4493}$$

Ми вважаємо, що має місце сорбція у виді мономолекулярного шару адсорбату і найкраще даний процес описується рівнянням Ленгмюра. Тому нами проаналізовано одержані ізотерми адсорбції та іонного обміну на основі даної теорії.

Процес адсорбції молочної кислоти на природних цеолітах достатньо добре підпорядковується мономолекулярній теорії Ленгмюра і описується рівнянням ізотерми мономолекулярної адсорбції:

$$a^* = a_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (3.10)$$

де a_{∞} – максимально можлива величина адсорбції (величина адсорбції при повному насиченні моношару);

K – константа адсорбційної рівноваги.

Для розрахунку граничної адсорбції молочної кислоти (a_{∞}) використовуємо лінеаризоване рівняння Ленгмюра [23].

$$\frac{C}{a^*} = \frac{1}{a_\infty K} + \frac{1}{a_\infty C}, \quad (3.11)$$

де a^* - статична активність адсорбенту, що визначалась:

$$a^* = \frac{C_{\text{поч}} - C_p}{m} V \quad (3.12)$$

Будувався графік у координатах $C/a^* = f(C)$ і знаходимо кутовий коефіцієнт нахилу прямої $k = \Delta C / \Delta(C/a^*)$, який дорівнює величині граничної адсорбції a_∞ .

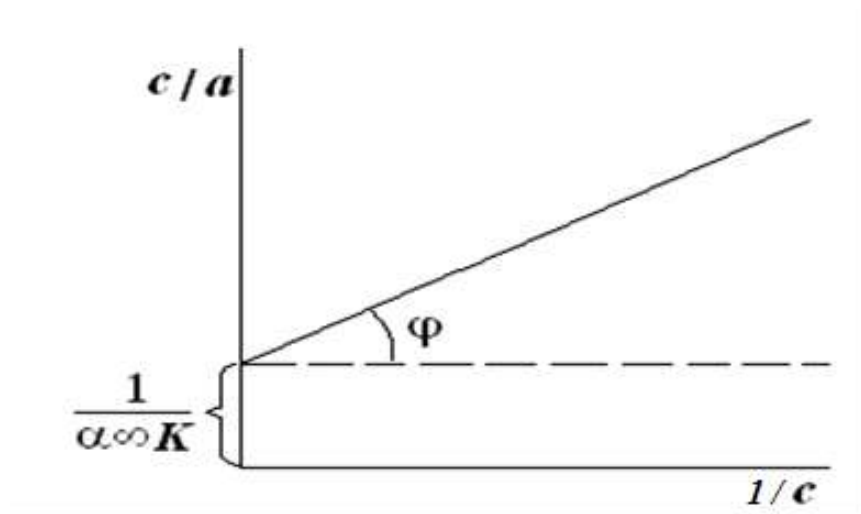


Рис. 3.4. Ізотерма адсорбції Ленгмюра в лінійних координатах

Ізотерма адсорбції іонів водню з розчину молочної кислоти, що проходить за іонним обміном, описується рівнянням Ленгмюра:

$$\text{для цеоліту: } a^* = 0,3015 \frac{18,055C}{1+18,055C} \quad (3.13)$$

$$\text{для активованого вугілля: } a^* = 0,4493 \frac{64,326C}{1+64,326C} \quad (3.14)$$

Коефіцієнт кореляції експериментальних та теоретичних даних R^2 становить 0,89 ... 0,97, що вказує на достовірність експериментальних даних.

За результатами проведених досліджень можна стверджувати про відповідність експериментальних ізотерм ізотермі Ленгмюра.

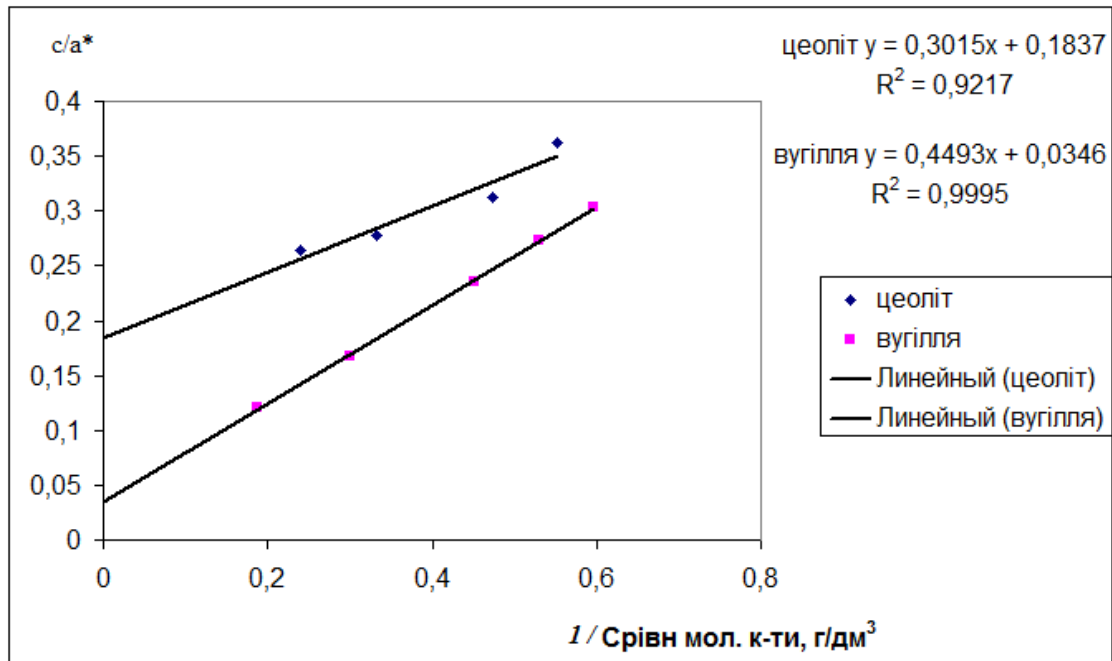


Рис. 3.5 Графічне визначення коефіцієнтів у рівнянні Ленгмюра

З графіка 3.3. випливає, що ізотерма адсорбції молочної кислоти на цеоліті та активованому вугіллі з великою вірогідністю описується рівнянням Ленгмюра .

Розрахунок параметрів рівняння Ленгмюра здійснювали також за допомогою пакету прикладних програм Langmuir.

Для порівняння теоретичних та експериментальних даних використовуються наступні критерії:

- середньоквадратичне відхилення $\frac{1}{E_2 - E_1} \int_{E_1}^{E_2} (\mu_i(E) - \mu_{\text{exp}}(E))^2 dE$;

- критерій Чебишева $\max_{E_1 < E < E_2} |\mu_i(E) - \mu_{\text{exp}}(E)|$;

- сума квадратів похибок $\delta_{\text{заг}}^2 = \delta_1^2 + \delta_2^2 + \delta_3^2 + \dots + \delta_6^2$;

- та дисперсія: $\sigma^2 = D(X) = E[(X - \mu)^2] = \sum_x (x - \mu)^2 p(x)$.

Результати чисельного розрахунку параметрів ізотерми Ленгмюра для експериментальних даних адсорбції гідроген іону на природньому цеоліті Сокирницького родовища

Назва речовини	Константи рівняння Ленгмюра	Метод найменших квадратів	Підбір за критерієм Чебишева	Підбір за квадратами відхилення
Цеоліт	К	13,81	13,81	17,15
	a*	0,04	0,04	0,04
	Критерій Чебишева	$9 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
	Сума квадратів похибок	0,00	0,00	0,00
Активоване вугілля	К	12,07	12,23	12,39
	a*	0,03	0,03	0,02
	Критерій Чебишева	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
	Сума квадратів похибок	0,00	0,00	0,00

За результатами проведених досліджень можна стверджувати про відповідність експериментальних даних ізотермі Ленгмюра.

3.4. Фізико-хімічні методи вивчення процесу адсорбції

Проведеним рентгеноспектральним мікроаналізом (рис.3.6) підтверджено результати мікроскопічних досліджень та хімічного аналізу цеоліта.

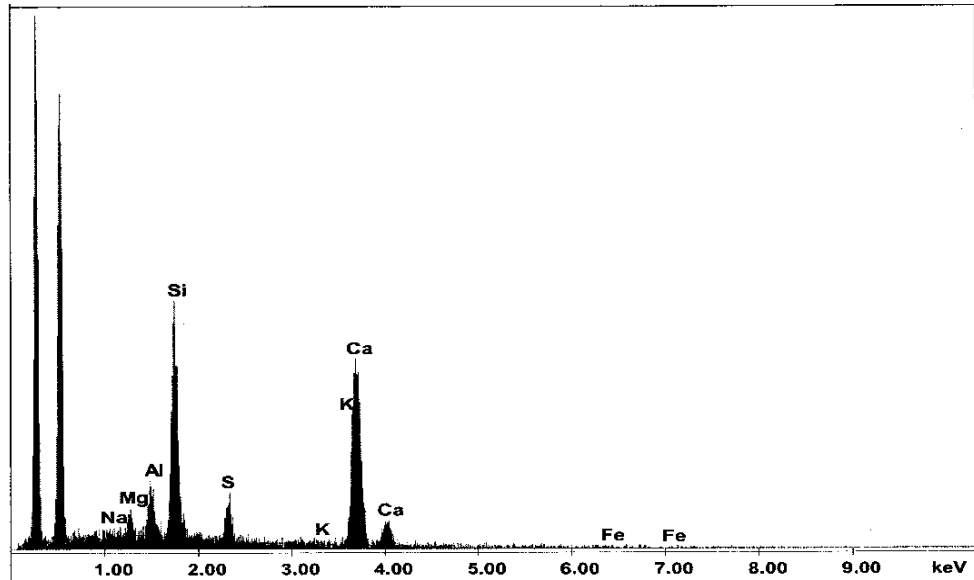


Рис. 3.6 - Рентгеноспектральний аналіз цеоліту

Цеоліт з кристалохімічної точки зору являє собою кремній- та алюмінійвмісну просторову структуру з певною пористістю і характеризується відповідним їх розміром. Оскільки решітка клиноптилоліта (рис.3.7) 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 складала 25 мг/дм³. Сорбційну здатність цеоліта визначали шляхом зміни його пористості у процесі оброблення.

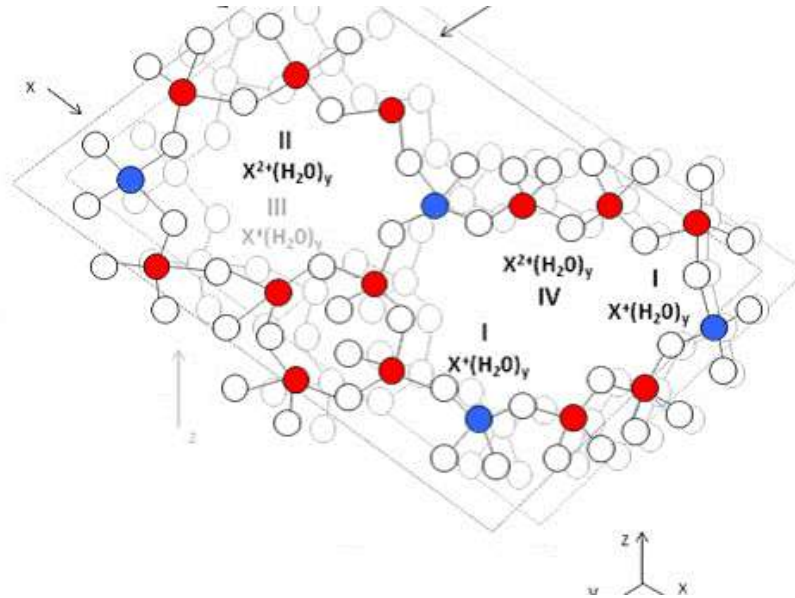


Рис.3.7 - Структура мікропор у клиноптилоліті

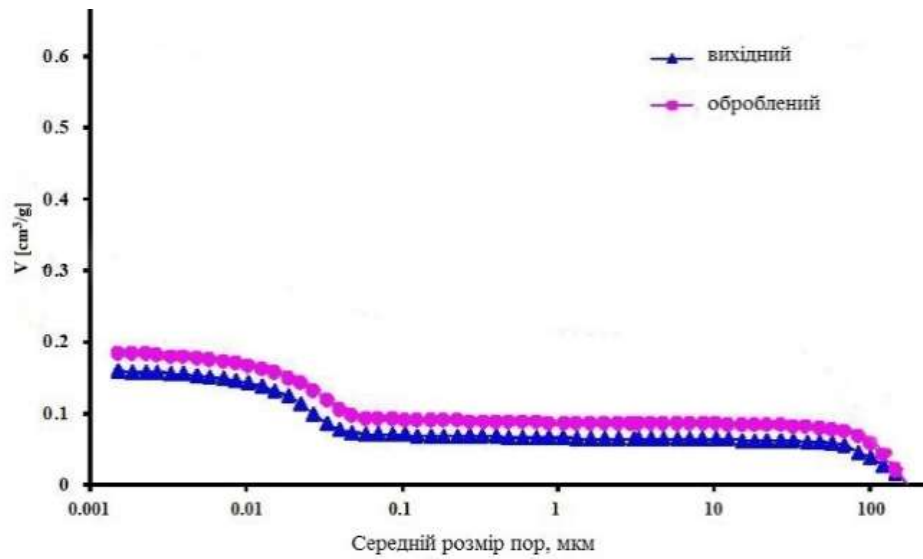
Методом ртутної порометрії встановлено наступні параметри досліджуваних зразків (табл.3.2).

Таблиця 3.2

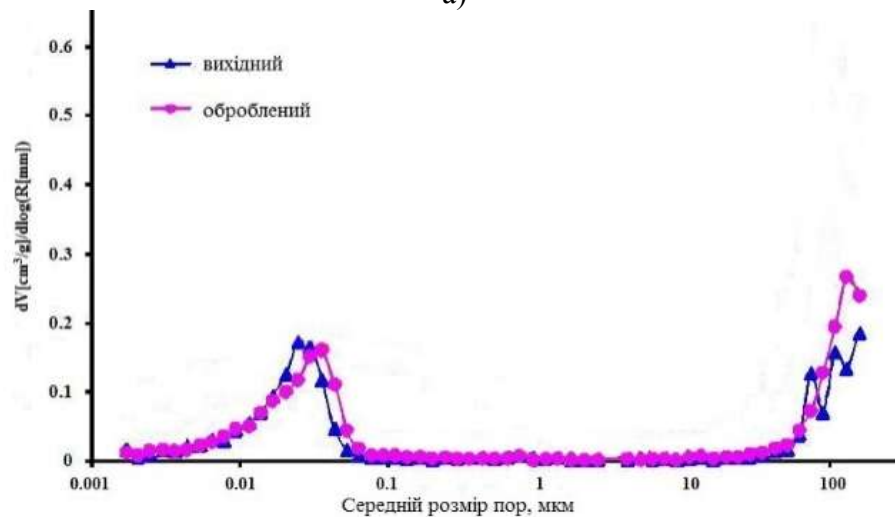
Цеоліт	Загальний об'єм вторгнення, м ² /г	Загальна площа пор, м ² /г	Середній радіус пор, мкм	Густина, г/см ³	Пористість, %
Вихідний	0,1842	14,077	0,027	1,534	28,2
Після оброблення молочною кислотою	0,1599	13,648	0,023	1,604	25,6

Отримані результати вказують, що у процесі оброблення цеоліту у розчині молочної кислоти проходить зменшення об'єму пор, їх загальної площі, середнього радіусу 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.3.8), характер яких підтверджує найбільший внесок клиноптилоліта при формуванні порової структури цеоліта. 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 складає 0,04 мкм. Наявність значного вмісту мезопор створює

можливість адсорбції ними молекул молочної кислоти, так як максимальний розмір складає близько 1,46 нм.



а)



б)

Рис. 3.8 – Інтегральна (а) та диференціальна (б) криві розподілу пор

Наявність адсорбованого поверхнею пор цеоліта молочної кислоти підтверджено результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень (рис.3.9). На спектрах присутні полоси поглинання в області 452, 990 – 1210, 1638, 3368 cm^{-1} , які відносяться до деформаційних та валентних коливань Si-O, Si-O-SiOH груп цеоліта, а також коливання в області 2600 cm^{-1} вільних OH груп. Наявність на ІЧ спектрі (рис.3.9) обробленого цеоліта додаткових поглинань в області 1700 – 1720 cm^{-1} , що можна віднести до коливань кислотних груп C=O, вказує на наявність у структурі цеоліта молочної кислоти [126].

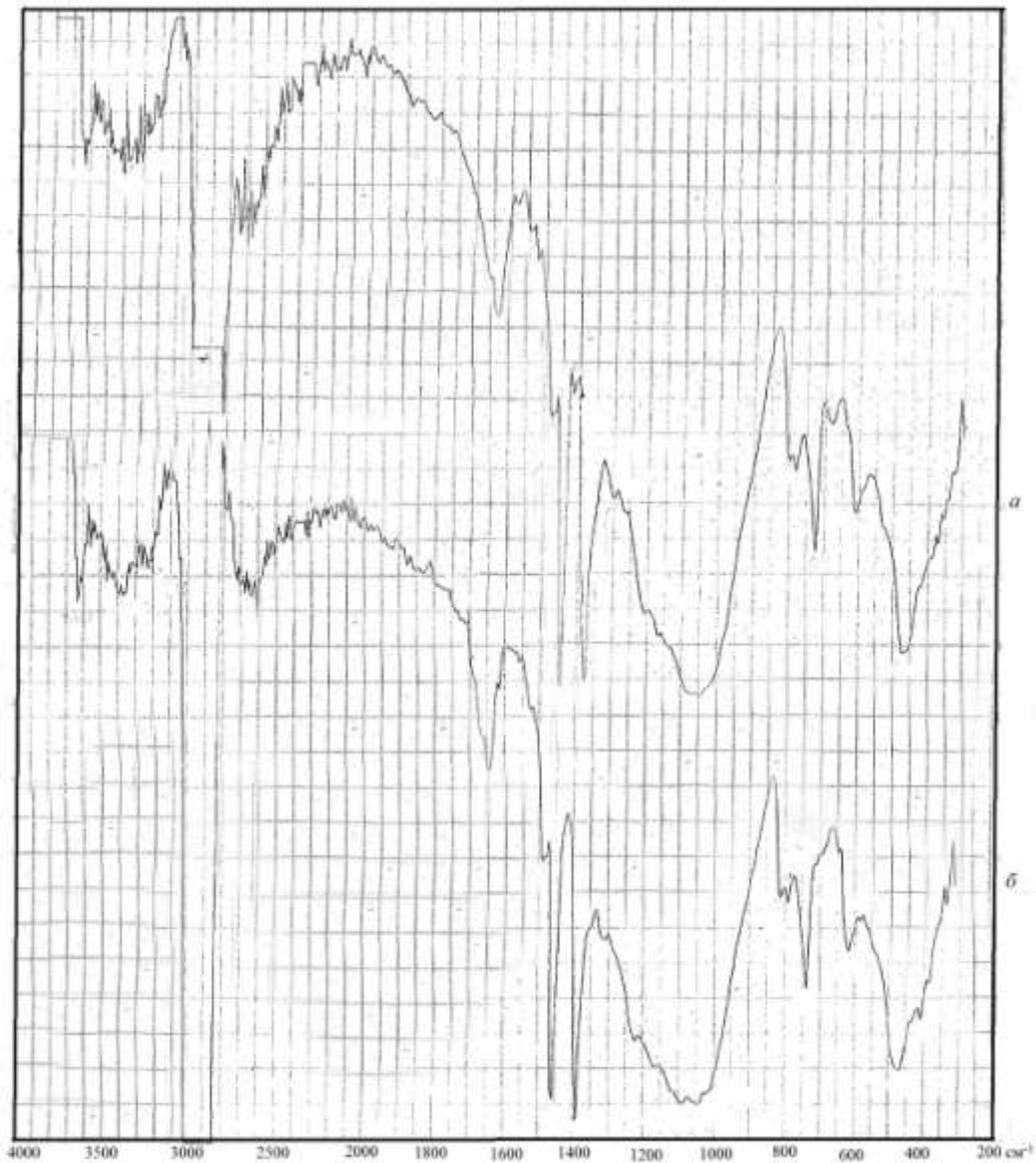


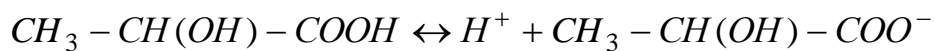
Рис. 3.9 - ІЧ-спектри поглинання цеоліта: а - вихідного; б - обробленого молочною кислотою

Методом растрової електронної мікроскопії 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 виявлено аморфні глобули розміром 0,01 – 0,1 мкм, що підтверджує його високу адсорбційну здатність.

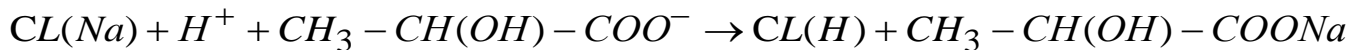
Методами фізико-хімічного аналізу визначено структурні особливості природнього цеоліта Сокирницького родовища Закарпатської області. Встановлено характер пор цеоліта та їх розміри, що дає підстави використовувати його для очистки стічних вод молокопереробних підприємств за рахунок адсорбції молочної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

3.5. Оцінка процесу сорбції α -оксіпропіонової кислоти визначенням концентрації вивільненого іона натрію

Під час сорбції молочної кислоти на цеоліті спостерігалось зниження кислотності розчинів (рис 3.1). У процесі сорбції α - оксіпропіонової кислоти поглинається не лише вуглецевий радикал, але й протон водню, який утворюється під час дисоціації кислоти. Якщо розглядати процес сорбції молочної кислоти на цеоліті, справедливим буде твердження, що протон може сорбуватися за механізмом іонного обміну, у результаті якого в розчин надходять обмінні катіони. У такому процесі задіяні активні Бренстедовські центри. У водному розчині молочна кислота дисоціює на іони з високим ступенем дисоціації ($K = 1,4 \cdot 10^{-4}$):



Іонний обмін з цеолітом відбувається згідно обмінної реакції:



Прийнявши до уваги імовірність проходження процесів іонного обміну, досліджено кінетику вивільнення іонів натрію під час сорбції кислоти, результати якої наведено на рис.3.10.

Кінетику визначення іонів Na^+ у розчині наведено у розділі 4. Наприклад, за концентрації іонів H^+ у розчині $C_{H^+} = 0,0022$ г/дм³ максимальне вивільнення іонів Na^+ , що перейшли у розчин, складає 0,008 г/дм³. Дані дослідження підтверджують іонообмінний характер поглинання. Враховуючи, що поглинулась більша кількість іонів H^+ , вважаємо, що має місце і фізична адсорбція молочної кислоти.

Результати досліджень експериментально підтверджено фізико-хімічними методами аналізу (електронної мікроскопії, ІЧ – спектроскопії, мікрозондового аналізу, ртутної порометрії) та встановлено, що процес відбувається як за механізмом іонного обміну, так і фізичної адсорбції. Проведеним рентгеноспектральним мікроаналізом підтверджено вміст вуглецевих радикалів у матриці цеоліту після процесу сорбції.

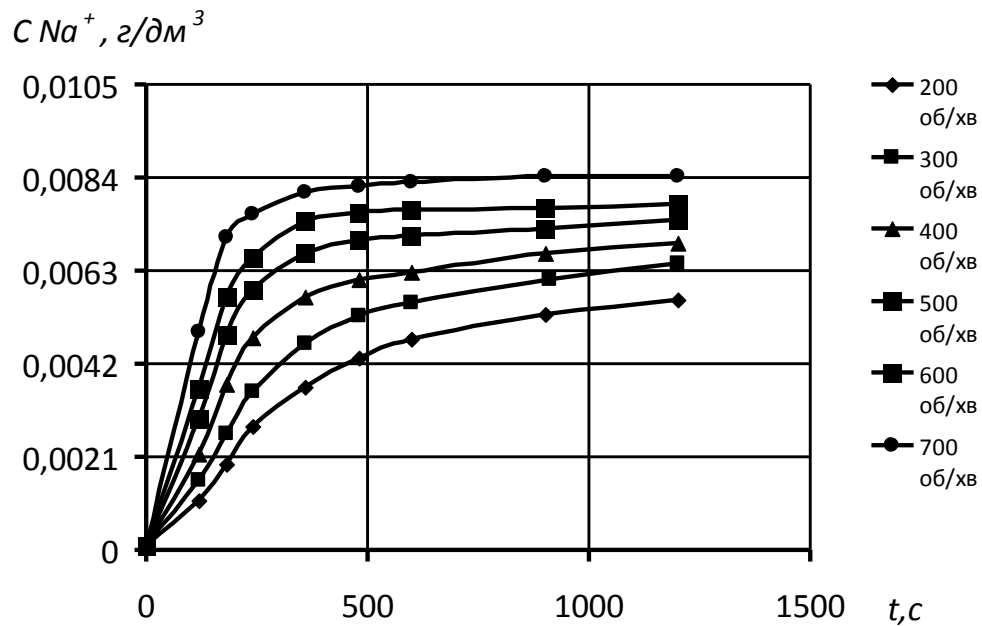


Рис. 3.10 Кінетика вивільнення натрію з цеолітового каркасу під час адсорбції α -оксіпропіонової кислоти в апараті з мішалкою у залежності від числа обертів мішалки

Проте клиноптилоліт Сокирницького родовища, який застосовувався в даних дослідженнях містить в своєму складі кальцій та магній, що мають здатність також вивільнятися в результаті іонного обміну. В ході експерименту катіонів кальцію та магнію не було виявлено, що свідчить про утворення нерозчинних лактатів кальцію та магнію на поверхні та в порах сорбенту. Дані сполуки можуть збільшувати дифузійний опір сорбенту і зменшувати його сорбційну здатність [124].

3.6. Дослідження статичної активності природного цеоліту щодо білка

Експериментальне дослідження адсорбції альбуміну (білка) проводили в статичних та динамічних умовах. Концентрацію альбуміну визначали фотоколориметричним методом.

Експериментальні дані визначення статичної активності під час адсорбції альбуміну на цеоліті Сокирницького родовища представлено на рис. 3.11. У виді залежності між концентраціями альбуміну у рідинній фазі C та на цеоліті a^* .

a^* альб,
мг/г. адс.

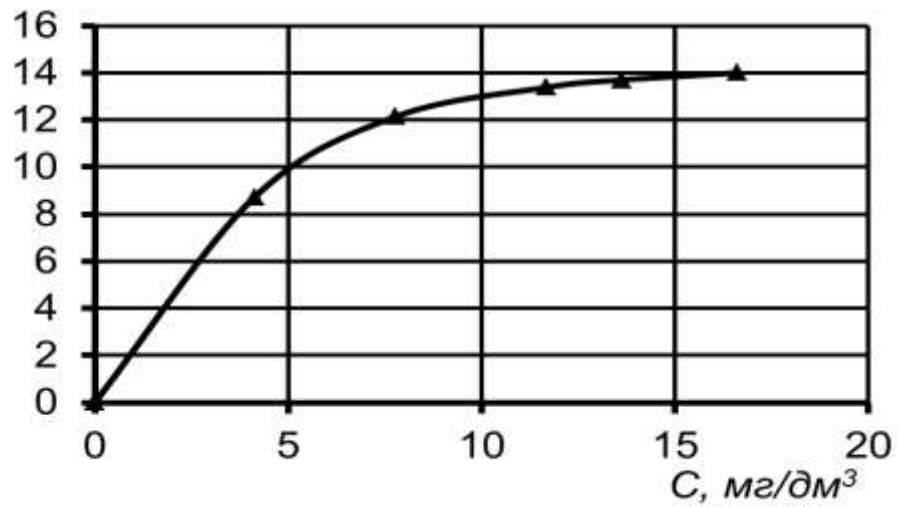


Рис. 3.11. Ізотерма адсорбції альбуміну на клиноптилоліті Сокирницького родовища

У системі координат (рис. 3.11) одержується прямолінійна залежність. Дані рис. 3.11 представляємо в цих координатах на рис. 3.12.

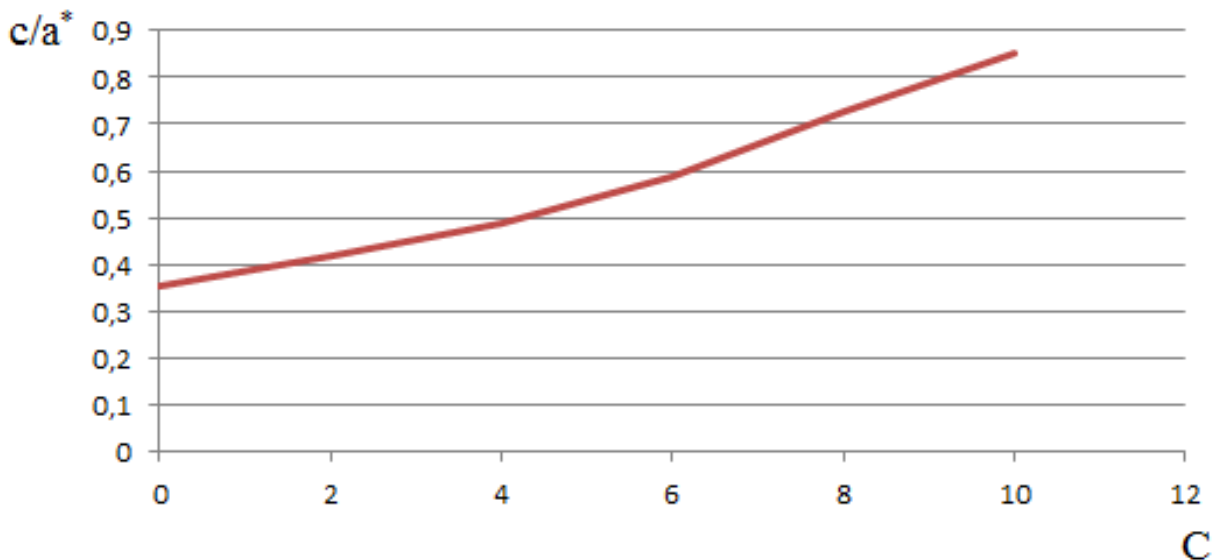


Рис. 3.12 – Лінійна інтерпретація ізотерми адсорбції альбуміну на природньому цеоліті

За тангенсом кута нахилу та відрізку на осі ординат визначали постійні величини у рівнянні Ленгмюра. Ізотерму адсорбції альбуміну на природньому цеоліті можна описати залежністю:

$$a^*_B = 14,1 \cdot \frac{0,2 \cdot C_B}{1 + 0,2 \cdot C_B} \quad (3.15)$$

де a^*_B – статична активність цеоліту щодо альбуміну, $мг/г\cdot адс.$; C_B – концентрація альбуміну у розчині, $кг/м^3$.

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). Під час 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 [124,125].

3.7. Дослідження статичної активності природного цеоліту щодо фосфорних сполук

Дослідження сорбції фосфатів природним цеолітом типу клиноптилоліт проводили в статичних умовах на прикладі одно- двох- трьох заміщених калій фосфатів та ортофосфорної кислоти згідно методики, приведеної у розділі 2.

На рис. 3.13. представлено результати досліджень статичної активності цеоліту a^* у залежності від концентрації фосфатів у розчині у перерахуванні на фосфору (V) оксид $C_{P_2O_5}$. Наведені результати показали, що процес сорбції суттєво залежить від ступеня заміщення ортофосфатів іонами лужних металів. Аналізуючи рис. 3.13, можна стверджувати, що фосфати краще сорбуються у кислому середовищі. Причому в області вихідних концентрацій 2,5-150 $мг/дм^3$

ізотерми сорбції ортофосфорної кислоти (H_3PO_4) та калій дигідрофосфату (KH_2PO_4) практично ідентичні, проте зі збільшенням концентрації вихідних розчинів KH_2PO_4 поглинається менше. В області концентрацій вище 100 мг/л активність цеоліту щодо KH_2PO_4 залишається постійною. В даному діапазоні концентрацій спостерігається практично така ж тенденція при сорбції розчинів K_2HPO_4 та K_3PO_4 , лише їх сорбційна здатність є значно нижчою. Для концентрацій H_3PO_4 понад 150 мг $\text{P}_2\text{O}_5/\text{дм}^3$ спостерігається різке збільшення сорбційної ємності цеоліту. Це пояснюється тим, що висококонцентровані розчини кислот здатні до деалюмування цеоліту, тобто до руйнування цеолітової структури. Позитивним моментом є збільшення сорбційної здатності за рахунок відкриття тупикових пор та збільшення діаметру мікропор. У структуру цеоліту входять наступні обмінні катіони (протийони): Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , тощо. Очевидно, що в процесі іонного обміну буде відбуватися поглинання катіонів з досліджуваних розчинів фосфатів, а в розчин повинні надійти обмінні катіони.

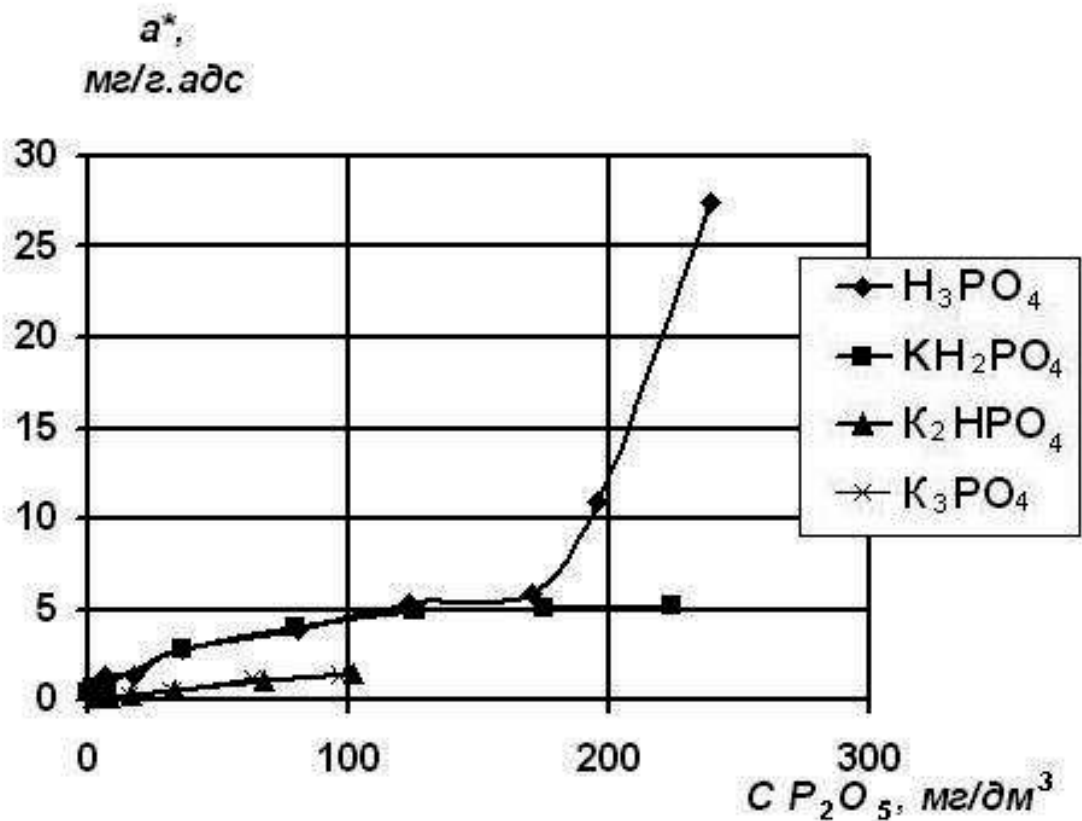
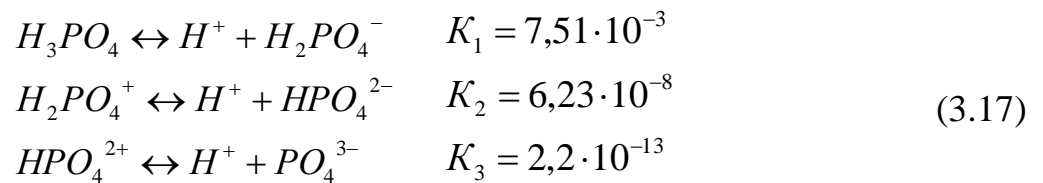


Рис 3.13. Ізотерми сорбції фосфатів на клиноптилоліті Сокирницького родовища

Різке зростання обмінної активності цеоліту ми пов'язуємо з наявністю обмінних катіонів у цеоліті Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} та перебігом іонообмінних реакцій. Тому нами аналізувалася концентрація обмінних іонів, зокрема Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} у розчині для підтвердження іонного перебігу процесу. Аналізуючи дані рис. 3.10., можна стверджувати, що кількість поглинутого цеолітом P_2O_5 залежить від ступеня дисоціації фосфатів, що характеризується константою дисоціації K .

Підчас розчинення ортофосфорної кислоти її дисоціація відбувається за наступною схемою у декілька стадій:



З найбільшою імовірністю дисоціація проходить за першою стадією. Значення рН розчину ортофосфорної кислоти коливається в межах 1,57...2,15, калій дигідрофосфату - 4,04, калій гідрофосфату - 9,75, калій фосфату - 12,6. Отже, підчас дисоціації H_3PO_4 та KH_2PO_4 рН розчинів буде мати кислу реакцію, а рН розчинів K_2HPO_4 та K_3PO_4 - лужну.

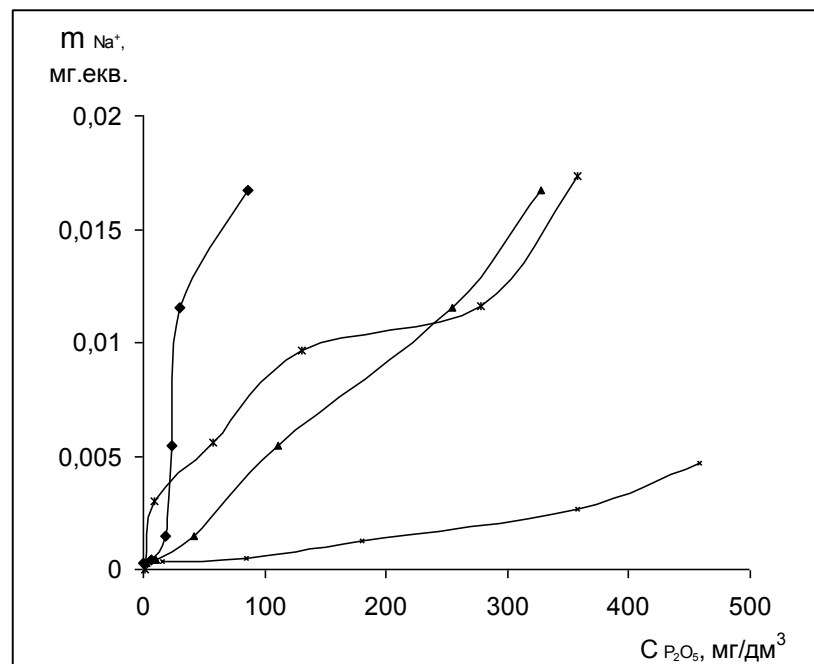
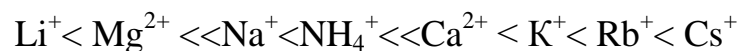


Рис. 3.14. Кількість вивільненого іону натрію m_{Na^+} з кристалічної структури клиноптилоліту в залежності від концентрації та ступеня заміщення фосфатів, де ◆ - H_3PO_4 ; ▲ - KH_2PO_4 ; * - K_3PO_4 ; × - K_2HPO_4

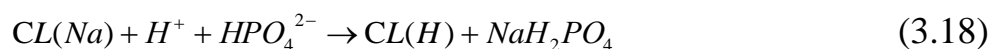
На рис. 3.15. представлено обсяги вимитого катіону Na^+ у процесі сорбції фосфатів залежно від концентрації та ступеня заміщення фосфатів. Як видно з рис. 3.15 в розчинах ортофосфорної кислоти спостерігалось суттєве зростання кількості обмінного Na^+ . Іонів кальцію та магнію в досліджуваних розчинах не було виявлено, оскільки вони утворюють з фосфат іоном нерозчинні сполуки.

Іони K^+ та H^+ заміщуються на Na^+ за механізмом іонного обміну. Найбільша кількість натрію обмінюється у середовищі ортофосфорної кислоти, що пояснюється взаємодією кислоти з каркасом цеоліту. У випадку сорбції калій фосфатів – відбувається заміщення іону K^+ на обмінні катіони. Оскільки фосфати кальцію та магнію нерозчинні, то в розчині можна виявити тільки натрій. У розчині KH_2PO_4 обмінними катіонами є іони K^+ та H^+ , а у розчинах K_2HPO_4 та K_3PO_4 тільки K^+ . Тому кількість іонів натрію в розчинах KH_2PO_4 та K_3PO_4 є близькою, а в розчині K_2HPO_4 спостерігається слабша іонообмінна взаємодія через менший вміст калію, ніж у K_3PO_4 та значно більше значення рН, ніж у розчинах H_3PO_4 та KH_2PO_4 [127,132].

У відповідності до ряду селективності іонів калій в результаті іонного обміну дуже добре поглинається цеолітом і в досліджуваній розчин вивільняються обмінні катіони, в тому числі натрій.



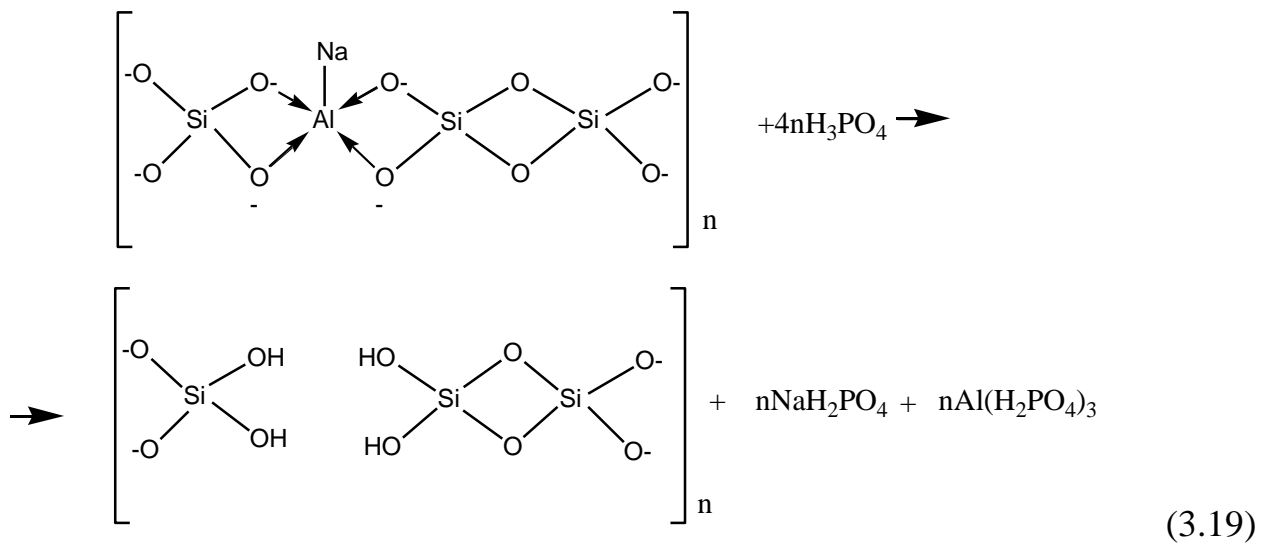
Але цеоліти більш селективні до іонів водню, який може в певній мірі заміщати інші обмінні катіони. Враховуючи, що константи іонізації кислот суттєво відрізняються за значенням, процес протонізації алюмосилікатного каркасу буде проходити переважно по першій та другій стадіях дисоціації ортофосфорної кислоти (3.16). При цьому відбувається нейтралізація розчину ортофосфорної кислоти з утворенням розчинного натрій дигідрофосфату за схемою:



де CL – каркас цеоліту.

Атоми силіцію та алюмінію не вступають в іонний обмін за звичайних умов, але при дії сильних кислот відбувається процес dealюмування цеоліту.

Причому кількість вимитого алюмінію повинна бути еквівалентною рН. Протон кислоти взаємодіє з фрагментом кристалічної ґратки цеоліту [Si–O–Al], що є кислотним центром за Бренстедом[4], за наступною схемою:



За таких умов при низьких рН відбувається хімічна взаємодія протона з цеолітовим каркасом, що супроводжується вивільненням натрію в розчин, руйнуванням поверхневого шару цеоліту та звільненням нових сорбційних центрів цеоліту, що розташовані в об'ємі цеоліту. Це продемонстровано на прикладі сорбції ортофосфорної кислоти (рис. 1) Імовірно, що при цьому в кристалічній ґратці утворюється AlPO_4 , що має координаційну структуру типу SiO_2 , а під дією високих концентрацій кислоти з утворенням натрію та алюмінію дигідрофосфатів та гідрофосфатів. Порівняння графіків 1 та 2 дає змогу встановити, що обсяги поглинання фосфатів та виділення натрію не є еквівалентними у випадку сорбції ортофосфорної кислоти та одно заміщеного калій фосфату. Це може свідчити, що в разі заміщення іонів H^+ та K^+ на Ca^{2+} відбувається хімічна взаємодія іону кальцію цеоліту з дигідрофосфат іоном розчину з утворенням нерозчинного кальцій фосфату, що залишається в об'ємі цеоліту.

В лужному середовищі у випадку сорбції двох – та трьох заміщеного калій фосфату відбувається заміщення калію на натрій та кальцій. При цьому кальцій взаємодіє з гідрофосфат та фосфат іоном з утворенням стехіометричних та нестехіометричних кальцій гідроксилапатитів.

3.8. Зміна водневого показника рН під час сорбції фосфатів

Чим менше значення рН, тим краще проходить деалюмування цеоліту. Показник рН ортофосфорної кислоти H_3PO_4 під час сорбції зі збільшенням концентрації різко зменшується, на відміну від розчину KH_2PO_4 , рН якого більше, ніж кислоти, але менше значення $\text{pH}=7$.

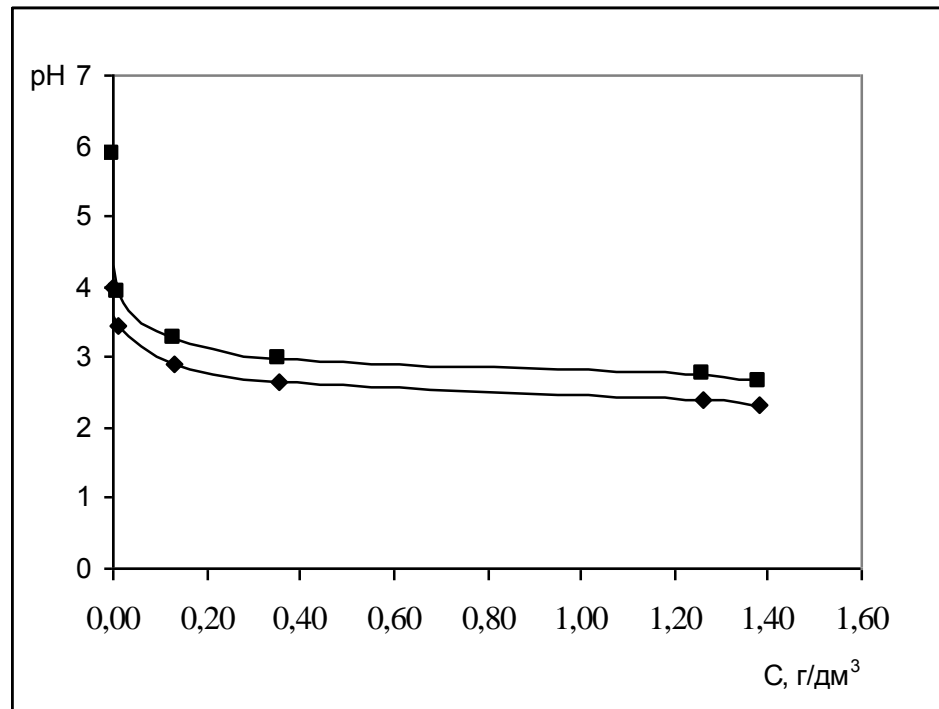


Рис. 3.15 Зміна рН при сорбції ортофосфорної кислоти H_3PO_4 , де ◆ – рН до сорбції; ■ – рН після сорбції

До сорбції значення середовища рН розчину низької концентрації H_3PO_4 становить 3,9 і після сорбції до 5,8 (рис. 3.15.). Початкове значення показника рН розчину KH_2PO_4 ($C=1,04 \cdot 10^{-3}$ кг/м³). Під час сорбції значення середовища рН розчину KH_2PO_4 становить 4,8 і після - 6,2 (рис. 3.16) . Очевидно, що збільшення рН середовища спричинене заміщенням Na^+ у цеолітовій решітці на H^+ і при збільшенні концентрації вихідних розчинів кальцію дигідрофосфату KH_2PO_4 поглинається менше за ортофосфорну кислоту.

Показник рН досліджуваних розчинів дво- та трьох заміщених фосфатів змінюється практично однаково (рис. 3.16, 3.17.). В області низьких

концентрацій – реакція середовища слабо кисла $\text{pH} \approx 6,5$, а при збільшенні концентрації встановлюється рівновага і відбувається заміщення калію на натрій та кальцій. Зменшення pH дво- та трьох заміщених фосфатів пояснюється тим, що за своєю природою дані солі мають лужну реакцію. Як було сказано вище, іони калію дуже добре поглинаються цеолітом. Натомість вивільняються іони кальцію, що утворюють малодисоційований $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Для компенсації заряду фосфат іонів відбувається зміщення рівноваги в рівнянні дисоціації молекул води і з цієї причини зменшується pH . При поглинанні цеолітом певної кількості фосфатів (з утворенням нерозчинних фосфатів кальцію, магнію і т.п.) у розчині буде зменшуватися кількість іонів PO_4^{3-} та HPO_4^{2-} за рахунок зміщення рівноваги реакцій дисоціації вліво в сторону утворення H_2PO_4^- , що відповідно також призведе до зменшення pH .

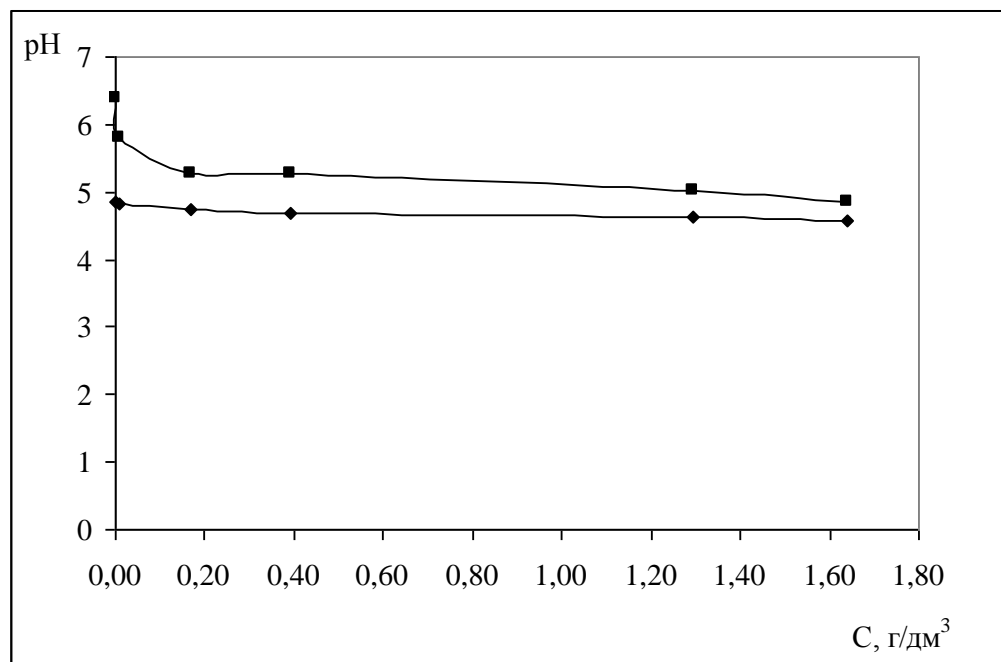


Рис. 3.16 Зміна pH під час сорбції калію дигідрофосфату KN_2PO_4 , де \blacklozenge – pH до сорбції; \blacksquare – pH після сорбції

Дослідження показали, що цеоліт відносно фосфатів проявляє амфотерні властивості. Крім того при поглинанні фосфатної кислоти спостерігалось різке збільшення поглинальної здатності цеоліту в діапазоні $\text{pH} > 2,5$. Як було сказано вище, це може свідчити про вимивання алюмінію з кристалічної ґратки

та руйнування верхнього шару відпрацьованого цеоліту, при якому вступає в реакцію нижній шар сорбенту.

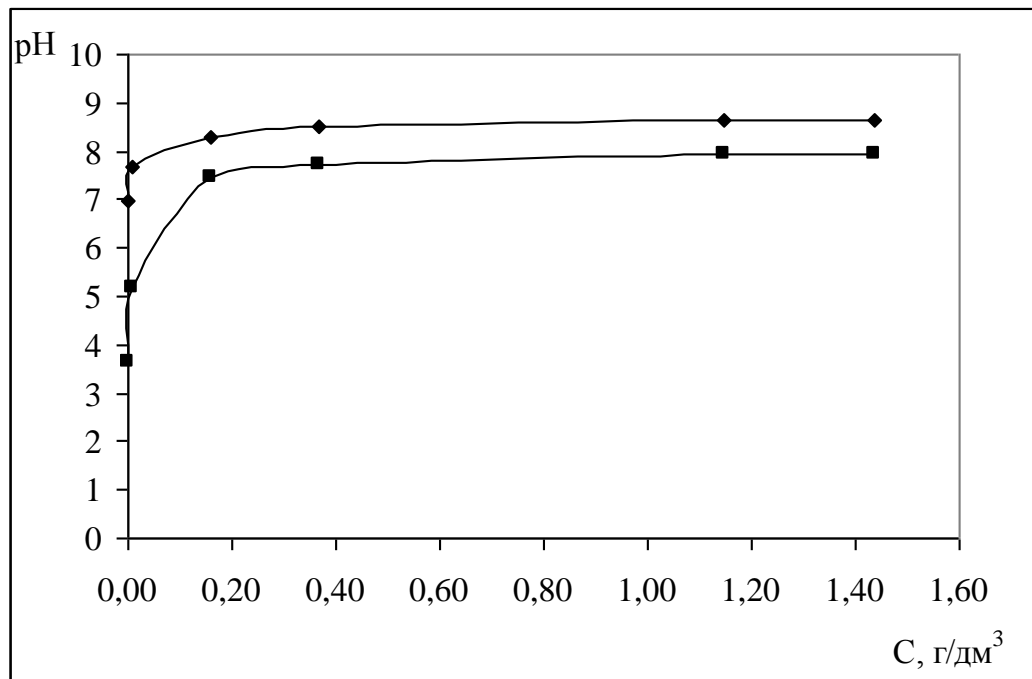


Рис. 3.17. Зміна рН під час сорбції калію гідро фосфату K_2HPO_4 , де ◆ – рН до сорбції; ■ – рН після сорбції

В такому випадку можна було би очікувати на виявлення алюмінію в розчині після сорбції фосфатів. Але це можливе лише при утворенні колоїдних часточок фосфату алюмінію. Дослідження концентрації вилученого алюмінію з цеоліту при поглинанні фосфатів здійснювали за стандартною методикою. Було встановлено, що алюміній в процесі сорбції не виділявся в досліджуваний розчин.

Для з'ясування кількостей поглинутих фосфатів за механізмом фізичної сорбції ми провели дослідження десорбції P_2O_5 . В результаті експерименту було встановлено, що кількість десорбованого фосфат іону є меншою за поріг чутливості методу і є близькою 0. Причому в промивних водах цеоліту також було виявлено лише сліди фосфатів.

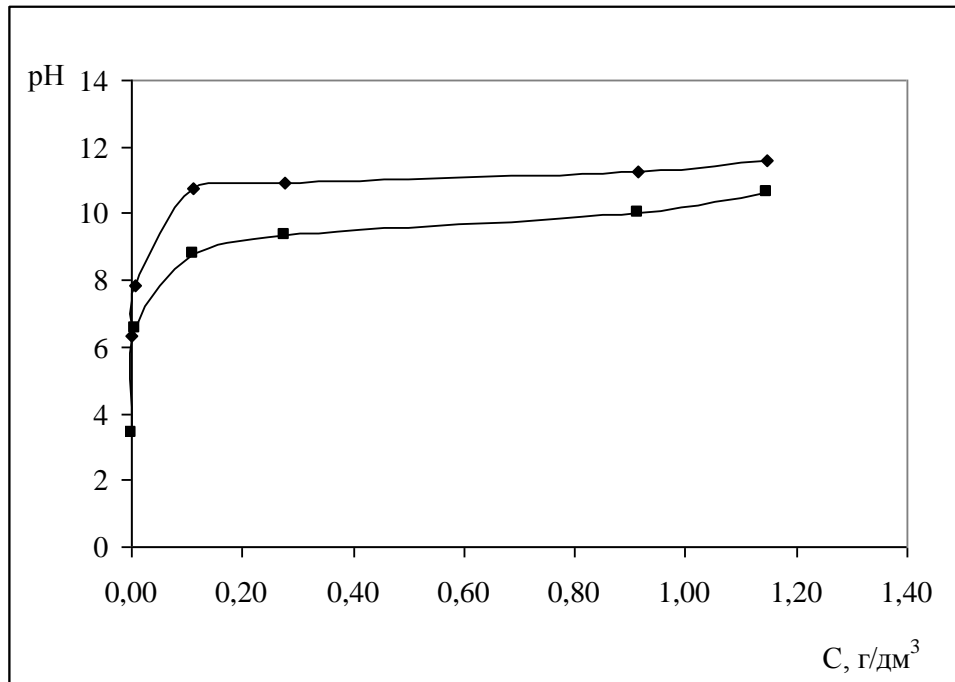


Рис. 3.18. Зміна рН під час сорбції калію фосфату K_3PO_4 , де ◆ – рН до сорбції; ■ – рН після сорбції

Крім того відсутність фосфатів у досліджуваному розчині після десорбції свідчить про зв'язування фосфатів цеолітом за механізмом хімічної сорбції з утворенням нерозчинних сполук. Даний експеримент підтверджує також висновки щодо утворення фосфатів алюмінію в порах цеоліту.

Отже природні цеоліти є достатньо ефективними сорбентами щодо фосфатів і можуть застосовуватися для очищення промислових стічних вод, які мають підвищену кислотність.

3.9. Висновки до розділу

1. Досліджено статистичну активність природного цеоліту щодо основних компонентів стічних вод молоко підприємств (α – ОПК, фосфатних сполук, білку). Визначено ізотерми адсорбції для кожного з компонентів та встановлено рівнянням Ленгмюра для їх опису та підтвердження адекватності опису критеріями оцінки.

2. Результати досліджень експериментально підтверджено фізико-хімічними методами аналізу (електронної мікроскопії, ІЧ – спектроскопії,

мікрозондового аналізу, ртутної порометрії) та встановлено, що процес відбувається як за механізмом іонного обміну, так і фізичної адсорбції.

3. Визначенням зміни рН розчину та підтверджено збільшення рН розчину, що свідчить про сорбцію α – ОПК та іонообмінний характер процесу.

4. Досліджено особливості поглинання фосфорних сполук залежно від ступеня заміщення гідрогену у сполуках та визначено ізотерми адсорбції і зміну рН середовища.

Результати досліджень опубліковано у [121,123,126,127,132].

РОЗДІЛ 4

КІНЕТИКА АДСОРБЦІЇ КОМПОНЕНТІВ СТІЧНИХ ВОД ПРИРОДНИМ ЦЕОЛІТОМ

4.1. Механізм поглинання компонентів стічних вод природним цеолітом

Природний цеоліт завдяки його структурі та будові кристалічної решітки може поглинати певні компоненти. До можливих механізмів поглинання компонентів стічних вод молоко підприємств можна віднести:

- іонний обмін;
- адсорбція;
- хімічна реакція з каркасом сорбента;
- заповнення пор цеоліту та знаходження у поровому просторі.

Дослідження статички адсорбції показали чітку наявність іонного обміну, про що свідчить десорбція протиіону натрію та зростання його концентрації у розчині під час поглинання α – ОПК. Відбувається заміщення іонів натрію на іони гідрогену. Це заміщення, очевидно, приводить до нейтралізації кислоти у розчині, і, як показують дослідження до зростання рН. Якщо утворюється сіль, у якої катіон сильної основи та аніон слабкої кислоти, то це приводить до зростання рН.

Фізико-хімічні дослідження структури цеоліту до адсорбції та після адсорбції дозволили виявити у цеоліті наявність іонів вуглецю, чого немає у вихідному твердому матеріалі (див. розділ 3.5). Отже, відбувається проникнення аніонного радикалу в об'єм пор цеоліту та деяка його взаємодія з каркасом.

Хімічна взаємодія з каркасом цеоліту спостерігається під час взаємодії фосфатних сполук різного ступеня заміщення гідрогену. Аналіз ізотерм адсорбції вказує на можливість різкого зростання адсорбційної здатності у випадку поглинання ортофосфатної кислоти. Ми вважаємо, що висококонцентровані розчини кислот приводять до dealюмування цеоліту,

тобто до хімічної взаємодії з каркасом сорбента. Це призводить до руйнування поверхневої структури пор у цеоліті та збільшенні їх розмірів, що дозволяє входити у цеолітові вікна більшої кількості сорбованих компонентів.

Нами основна увага приділялась поглинанню α – ОПК, що відбувається іонним обміном та адсорбцією.

Даний механізм може бути представлений наступними стадіями:

- 1) транспорт компонента до зовнішньої поверхні зерна адсорбента (зовнішньо дифузійна область);
- 2) дифузія компонента у порах адсорбента, як в об'єм пор так і по їх поверхні (внутрішньо дифузійна область));
- 3) хімічна взаємодія з поверхневими рухомими проти іонами цеоліту);
- 4) дифузія вивільнених проти іонів (наприклад, натрію) всередині пор сорбента до зовнішньої поверхні зерна);
- 5) масовіддача від зовнішньої поверхні зерна адсорбента в об'єм розчину.

Перелічений механізм стосується процесу іонного обміну. Якщо відбувається фізична адсорбція, то необхідно враховувати лише перші три стадії, причому і у випадку іонного обміну, і у випадку фізичної адсорбції третя стадія є швидкою і не впливає на загальну швидкість процесу.

Основними стадіями процесу поглинання є зовнішня та внутрішня дифузія. У випадку зовнішньої дифузії основну роль відіграє транспорт речовини рухомими потоками до поверхні зерна адсорбента. Для цього типу дифузії основну роль відіграє гідродинаміка, тобто перемішування середовища.

У другому випадку рух компонента всередині пор цеоліту відбувається молекулярною дифузією, тобто гідродинаміка не відіграє тут жодної ролі.

У першому випадку основною характеристикою є коефіцієнт масовіддачі β , який залежить від гідродинамічної обстановки. У другому випадку – коефіцієнт внутрішньої дифузії, що визначається структурою сорбента, характеристикою поглинального компонента, температурою.

Кінетика визначає швидкість протікання процесу на окремих зернах і є важливим показником під час розрахунку апаратури для поглинання.

4.2. Експериментальні дослідження кінетики сорбції α -оксіпропіонової кислоти ($C_3H_6O_3$) природним цеолітом

Нами експериментально досліджено процес поглинання оксіпропіонової кислоти, що відповідає забрудненню реальних стічних вод. Як зазначено вище, реально на процес поглинань і впливає зовнішньодифузійне та внутрішньодифузійне перенесення компонента. Наявність зовнішньодифузійного опору може бути зменшено за рахунок збільшення гідродинаміки в апараті. Це може бути досягнуто механічним і пневматичним перемішуванням, збільшенням швидкості руху рідини відносно твердої фази, застосуванням фізичних явищ, що інтенсифікують процес.

Нами досліджено процес сорбції оксіпропіонової кислоти природним дисперсним сорбентом цеолітом в динамічних умовах, коли перемішування середовища здійснювалось механічною мішалкою (див. розділ 2). Дослідження проводились в апараті з лопатевою мішалкою, частота обертів якої змінювалася в інтервалі 200-800 об/хв. Для проведення експериментів готувався модельний розчин α -ОПК з визначеною її концентрацією у розчині раніше встановленою оптимальною кількістю сорбенту, що становить 50 г на 1 дм³ розчину.

Через певні проміжки часу відбиралися проби і аналізувалися на вміст у розчині оксіпропіонової кислоти. Одержані нами результати наведено на рис. 4.1 у виді залежності зміни концентрації іонів гідрогену, що є еквівалентний концентрації оксіпропіонової кислоти, від часу проведення процесу за різних чисел обертів мішалки. Експериментальні дані наведено у додатку (В).

Наявність шести одержаних нами кривих зміни концентрації свідчить про однотипність процесів сорбції у залежності від числа обертів та часу проведення процесу.

На кожній з наведених залежностей на рис. 4.1 можна виділити три ділянки зміни концентрації. В інтервалі часу 0 - 500 с спостерігається швидка зміна концентрації іонів гідрогену і механічне перемішування тут має найбільший вплив. Ми вважаємо, що у даній ділянці основним є зовнішньодифузійний опір. Дана ділянка відповідає умовам, коли компонент із

ядра розчину дифундує до зовнішньої поверхні зерна адсорбенту, заповнює поверхневі активні центри, створює на поверхні високу концентрацію у порівнянні до концентрації всередині зерна адсорбенту.

В інтервалі 500 - 2500 с вважаємо, що знаходиться перехідна область, коли швидкість транспорту компонента до поверхні зерна адсорбента стає співрозмірною з швидкістю транспорту компонента всередині порового простору адсорбента.

Після часу сорбції $t > 2500$ с процес лімітується виключно внутрішньою дифузією компонента всередині порового простору зерна.

Ця стадія є най повільнішою і її інтенсифікація можлива лише застосуванням певних фізичних дій, наприклад, радіації, високочастотного випромінювання, підвищення температури. Усі ці методи не завжди можуть бути використані через їх небезпеку під час застосування і значні енергетичні затрати.

Як видно з наведеної графічної залежності, збільшення числа обертів інтенсифікує процес сорбції, але до певної границі. 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. Максимальна інтенсифікація процесу сорбції відповідає умовам переходу процесу у внутрішньодифузійну область [123,124].

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.

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. Для технологічних розрахунків важливо встановити лімітуючу стадію і оцінити її кількісно.

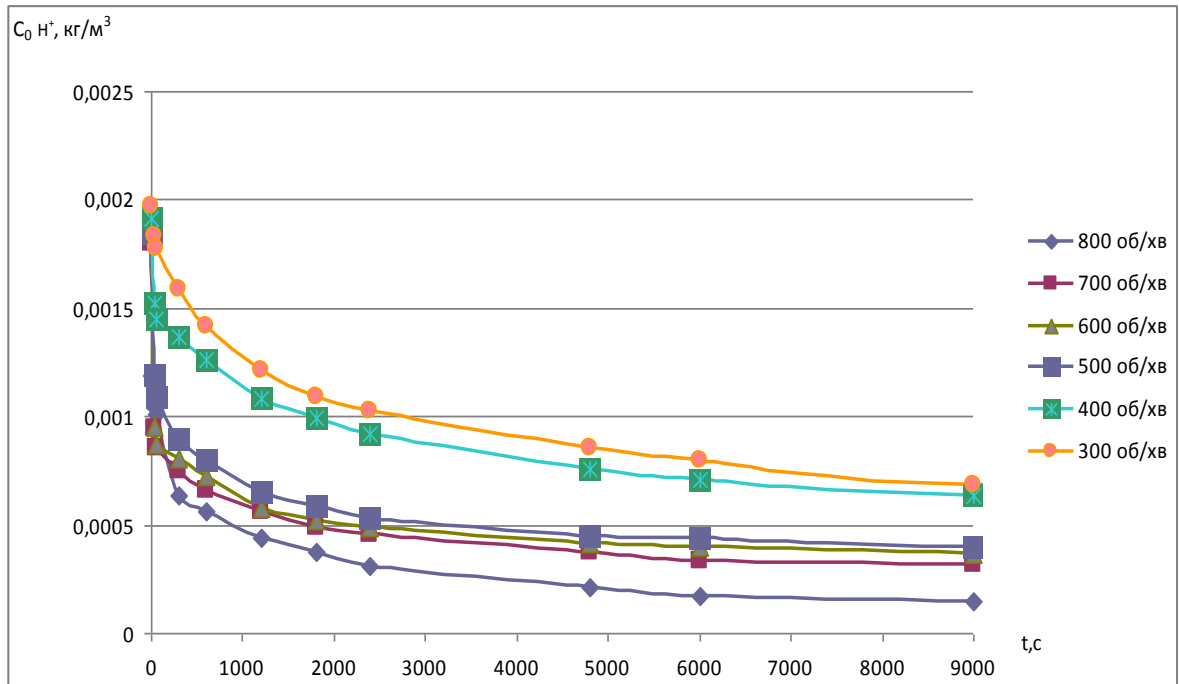


Рис. 4.1. Залежність зміни концентрації гідрогену під час сорбції з часом і за різних чисел обертів

Нами визначено кінетичні коефіцієнти для зовнішнього і внутрішнього переносів маси. Ці дані подаються у наступних розділах роботи.

4.3. Аналіз зовнішньодифузійної стадії процесу сорбції α -оксіпропіонової кислоти природним цеолітом

Зовнішньодифузійний процес у чистому вигляді має місце тільки в початкові проміжки часу, коли на поверхні адсорбенту концентрація молекул забрудника дорівнює 0, а у розчині - дорівнює початковій. Для зовнішньодифузійних процесів, кінетичне рівняння, яке визначає швидкість протікання процесів, відоме як рівняння масовіддачі [85]:

$$\Delta M = \beta \cdot F \cdot (C_0 - C_n) \Delta \tau, \quad (4.1)$$

де ΔM - маса заадсорбованої речовини на поверхні зерна, кг;

β - коефіцієнт масовіддачі, який характеризує кількість речовини, що поглинулася одиницею поверхні за одиницю часу за різниці концентрацій, що дорівнює одиниці, м/с;

C_0 - концентрація забрудника в розчині, $кг/м^3$;

C_n - концентрація забрудника на поверхні зерна, $кг/м^3$;

F - загальна зовнішня площа частинок цеоліту, $м^2$;

$\Delta\tau$ - час, $с$.

Для цих умов нами визначено коефіцієнт масовіддачі згідно залежності [23]:

$$\beta = \frac{\Delta M}{\sum F \cdot (C_0 - 0) \Delta \tau} \quad (4.2)$$

Масу поглинутого забрудника визначали згідно рівняння матеріального балансу:

$$\Delta M = V \cdot (C_0 - C_1), \quad (4.3)$$

де V - об'єм розчину, $м^3$.

Для даного гранулометричного складу середній діаметр частинок цеоліту дорівнює $d_{\text{сер}} = 0,3 \cdot 10^{-3}$ м. Визначення коефіцієнта масовіддачі проводилось у початковий момент часу на короткому інтервалі його зміни, що дозволило прийняти концентрацію на поверхні цеоліту рівну нулеві.

Згідно залежності (4.2) було визначено значення коефіцієнта масовіддачі залежно від числа обертів механічного перемішування. Ці дані наведено у таблиці 4.1. У таблиці подано і інші параметри, про які мова йтиме нижче.

Таблиця 4.1

Значення числа обертів n , $\beta_{\text{експ}}$, $\beta_{\text{розн}}$, Sh і Re

$n, \text{об/хв}$	$\beta_{\text{експ}}, \text{м/с}$	$\beta_{\text{розн}}, \text{м/с}$	Sh	Re
300	0,0000249	0,000038	7,6	4500
400	0,00008	0,000045	24,6	5900
500	0,000151	0,000051	46,4	7500
600	0,0002265	0,000059	69,6	9000
700	0,0002265	0,000065	66	10500

Залежність кінетики поглинання від числа обертів n показує, що за числа обертів $n > 600$ кінетичний коефіцієнт масовіддачі ($\beta_{експ}$) не залежить від числа обертів n , тобто основну роль відіграє внутрішньо дифузійний процес, при якому число Біо, що є мірою співвідношення зовнішнього масообміну до внутрішньо дифузійного, прямує до ∞ . Причому найбільша його інтенсивність спостерігається у діапазоні початкової концентрації.

Гідродинаміка процесу оцінюється числом Рейнольдса, яке для апаратів з перемішуванням має вид:

$$Re = \frac{\rho \cdot n \cdot d_M^2}{\mu}, \quad (4.4)$$

де d_M – діаметр мішалки, м.

Залежність коефіцієнта масовіддачі $\beta_{експ}$ визначеного експериментальним дослідженням від числа Рейнольдса наведено на рис.4.2.

Існують різні методи теоретично-розрахункового визначення коефіцієнта масовіддачі. Для перевірки одержаного нами значення вибрано теоретичний метод, що базується на теорії локально-ізотропної дисипації енергії. Метод успішно використовується у процесах розчинення твердих тіл [23]. Ми вважаємо, що між адсорбцією та розчиненням існує певна аналогія.

Згідно локальної ізотропної турбулентності для апаратів з механічними пристроями для випадку розчинення твердих частинок коефіцієнт масовіддачі

β_p дорівнює [30]:

$$\beta_p = 0,267 \cdot (\varepsilon_0 \cdot \nu)^{\frac{1}{4}} \cdot Sc^{-\frac{3}{4}}, \quad (4.5)$$

де ε_0 - питома енергія дисипації;

ν - кінематична в'язкість рідини, m^2/c ;

$Sc = \frac{\nu}{D}$ - число Шмідта;

D – коефіцієнт дифузії забрудника в розчині, m^2/c .

Для визначення питомої енергії дисипації необхідно визначити затрати потужності на перемішування та віднести їх до маси рідини, що знаходиться у даному об'ємі рідини.

Потужність на перемішування визначали згідно [23]:

$$N = K_N \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d_M^5, \quad (4.6)$$

де K_N - коефіцієнт перемішування, який залежить від числа Рейнольдса;

ρ – густина рідини, $\text{кг}/\text{м}^3$;

d_M - діаметр мішалки, м ;

n – кількість обертів мішалки, $1/\text{с}$.

Питоме значення енергії дисипації в одиниці маси ε_0 розраховували :

$$\varepsilon_0 = \frac{N}{\rho \cdot V}, \quad (4.7)$$

де V – об'єм рідини, м^3 .

Результати розрахунків наведено на рис. 4.2 (крива 2). На початковому етапі експериментальні значення коефіцієнта масовіддачі відповідають теоретичним значенням, розрахованим за формулою (4.5). Як видно з рис. 4.2, отримані значення величин коефіцієнта масовіддачі мають однаковий порядок.

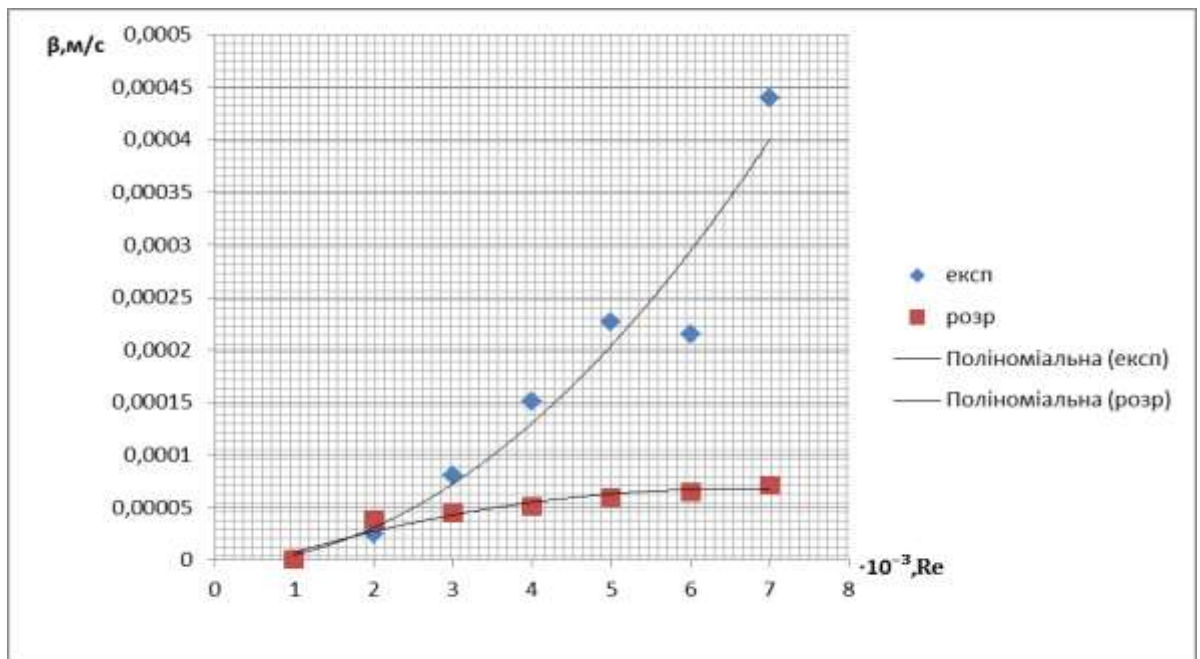


Рис. 4.2. Вплив гідродинамічної ситуації на коефіцієнт масовіддачі: 1 - експериментальні результати; 2 - результати розрахунків за рівнянням (4.5)

У той же час згідно з літературними даними для апаратів малого діаметру без відбивних перегородок внаслідок радіальної сепарації твердих частинок

спостерігається збільшення коефіцієнта масовіддачі в порівнянні з розрахунковим згідно рівнянні (4.5) [23].

Автори [23] рекомендують вводити поправочний коефіцієнт k_p , значення якого і його визначення пов'язане з радіальною неоднорідністю розподілу часток. Коефіцієнт k_p визначається в залежності від відношення концентрації частинок біля стінок апарату до середньої концентрації твердої дисперсії в розчині. Автори роботи стверджують, що чим менші розміри апарату, тим вищі значення коефіцієнта k_p .

Отже, враховуючи поправочний коефіцієнт k_p , значення експериментального коефіцієнта масовіддачі значно наблизяться до теоретичного коефіцієнта масовіддачі.

Тому метод теоретичного визначення k_p може бути рекомендований для оцінки коефіцієнта масовіддачі у разі застосування для процесу адсорбції оксіпропіонової кислоти, що протікає в зовнішньодифузійській області, дрібнодисперсною фракцією сорбенту.

У теорії масообмінних процесів експериментальні результати представляються згідно теорії узагальнених перемінних безрозмірними комплексами - критеріями подібності. В основному використовуються критерії Шервуда Sh , Рейнольдса Re та Шмідта Sc . Враховуючи ту обставину, що кінетичні дослідження проводились за однакової температури і фізичні константи у процесі дослідження не змінювались, критерій Шмідта можна не враховувати, а критеріальну залежність визначати як взаємозв'язок між критеріями Шервуда та Рейнольдса. Критерій Шервуда має значення:

$$Sh = \frac{\beta \cdot d}{D}, \quad (4.8)$$

де d - діаметр частинки, м;

D - коефіцієнт молекулярної дифузії компонента у рідині.

Результати експериментального дослідження графічно представлені у вигляді узагальнених змінних $Sh=f(Re_m)$ (рис.4.3).

Дана залежність описана нами математично і може бути представлена поліноміальним виразом:

$$Sh = 1 \cdot 10^{-06} Re^2 - 0,006 Re + 13,382$$

(4.9)

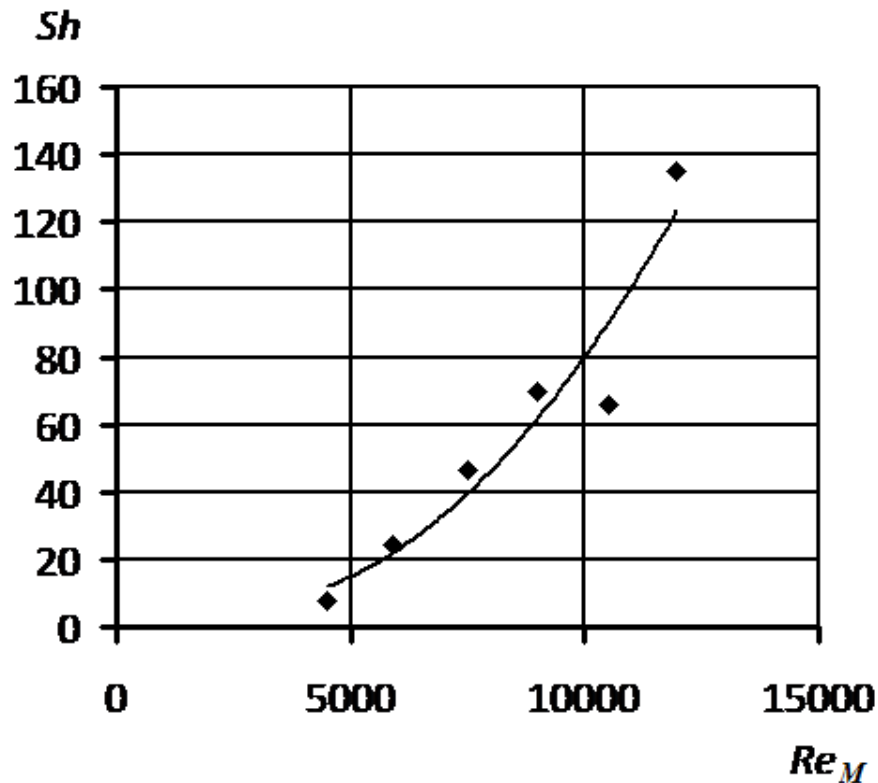
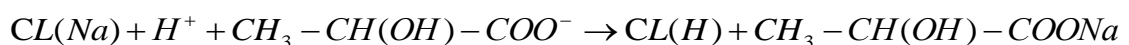
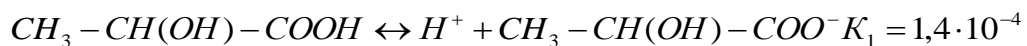


Рис. 4.3. Залежність числа Шервуда від числа Рейнольдса

При адсорбції молочної кислоти на цеоліті спостерігалось зниження кислотності розчинів. В процесі адсорбції молочної кислоти поглинається не лише вуглецевий радикал, але і протон водню, який утворюється при дисоціації кислоти. Якщо розглядати процес адсорбції молочної кислоти на цеоліті, справедливим може бути твердження, що протон може сорбуватися за механізмом іонного обміну, в результаті якого в розчин надходять обмінні катіони. В такому процесі задіяні активні Бренстедовські центри



Тому, прийнявши до уваги імовірність проходження процесів іонного обміну, ми досліджували кінетику вивільнення натрію підчас сорбції кислоти.

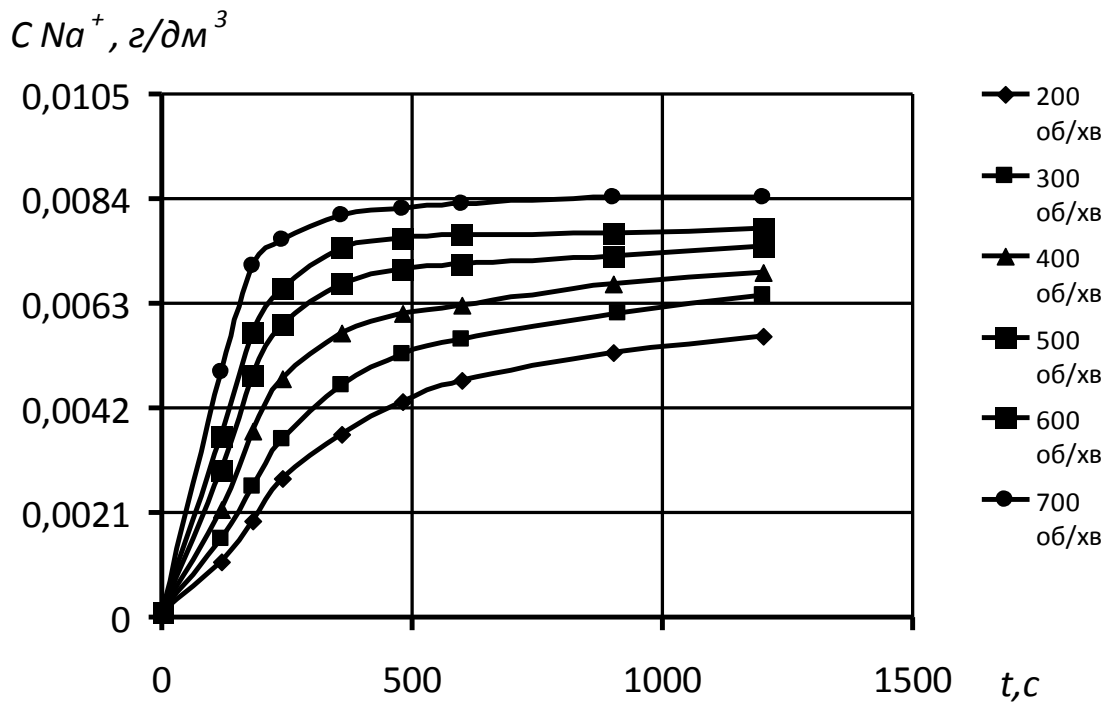


Рис. 4.4. Кінетика вивільнення натрію з цеолітового каркасу при адсорбції оксіпропіонової кислоти в апараті з мішалкою

Проте клиноптилоліт Сокирницького родовища, який застосовувався в даних дослідженнях містить в своєму складі кальцій та магній, що мають здатність також вивільнятися в результаті іонного обміну. В ході експерименту катіонів кальцію та магнію не було виявлено, що свідчить про утворення нерозчинних лактатів кальцію та магнію на поверхні та в порах сорбенту. Дані сполуки можуть збільшувати дифузійний опір сорбенту і зменшувати його сорбційну здатність[128].

Однотипність кривих сорбції α -оксіпропіонової кислоти (рис. 4.1) та кінетичних кривих вивільнення іонів натрію з матричної структури цеоліту підтверджує іонообмінний характер даного процесу. Разом з цим, як представлено у розділі 3, крім іонообмінного процесу відбувається і адсорбція кислоти, тому що кількість натрію є меншою за стехіометричну кількість поглинутої α -оксіпропіонової кислоти.

4.4. Аналіз внутрішньодифузійної стадії процесу сорбції α - оксіпропіонової кислоти природним цеолітом

У розділі 4.1 встановлено, що механізм адсорбції складається з двох основних стадій:

- 1) дифузія іонів забрудника з розчину до поверхні адсорбенту;
- 2) внутрішня дифузія іонів забрудника у зерні сорбенту.

Стадія реакції йонного обміну відбувається дуже швидко, тому лімітуючими можуть виступати лише дифузійні процеси: зовнішня або внутрішня дифузія.

Зовнішньо-дифузійний процес (стадія 1) визначаються гідродинамікою. У випадку інтенсивного перемішування, що мало місце у наших дослідах, зовнішньо дифузійний опір є значно меншим від опору внутрішньодифузійного, тому кінетика процесу лімітується 2 стадією та математично описується диференціальними рівняннями молекулярної дифузії у капілярно-пористих тілах [30], приймаючи форму зерен адсорбенту кулястою, диференціальне рівняння молекулярної дифузії має вигляд:

$$\frac{\partial C_{\alpha}}{\partial t} = D^* \left(\frac{\partial^2 C_{\alpha}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{\alpha}}{\partial r} \right), \quad (4.10)$$

де C_{α} — об'ємна концентрація іонів $C_3H_6O_3$ всередині зерна цеоліту, $кг/м^3$;

r — біжучий радіус зерна, $м$;

t — час, $с$;

D^* — коефіцієнт внутрішньої дифузії, $м^2/с$.

Інтенсивне перемішування розчину та переведення процесу у внутрішньо-дифузійний означає, що концентрація $C_3H_6O_3$ у розчині та на зовнішній поверхні зерен цеоліту є однаковими, а число $Bi = \infty$.

$$Bi = \frac{\beta \cdot d}{D^*} \quad (4.11)$$

У рівнянні (4.10) C_{α} — біжуча концентрація $C_3H_6O_3$ на радіусі r зерна цеоліту ($0 < r < R$, R — радіус зерна).[33, 34]. Експериментально визначається не біжуча концентрація, а її усереднене значення, що визначається залежністю:

$$\overline{C}_\alpha = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 \cdot C_\alpha \cdot d \cdot r, \quad (4.12)$$

де R - радіус зерна цеоліту, м.

Зв'язок між концентрацією $C_3H_6O_3$ у розчині та усередненою C_α концентрацією визначається з рівняння матеріального балансу:

$$V(C_{10} - C_1) = m \cdot \rho \cdot C_\alpha, \quad (4.13)$$

де C_{10} — початкова концентрація розчину, $кг/м^3$;

C_1 — біжуча концентрація розчину, $кг/м^3$;

m — маса цеоліту, кг;

ρ — густина цеоліту;

V — об'єм розчину, $м^3$.

Задача доповнюється початковими і граничною умовами і умовою симетрії розподілу концентрації по зерну цеоліту. Використовуючи безрозмірні

параметри: $\varphi = \frac{r}{R}$; $Fo = \frac{D \cdot t}{R^2}$ - число Фурє, задача може бути записана у виді:

$$\frac{\partial C_\alpha}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 C_\alpha}{\partial \varphi^2} + \frac{2}{\varphi} \frac{\partial C_\alpha}{\partial \varphi} \quad (4.14)$$

Середня концентрація компонента у зерні у безрозмірних параметрах

$$\overline{C}_\alpha = 3 \int_0^1 \varphi^2 \cdot C_\alpha \cdot d \cdot \varphi \quad (4.15)$$

Рівняння матеріального балансу у безрозмірних параметрах має вид:

$$\alpha \left(1 - \frac{C_1}{C_{10}} \right) = \frac{\overline{C}_\alpha}{C_{\alpha\infty}}$$

$$\left(\frac{\partial C_\alpha}{\partial \varphi} \right) = 0$$

Початкові параметри :

$$\varphi = 0$$

$$\partial C_\alpha(\varphi, Fo) = 0; \quad C_1(Fo = 0) = C_{10}$$

$$C_1(\varphi \geq 1, \tau) = C_1 \quad (4.16)$$

У системі (4.16):

$$\alpha = \frac{V \cdot \rho_{ад} \cdot C_{10}}{m \cdot C_{\infty}} = \frac{V \cdot C_{10}}{m \cdot \alpha_{\infty}^*}; \quad \alpha_{\infty}^* = 0,271 \cdot C_{10}.$$

Рішення системи (4.14 - 4.16) проводили операційним методом основаним на перетворенні Лапласа. У зображеннях система має нульовий корінь та множину коренів, що визначаються з характеристичного рівняння:

$$tg \mu = \frac{3 \cdot \mu}{3 + \alpha \cdot \mu^2} \quad (4.17)$$

З врахуванням нульового та множини коренів загальне рішення системи (4.14 - 4.16) представлене через зміни концентрації у рідкій фазі її зміни в умовах періодичного процесу сорбції має вигляд:

$$\frac{C_1}{C_{10}} = 1 - \frac{1}{1 + \alpha} \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-\mu_n^2 \cdot Fo) \right], \quad (4.18)$$

де A_n - коефіцієнт, що визначається залежністю:

$$A_n = \frac{6\alpha(\alpha + 1)}{9 + 9\alpha + \alpha^2 \mu_n^2} \quad (4.19)$$

При великих значеннях кореня μ_n та великому часі значення експоненти прямує до нуля, тому можна обмежитись першим коренем характеристичного рівняння μ_1 (область регулярного режиму), а рівняння (4.18) може бути приведене до виду:

$$\frac{\frac{C_1}{C_{10}} + \frac{\alpha}{1 + \alpha}}{\frac{\alpha}{1 + \alpha}} = A_1 e^{-\mu_1^2 Fo} \quad (4.20)$$

яке в напівлогарифмічній системі координат $\ln \left(\left(\frac{C_1}{C_{10}} + \frac{\alpha}{1 + \alpha} \right) / \frac{\alpha}{1 + \alpha} \right) = f(t)$

дає пряму лінію.

На рис. 4.5 наведено дані, що стосуються поглинання молочної кислоти на цеоліті за числа обертів 600 1/хв. у ділянці, що відповідає внутрішньо дифузійному режиму. Визначався тангенс кута нахилу прямої у регулярного режиму представляє величину:

$$tg\mu = \mu^2 \frac{D^*}{R^2} \tag{4.21}$$

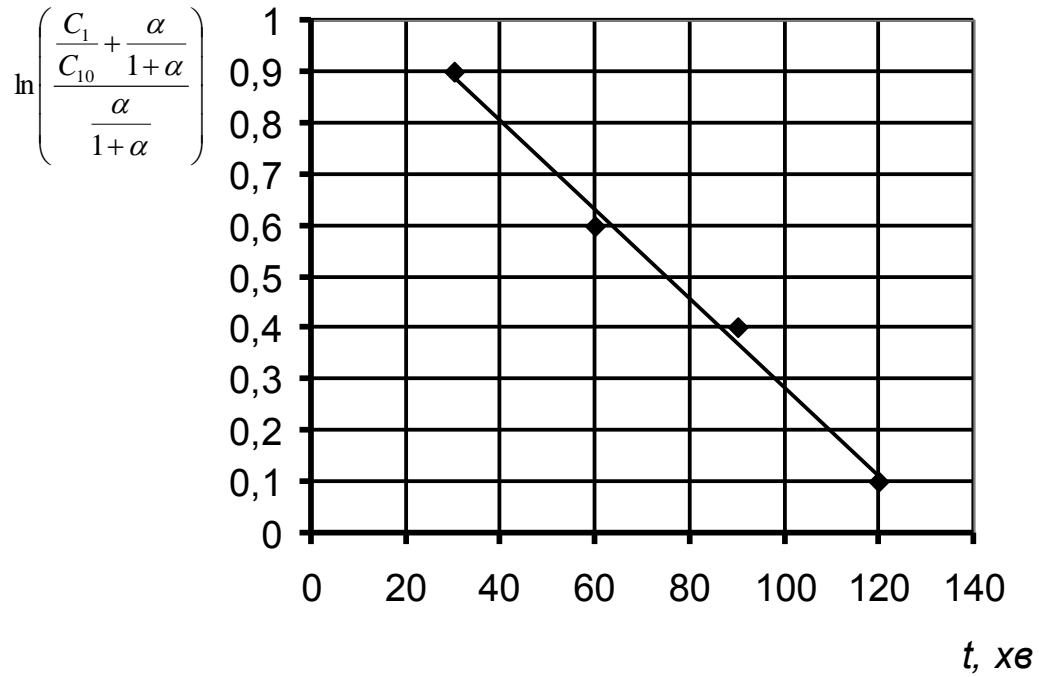


Рис. 4.5 Залежність $\ln\left(\frac{C_1 + \frac{\alpha}{C_{10}(1+\alpha)}}{\frac{\alpha}{1+\alpha}}\right)$ від часу t згідно

залежності (4.20).

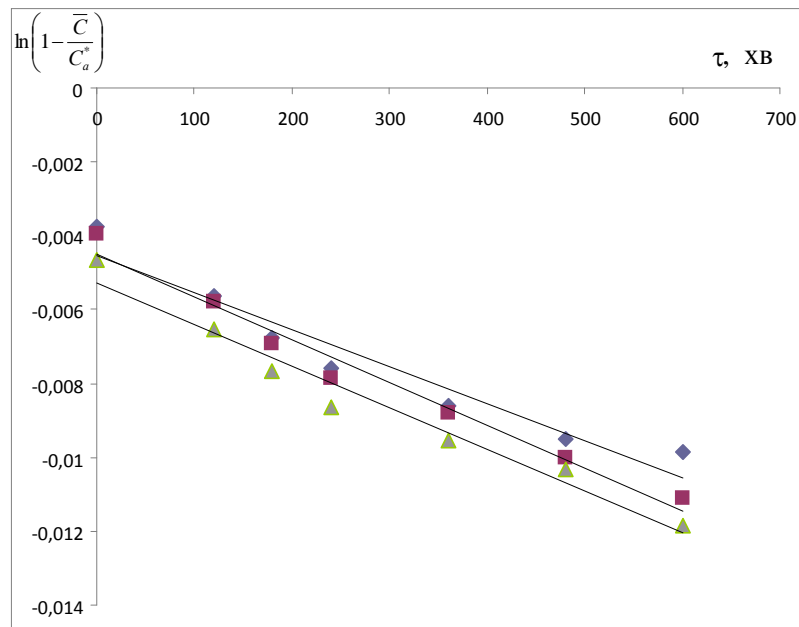


Рис. 4.6 Кінетика сорбції оксіпропіонової кислоти цеолітом в кінетичних умовах, де \blacklozenge - 300 об/хв.; \blacksquare - 500 об/хв.; \blacktriangle - 800об/хв.

З графіку одержали наступні рівняння:

$$y_{300} = -0,0000100695x - 0,0045297969.$$

Значення коефіцієнта достовірності апроксимації $R^2 = 0,9329098363$.

$$y_{500} = -0,0000115752x - 0,0045048990$$

Значення коефіцієнта достовірності апроксимації $R^2 = 0,9759909189$.

$$y_{800} = -0,0000112916x - 0,0052655507$$

Значення коефіцієнта достовірності апроксимації $R^2 = 0,9666975641$.

За значенням кута нахилу у розраховуємо коефіцієнт внутрішньої дифузії $C_3H_6O_3$ $D[m^2/c]$. Його значення визначені для дифузії іонів гідрогену має величину $D_{ef} = 2,62 \cdot 10^{-12} m^2/c$.

З приведених даних видно, що для початкової концентрації оксіпропіонової кислоти $C_0 = 25 \text{ мг/дм}^3$, характер кінетичних кривих різний, причому зі зростанням інтенсивності перемішування досягається більш значна швидкість поглинання. Це є свідченням того, що процес із зовнішньодифузійного, або змішаного, переходить у внутрішньодифузійний, за якого число Біо прямує до ∞ . Причому найбільша його інтенсивність спостерігається у початкові моменти часу, де переважає зовнішньо дифузійна кінетика [130,131].

4.5. Кінетика сорбції білка (альбуміну) природним цеолітом

Експериментальне дослідження адсорбції альбуміну проводили в статичних та динамічних умовах. Концентрацію альбуміну визначали фотоколориметричним методом.

Експериментальні дані щодо кінетики адсорбції альбуміну наведено на рис. 4.7. Вихід на плато при $\tau > 200$ с сорбції вказує на перехід адсорбційного процесу у внутрішньодифузійну область та у стан рівноваги.

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

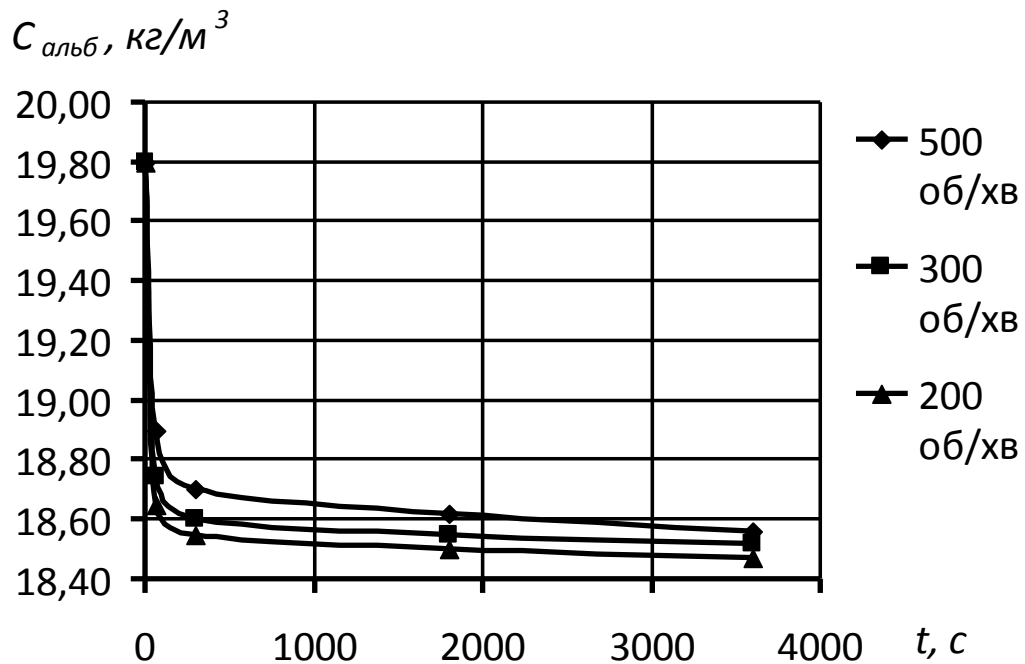


Рис. 4.7. Кінетика сорбції альбуміну природним цеолітом

механічного перемішування також супроводжуються зменшенням в'язкості досліджуваного розчину. Таким чином, збільшення кількості обертів мішалки сприятиме інтенсифікації процесу адсорбції.

На початку процесу адсорбції рис 4.6 зміна концентрації альбуміну в процесі адсорбції носить лінійний характер і процес проходить у зовнішньодифузійній області, а це означає, що на процес не накладається внутрішньодифузійний транспорт речовини, що спостерігається для часу понад 100 с . Параметри розрахунків даного процесу аналогічні як для оксіпропіонової кислоти і приведені у розділі 4.

За значенням кута нахилу кривих α (рис.4.7) розраховуємо коефіцієнт внутрішньої дифузії альбуміну на цеоліті за різних чисел обертів механічного перемішування. $D_{\text{ef}200}=3,95 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_{\text{ef}300}=5,36 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_{\text{ef}500}=6,55 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

Значення коефіцієнту масовіддачі свідчать про імовірність проходження внутрішньодифузійного процесу адсорбції альбуміну цеолітом [132,133].

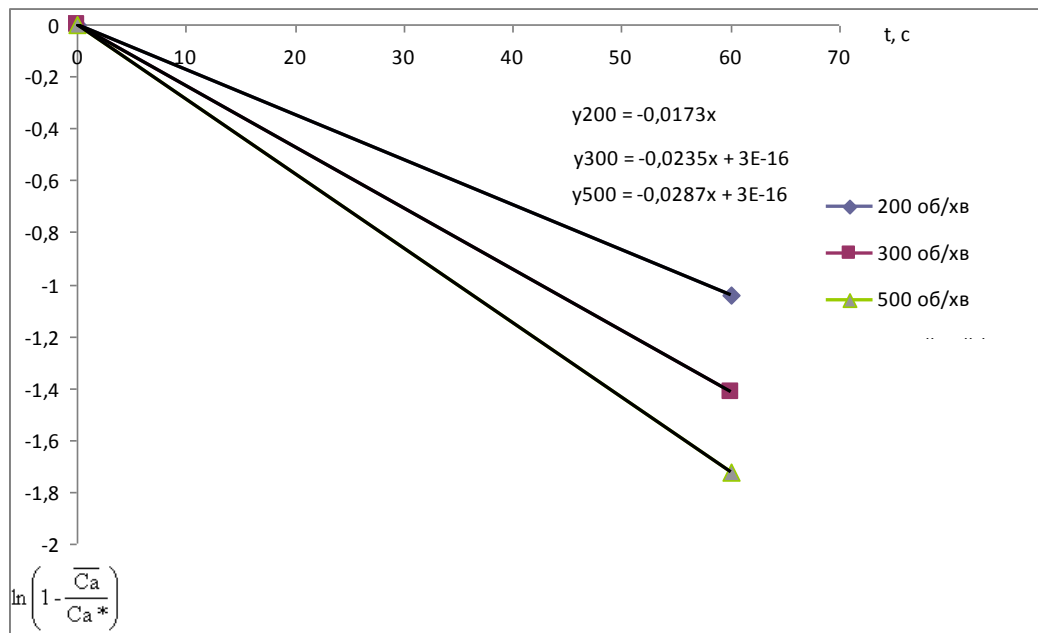


Рис. 4.8. Кінетика сорбції білка цеолітом в кінетичних умовах, де \blacklozenge - 200 об/хв.; \blacksquare - 300 об/хв.; \blacktriangle - 500 об/хв.

4.6. Висновки до розділу

1. Досліджено кінетику сорбції компонентів забруднень стічних вод молокопереробних виробництв та встановлено наявність двох основних механізмів процесу - зовнішньодифузійний та внутрішньодифузійний.

2. Наведено кінетичні залежності для поглинання оксіпропіонової кислоти та білка (альбуміну) та показано наявність двох механізмів.

3. Зовнішньодифузійний механізм поглинання характеризується визначеними у роботі коефіцієнтами масовіддачі, які залежать від інтенсивності перемішування. Експериментальні значення порівняно з розрахунковими на основі теорії локальної ізотропної турбулентності та показано їх задовільне співпадання. Експериментальні значення коефіцієнтів масовіддачі представлено критеріальним рівнянням (4.9).

4. Внутрішньодифузійний механізм характеризується системою диференціальних рівнянь молекулярної дифузії з початковими та граничними

умовами. Наведено рішення цієї системи та використання експериментальних даних дозволило встановити коефіцієнти внутрішньої дифузії для оксіпропіонової кислоти та білка (альбуміну).

Матеріали розділу 4 опубліковані у [123,124,125,128,130,131,132,133].

РОЗДІЛ 5

ДИНАМІКА ПРОЦЕСУ СОРБЦІЇ α -ОКСИПРОПІОНОВОЇ КИСЛОТИ ПРИРОДНИМ ЦЕОЛІТОМ. ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ

5.1. Експериментальні дослідження сорбції компонентів стічних вод молокопереробних підприємств у нерухомому шарі сорбента

Найбільш часто застосовуваним реальним процесом адсорбції є його проведення у нерухомому шарі сорбенту. Процес у шарі сорбенту належить до нестационарних і під час його аналізу необхідно враховувати не лише часові координати, але і просторові. Дослідження процесу сорбції α -оксіпропіонової кислоти природним цеолітом в динамічних умовах проводились в апараті колонного типу згідно методики, приведеної у розділі 2.

Експериментальне дослідження та аналіз процесу у шарі природного цеоліту полягав у пропусканні через нерухомий шар сорбенту розчину α -оксіпропіонової кислоти з певною швидкістю та відбиранні проб на виході із шару з метою їх аналізу. Вихідні криві для різних висот шару цеоліту показано на рис. 5.1. Вихідні концентрації подано із використанням безрозмірних концентрацій C/C_0 як функції часу для різних висот шару.

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 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 7 см. Найбільш наглядне представлення динаміки сорбції показано на висоті шару 20 см.

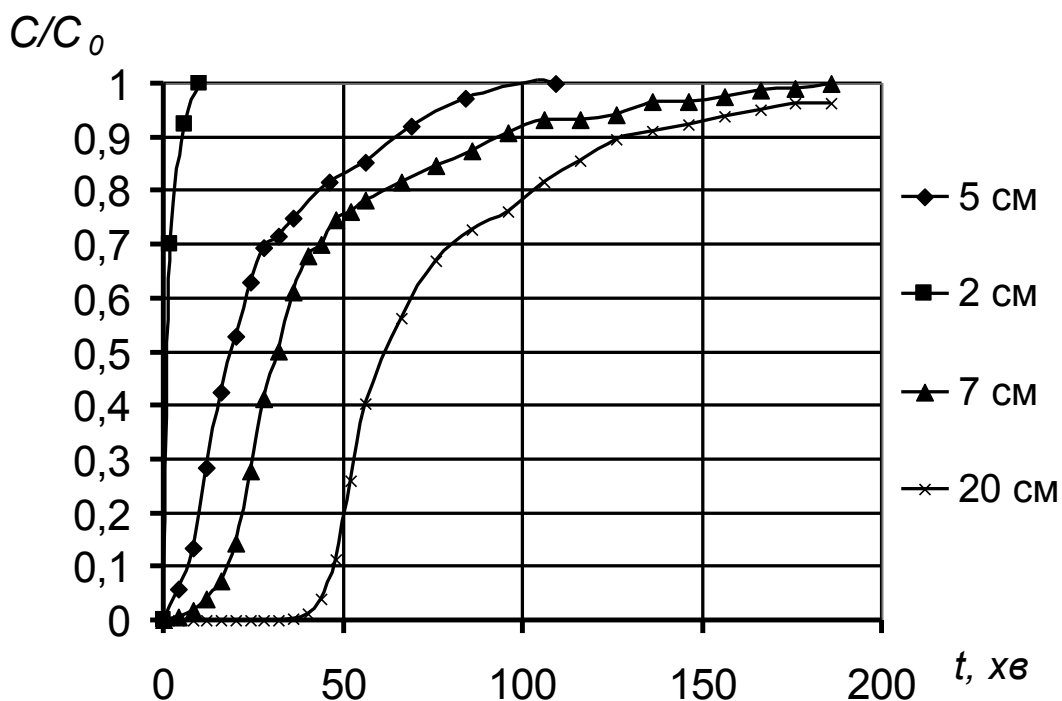


Рис. 5.1. Вихідні криві сорбції α -оксіпропіонової кислоти в залежності від нерухомої висоти шару сорбенту

Наведена вихідна крива показує, що до 40 хв. шар адсорбенту повністю поглинає кислоту. З цього часу починається прорізок молекул кислоти, що фіксує аналіз рідини на виході з шару. Характер вихідної кривої свідчить про пошарове фронтальне відпрацювання сорбента. Приблизно через 190 хв. сорбент стає повністю насичений сорбованим компонентом.

З метою використання методу наближеної оцінки адсорбції у шарі, нами проведено дослідження процесу у «короткому» шарі, висотою 2 см. За початкової концентрації α -оксіпропіонової кислоти $0,015 \text{ кг/м}^3$ побудована початкова крива адсорбції α -оксіпропіонової кислоти в динамічних умовах, що адсорбуються на фільтрувальному матеріалі з адсорбентом при $Z=2\text{см}$ (рис. 5.2).

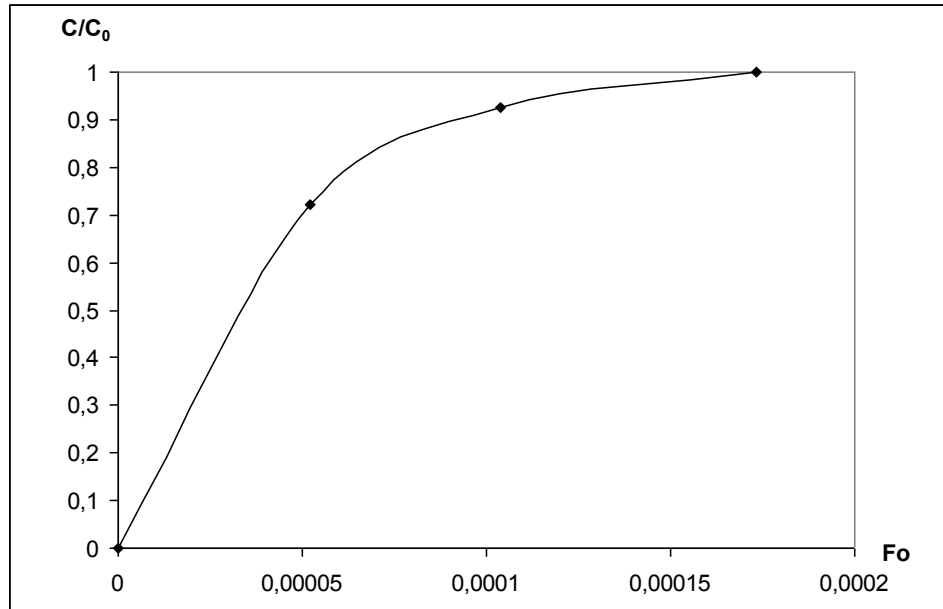


Рис. 5.2. Вихідна крива сорбції α -оксіпропіонової кислоти на нерухомому шарі цеоліту за висоти $Z=2\text{см}$

Як видно з наведеного рисунка, вихідна крива починається зразу з початком процесу та наглядно видно фронт поширення концентрації.

5.2. Математична модель динаміки адсорбції компонентів стічних вод молокопереробних підприємств в шарі сорбенту

Математичний аналіз динаміки адсорбції базується на системі диференціальних рівнянь, розв'язок яких можливий лише за значних спрощень.

Для математичного вираження залежності між концентрацією α -оксіпропіонової кислоти та часом сорбції за певної швидкості пропускання розчину через колонку нами використано модель Томаса (3.16), яка є найбільш простою і зручною. Рівняння вихідної кривої для шару описується наступним виразом:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - ae^{-\lambda Fo} \quad (5.1)$$

де λ - константа моделі;

a – коефіцієнт пропорційності;

$F_0 = \frac{D^* t}{R^2}$ - дифузійний критерій Фур'є ;

D^* - коефіцієнт внутрішньої дифузії;

R - радіус зерна адсорбенту;

t - час.

Значення величин $\frac{C}{C_0}$ для інших довжин шару Z одержується на основі перетворень Лапласа, згідно яких деяка функція N , що відповідає концентрації, змінюється за залежністю

$$N'' = \frac{1}{p} (pN')^n, \quad (5.2)$$

де

$$N' = \frac{\lambda}{p(\lambda + p)}; \quad N'' = \frac{\lambda^n}{p(\lambda + p)^n};$$

p - параметр Лапласа.

Перехід до оригіналу функції виконується на основі таблиць переходу від зображення до оригіналу. Оригінал наближеного рішення має вид

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_n = 1 - \left[\lambda F_0 + \frac{(\lambda F_0)^2}{2!} + \dots + \frac{(\lambda F_0)^{n-1}}{(n-1)!} \right] e^{-\lambda F_0} \quad (5.3)$$

де n - цілі довжини шару $n=2,3 \dots$

$$Z_2 = nZ_1.$$

Модель пов'язує концентрацію на виході з колонки зі швидкістю пропускання розчину. І хоча в лінійну залежність об'ємна швидкість безпосередньо не входить, вона входить неявним чином у час сорбції, який дорівнює об'єму профільтованого розчину, поділеному на об'ємну швидкість. Модель застосовується для діапазону початкових концентрацій $(0,08-0,93) \cdot C_0$ і досить коректно описує процес мономолекулярної адсорбції, для якої справедлива ізотерма Ленгмюра та кінетика якої відповідає рівнянню другого порядку. Модель також передбачає, що процес сорбції контролюється масообмінними процесами між твердою та рідкою фазами. Кількість α -

оксіпропіонової кислоти, яка затримана у колонці, відповідає площі під кривою проскоку у координатах $C - t$ і розраховується чисельним інтегруванням вихідних кривих [129,131].

Для визначення коефіцієнтів λ та a прологарифмуємо рівняння (5.1):

$$\ln\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) = \ln(a) - \lambda Fo \quad (5.4)$$

Перехід до інших довжин шару адсорбента може бути виконаний на основі наступного наближеного рішення

$$\left(\frac{c}{c_0}\right)_n = 1 - \left[1 + \lambda Fo + \frac{(\lambda Fo)^2}{2!} + \dots + \frac{(\lambda Fo)^{n-1}}{(n-1)!}\right], \quad (5.5)$$

де n - кратна висота шару.

Для визначення коефіцієнтів λ та a побудуємо логарифмічну залежність експериментальних результатів згідно (5.4)

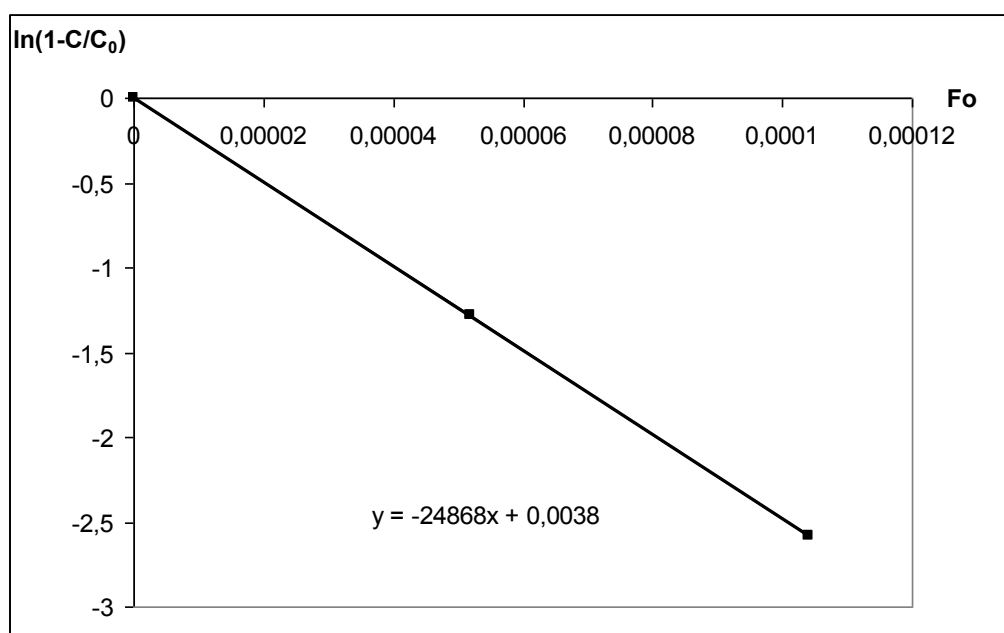


Рис. 5.3. Вихідна крива сорбції α -оксіпропіонової кислоти у нерухомому шарі цеоліту висотою $Z=2$ см у логарифмічних координатах

З графіку 5.3 визначаємо $\ln(a) = -3 \cdot 10^{-16}$, $a=1$, $\lambda=24868$.

Крива, що описує адсорбцію у шарі висотою 2 см, матиме вигляд

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 1,0e^{-24868Fo} \quad (5.6)$$

Наближене рішення перевірено на довжині шару $z = 6$ см, яке знаходиться між висотами 5 і 7 см. Преставимо залежність (5.5) через реальні проміжки часу, вираженого у хвилинах, як і на рис. 5.1.

Оскільки одержане нами значення вихідної кривої для шару висотою 2 см, то висота 6 см буде кратною 3. Відповідно рівняння для шару висотою $z = 2$ см, у якому введемо реальний час у хв., буде визначатись

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \left[1 - \lambda_1 \cdot \tau + \frac{(\lambda_1 \cdot \tau)^2}{2!} + \dots + \frac{(\lambda_1 \cdot \tau)^3}{3!} \right] \quad (5.7)$$

Визначене нами значення параметра $\lambda_1 = 0,012$ 1/хв.

Розрахунок вихідної кривої згідно залежності (5.7) наведено на рис. 5.4.

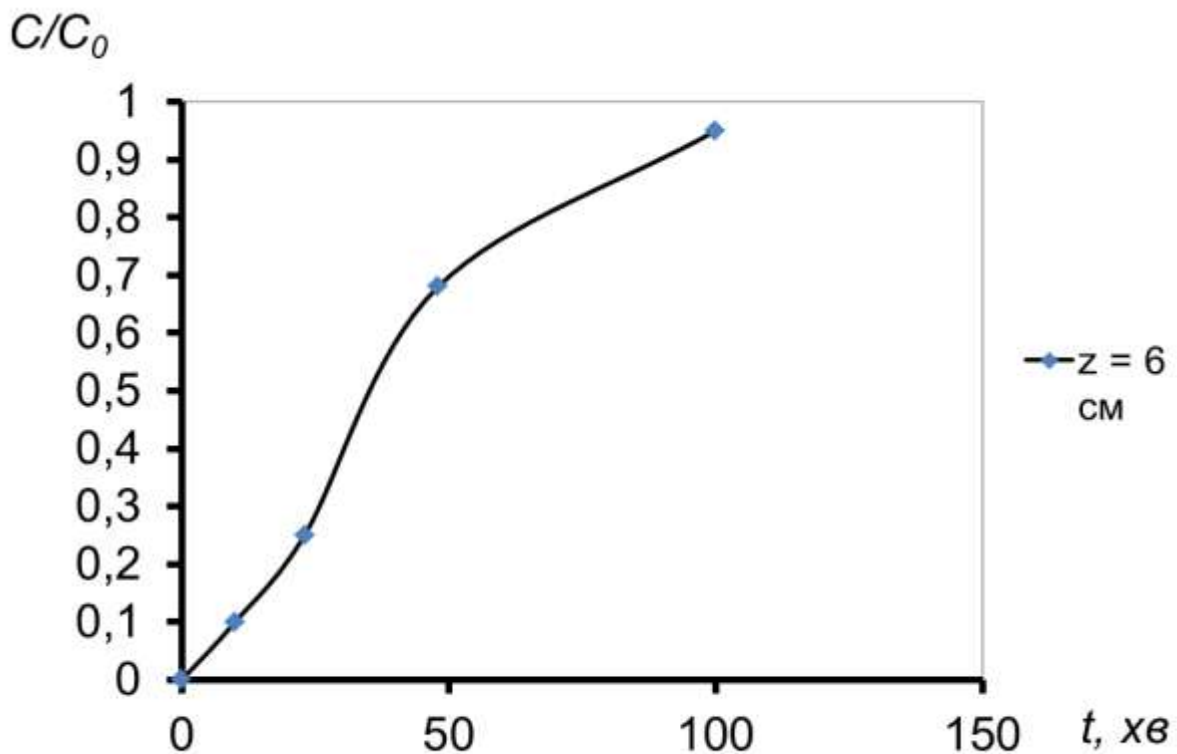


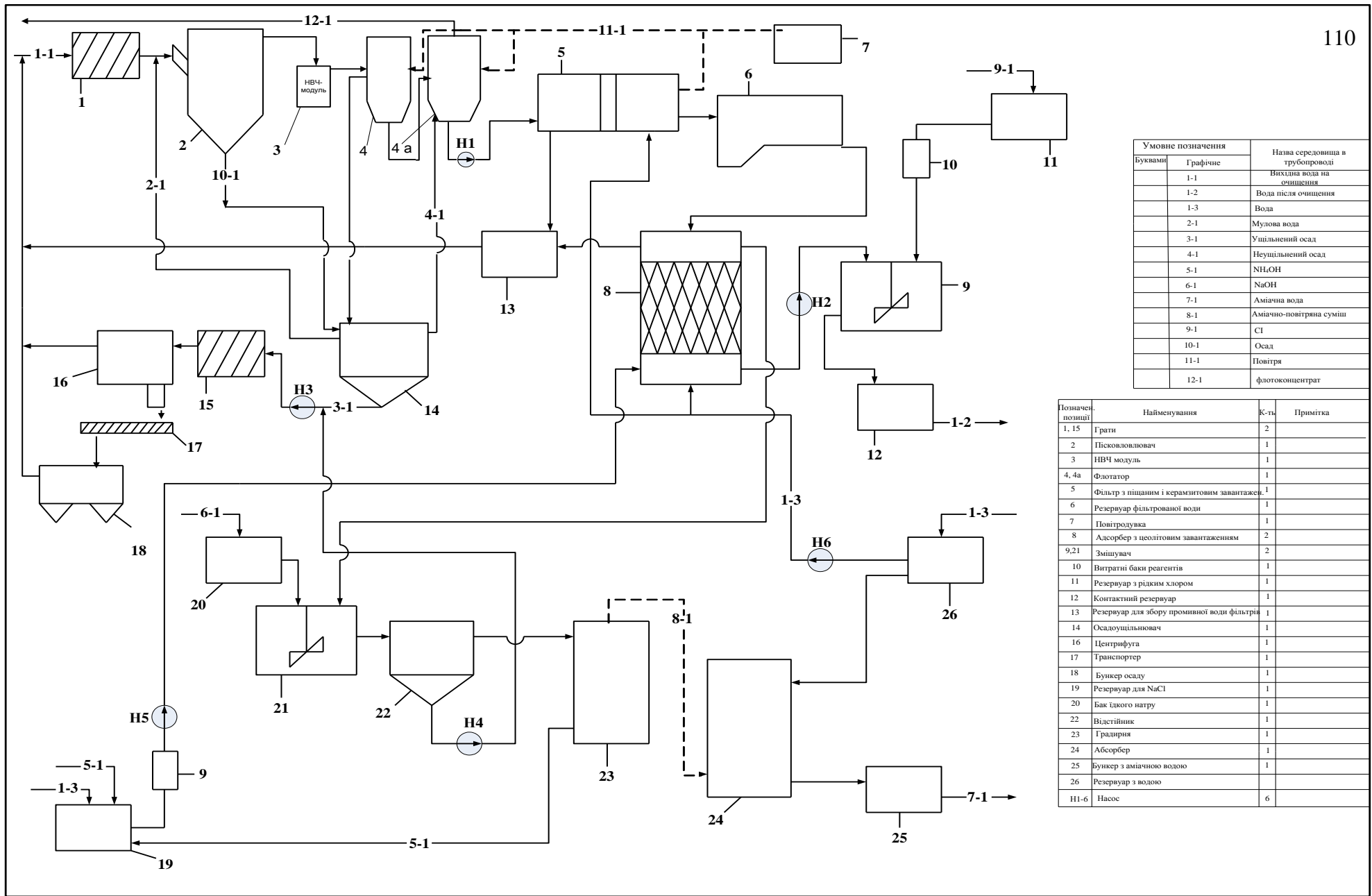
Рис. 5.4 Вихідна крива, обчислена згідно залежності (5.7) для шару висотою $z = 6$ см

Наведені значення на рис. 5.4 дозволяють зробити приблизний розрахунок вихідної кривої, використавши для цього попередньо поставлений

дослід на шарі малої висоти і одержавши вихідну криву, яку можна апроксимувати експоненціальною залежністю.

5.3. Запропонована технологічна схема процесу очищення стічної води молокопереробних підприємств

Стічна вода поступає на грати (1), де відбувається їх очищення від грубодисперсних частинок розмірами до $1 \cdot 10^{-3}$ м. Потім в пісковловлювачі (2) вода очищається від дрібнодисперсних частинок розмірами $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$ м. Для забезпечення незараження стічних вод та ефективного вилучення білкових сполук пропонується ввести в технологічну схему НВЧ модуль (3). Що дозволить додатково перевести білки в коагульований стан. Осад видаляється у флотаторі 4. Отримана білкова фракція може застосовуватися для виробництва кормових добавок для тварин.



Умовне позначення		Назва середовища в трубопроводі
Буквами	Графічне	
	1-1	Вихідна вода на очищення
	1-2	Вода після очищення
	1-3	Вода
	2-1	Мулова вода
	3-1	Ущільнений осад
	4-1	Неущільнений осад
	5-1	NH ₄ OH
	6-1	NaOH
	7-1	Аміачна вода
	8-1	Аміачно-повітряна суміш
	9-1	Cl
	10-1	Осад
	11-1	Повітря
	12-1	флотоконцентрат

Позначення позиції	Найменування	К-ть	Примітка
1, 15	Грати	2	
2	Пісколовловач	1	
3	НВЧ модуль	1	
4, 4a	Флотатор	1	
5	Фільтр з піщаним і керамітовим завантаженням	1	
6	Резервуар фільтрованої води	1	
7	Повітродувка	1	
8	Адсорбер з цеолитовим завантаженням	2	
9, 21	Змішувач	2	
10	Витратні баки реагентів	1	
11	Резервуар з рідким хлором	1	
12	Контактний резервуар	1	
13	Резервуар для збору промивної води фільтра	1	
14	Осадоушільнювач	1	
16	Центрифуга	1	
17	Транспортер	1	
18	Бункер осаду	1	
19	Резервуар для NaCl	1	
20	Бак ідкого натру	1	
22	Відстійник	1	
23	Градієнт	1	
24	Абсорбер	1	
25	Бункер з аміачною водою	1	
26	Резервуар з водою	1	
Н1-6	Насос	6	

Рис. 5.5. Технологічна схема очищення стічних вод із встановленим НВЧ приладу

Наступним етапом передбачається коагуляція та флокуляція колоїдних частинок у флотаторі 4а. Ці методи дають змогу очистити стічну воду від частинок розмірами $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-7}$ м, що здійснюється за допомогою реагентів, які спричинюють злипанням колоїдних частинок і в результаті укрупнення розмірів колоїдних забруднень стічну воду можна розділити відстоюванням і фільтрацією.

Коагуляція здійснюється додаванням розчину електроліту з зарядом катіону K^{+3} і вище, який адсорбується на поверхні колоїдних частинок, перезаряджає подвійний електричний шар, що спричинює злипання часточок і їх осіданню в полі сил тяжіння.

Для проведення процесу коагуляції в резервуарі (10) готують розчин залізного купоросу, який за допомогою витратного бака (11) трубопроводом подається в камеру змішування (4а).

Камера змішування виконана у вигляді аерованого каналу. На початку камери в стоки вводиться розчин залізного купоросу, в кінці - розчин поліакриламідру. У цій же камері передбачено видалення плаваючих речовин, що виділилися із стоків.

Для видалення органічних високомолекулярних сполук подається розчин поліакриламідру в резервуар (4а), флокулянт готують в ємності (12). Потім дозують (11) і подають на коагуляцію в камеру флотатора (4а). Очищення стоків від розчинених органічних сполук передбачене на фільтрах з керамзитовим завантаженням. (5) Для створення в завантаженні аеробних умов і стійкої біологічної плівки стічну воду заздалегідь насичують киснем повітря шляхом аерації верхнього шару води над завантаженням. Система аерації виконана з поліетиленових труб з отворами, направленими вгору. Після фільтрів з пористим завантаженням вода самопливом поступає в контактні резервуари. Для зниження концентрації забруднень до ГДК, вся вода шнековими насосами подається в резервуар фільтрованої води (6), вона самопливом поступає на іонообмінні фільтри, завантажені клиноптилолітом (8). Фільтрація здійснюється зверху вниз. Очищена вода знезаражується хлором в

контактному резервуарі (12) і може бути скинута у водоймище або повторно використана для промислових цілей.

В процесі роботи адсорбційної установки, що входить до технологічної схеми відбувається насичення активних центрів цеоліту, що призводить до проскоку забруднюючих речовин. Для відновлення сорбційних властивостей цеоліту необхідною умовою є регенерація сорбенту.

Приготування розчину NaCl здійснюється в резервуарі для кухонної солі (19). Перед регенерацією завантаження фільтрів розпушують зворотним потоком води, а після регенерації відмивають її фільтрованою водою. Для відновлення і повторного використання відпрацьованого регенераційного розчину його підлужнюють каустичною содою (NaOH) в змішувачі і перемішують. Розчин NaOH готують в ємності 20 та подають у відстійник регенераційного осаду 22. Із змішувача розчин солі поступає у відстійник з ґратами (15), де від нього відділяється осад карбонату кальцію і $Mg(OH)_2$, який насосом подають на центрифуги (16) для обробки разом з осадом з осадощільнювача (14). Пісок з піскоушільнювача ерліфтами подається в бункер для піску. Осад з осадкоушільнювача зневоднюється на центрифугах та подається в бункер(17).

Мулова вода від осадощільнювача, зливна вода від бункерів, фугат від центрифуг і вода після промивки фільтрів подаються в резервуар для збору промивної води і фільтрату (18) на початок схеми.

Проектом передбачена таке розміщення очисних споруд.

На відкритому майданчику розміщені камера змішування, піскоуловлювачі, бункери для піску, відстійники, осадощільнювачі і контактні резервуари. У адміністративно-виробничій будівлі розташовані ґрати, центрифуги, насосно-повітродувне відділення, відділення реагентного господарства, хлораторна, лабораторія, а також адміністративно-побутове приміщення і майстерня дрібного ремонту.

До адміністративно-виробничої будівлі примикає блок фільтрів, в якому об'єднані три ступеня фільтрів (зокрема іонообмінні фільтри), резервуари фільтрованої води і відпрацьованої промивної води. У галереї управління

встановлені насоси промивної і технічної води, а також насоси відкачування відпрацьованої промивної води.

5.4. Розрахунок еколого-економічного ефекту від впровадження запропонованої технології очищення стічних вод

Система екологічних платежів (зборів) в Україні виконує дві основні функції: по - перше, забезпечує збір і накопичення необхідних фінансових коштів для реалізації заходів екологічної спрямованості; по - друге, сприяє формуванню економічних мотивів екологізації процесів виробництва та споживання виробів і послуг.

При цьому ставки платежів (зборів) повинні відповідати декількома вимогам:

а) враховувати основні закономірності (пропорції) впливу різних екодеструктивних факторів на економічні інтереси господарських суб'єктів; б) підтримувати рівновагу між інтересами виробників та споживачів продукції; в) враховувати загальну економічну ситуацію в країні та не викликати тотального підриву економічної системи (зокрема, масового банкрутства підприємств).

Величина зборів за розміщення відходів ($\Pi_{рв}$):

$$\Pi_{рв} = E (H_{бі} \times M_{лі} \times K_T \times K_0) + (K_n \times H_{бі} \times M_{пн} \times K_T \times K_0) \quad (5.8)$$

де $M_{лі}$ - обсяг відходів i - го виду в межах ліміту (відповідно до дозволів на розміщення) (т);

$M_{пн}$ - обсяг понадлімітного розміщення відходів (різниця між обсягами фактичного розміщення і лімітом) i - тої забруднюючої речовини (т);

$H_{бі}$ - норматив збору за тону відходів i - го виду в рамках ліміту, у гривнях за тону (грн/т);

K_T - коригувальний коефіцієнт, що враховує розташування місця розміщення відходів;

K_0 - коригувальний коефіцієнт, що враховує облаштування місця розміщення відходів;

K_n - коефіцієнт кратності збору за понадлімітне розміщення відходів - 5.

При розрахунках приймемо наступні значення коефіцієнтів:

$K_T = 1$ - як для місця, що розташоване за межами населених пунктів (на відстані більше 3 км від їх меж);

$K_0 = 1$ - як для спеціально створеного місця складування, що забезпечує захист атмосферного повітря та водних об'єктів від забруднення.

Виробничі стічні води підприємств харчової промисловості, наприклад молокозаводи належать до групи стоків з органічними забрудненнями, хімічними речовинами, які застосовують для миття ємностей, апаратури і підлоги, тому можна вважати, що стічні води підприємств харчової промисловості відносяться до третього класу токсичності, тобто до помірно небезпечних. Тому норматив збору відходу складе $H_6 = 7,52$ грн/т. Збір за забруднення навколишнього природного середовища проводять починаючи з 1 січня 2008 р.

$$H_i = H_{II} * I / 100 * H, \quad (5.9)$$

де H_i - проіндексований норматив збору у поточному році, гривень

H_{II} - проіндексований норматив збору у попередньому році, гривень

I - індекс споживчих цін (індекс інфляції) за попередній рік, відсотків.

У разі коли індекс споживчих цін (індекс інфляції) за попередній рік не перевищує 10 відсотків, індексація нормативів збору не проводиться.

Як відомо, у 2015 році індекс інфляції склав 101,8.

Проведемо розрахунок із врахуванням індексації споживчих цін

$$P_{рв} = 14779 * 7,52 * 101,8 / 100 = 112249,461 \text{ грн.}$$

Економічний ефект – виражений у вартісній формі будь-яких дій (зокрема, зазначених вище господарських заходів).

У тому випадку, якщо згадані результати впливають не тільки на суто виробничу сферу, але й обумовлюють зміни, пов'язані з впливом на здоров'я або умови життєдіяльності людини прийнято говорити про соціально-економічний ефект. Якщо ці зміни стосуються природоохоронної сфери, використовують вираз еколого-економічний ефект.

Принциповий взаємозв'язок між зазначеними двома поняттями може бути виражений формулою:

$$E = P - Z \quad (5.10)$$

де E - величина умовного економічного ефекту;

P - величина економічного результату;

Z - повні витрати на реалізацію заходу, завдяки якому з'явився ефект.

Для рівняння підприємства показники набувають наступного змісту:

P – загальний прибуток підприємства внаслідок здійснення природоохоронних заходів:

Z - витрати на реалізацію природоохоронних заходів;

E - прибуток.

Відповідно для багатьох заходів:

$$P = \Delta Y + \Delta BP \quad (5.11)$$

$P=2010850+12700=2235500$ грн.

ΔY - ліквідований (для короткострокових) або усунений (для довгострокових) економічний збиток, грн./рік; розраховується за формулою:

$$\Delta Y = Y_1 - Y_2 \quad (5.12)$$

$\Delta Y = 2564500 - 456000 = 2108500$ грн.

де Y_1, Y_2 - сумарний економічний збиток до і після проведення природоохоронних заходів;

ΔBP - приріст виробничих результатів внаслідок здійснених заходів.

Величина Z розраховується за формулою:

$$Z = C + E_n K \quad (5.13)$$

$Z = 1256000 + 0,15 \cdot 260000 = 1301000$ грн.

де C - експлуатаційні витрати;

E_n - коефіцієнт приведення одноразових вкладень до одного року - коефіцієнт дисконтування (приймається в діапазоні 0,12...0,15); у подальших розрахунках прийматимемо значення E_n таким, що дорівнює 0,15;

* $E = 2235,5 - 1301,0 = 934,5$ тис. грн.

K – капітальні витрати, необхідні для впровадження заходу.

5.5. Висновки до розділу

1. Експериментально досліджено динаміку адсорбції у нерухомому шарі природного цеоліту за різних висот та одержано вихідні криві, які характеризують нестационарний процес у шарі.

2. Наведено наближені математичні моделі у шарі та встановлено математичну залежність для визначення вихідних концентрацій у короткому шарі адсорбента.

3. Запропоновано технологічну схему очищення стічних вод молокопереробних підприємств від компонентів, які є основними забрудниками. На технологію очищення одержано деклараційний патент України.

Результати даного розділу висвітлено у роботах [129,131].

ВИСНОВКИ

1. Згідно аналізу джерел літератури на підприємствах молокопереробної промисловості утворюється значна кількість стічних вод, основну частину яких складають забруднення молочною (α -оксіпропіоною) кислотою, білком, жирами, а також фосфорними сполуками, що виникають під час промивання тари. Ці забруднення належать до висококонцентрованих, значно підвищують кислотність, викликають евтрофікацію водойм, збільшують БСК та ХСК, погіршують діяльність рибогосподарських підприємств.

2. У роботі показано, що сорбція компонентів – забруднювачів підприємств молокопереробної промисловості належить до найбільш перспективних через їх високу ефективність, низку вартість очищення, можливість загосподарювання відпрацьованого цеоліту як добрива та поліпшувача структури ґрунту.

3. Методами фізико-хімічного аналізу (рентгеноспектрального, ІЧ – спектроскопії, порометрії, растрової електронної мікроскопії, фотометрії та інших) досліджено структури природного цеоліту до та після адсорбції, каркасну будову, пористість та розмір пор, наявність у структурі цеоліту вуглецевих радикалів після адсорбції.

4. Вперше досліджено статичну активність природного цеоліту щодо α - оксіпропіонової кислоти, побудовано ізотерму сорбції, показано іонообмінний механізм сорбції відносно протиіону гідрогену та підтверджено цей механізм аналізом у розчині іонів натрію, які обмінюються на йони гідрогену. Вуглецевий радикал присутній у внутрішній структурі цеоліту за рахунок фізичної адсорбції. Ізотерма адсорбції з високим ступенем достовірності описана рівнянням Ленгмюра.

5. Експериментально досліджено статичну активність природного цеоліту щодо білка (альбуміну) та фосфорних сполук. Вперше досліджено сорбцію фосфорних сполук з різним ступенем заміщення гідрогену та одержано ізотерми адсорбції. Встановлено, що із збільшенням іонів гідрогену у фосфорних сполуках зростає сорбційна здатність, що пояснюється іонообмінним характером сорбції та більш високою імовірністю заміни іонів гідрогену на протиіони лужних та лужноземельних металів, що знаходяться у кристалічній решітці цеоліту.

6. Для усіх випадків визначено величини водневого показника рН і показано, що під час сорбції його значення зростає. Зростання рН розчину означає проведення нейтралізації кислих стоків молокопереробних підприємств під час їх сорбції цеолітом, тобто до покращення водного середовища, що підлягає скидам до водних басейнів.

7. Дослідження кінетики сорбції α -оксіпропіонової кислоти та білка дозволили встановити дві області протікання процесу: зовнішньо- та внутрішньодифузійну. Для зовнішньодифузійної області показано зростання коефіцієнта масовіддачі зі збільшенням числа обертів перемішуючого пристрою. Результати дослідів узагальнено критеріальною залежністю. Експериментально одержані значення коефіцієнта масовіддачі порівняно з теоретичними, одержаними на основі теорії локальної ізотропної турбулентності.

8. Для внутрішньодифузійної області наведено рішення диференціального рівняння молекулярної дифузії з початковими та граничними умовами, що відповідають умовам даного процесу. Визначено коефіцієнти внутрішньої дифузії для процесу сорбції α -оксіпропіонової кислоти. Їх значення є рівним

9. Експериментально досліджено динаміку процесу очищення стічної води нерухомим шаром природного цеоліту. Одержано вихідні криві сорбції та визначено їх математичний опис.

10. Запропоновано технологічну схему процесу очищення стічних вод молокопереробних підприємств, яка захищена патентом України на винахід.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Панкратов Д.А. Результаты лабораторных исследований фильтрующих композиций для комплексной очистки воды / Д.А. Панкратов, Е.М. Борисова, А.Б. Валиков // Водочистка. – 2015, - №1. – С.27-35.
2. Пындак В.И. Решение экологических проблем на очисных сооружениях с получением высокоэффективных удобрений / В.И. Пындак, Е.Ф. Помогаев // Водочистка. – 2013, -№1. – С.67-70.
3. Фомкин А.А. Адсорбция в микропорах / А.А. Фомкин, А.Ю. Цивадзе // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции: матер. научной конф., 3-6 июня, 2013. – Санкт-Петербург, ч.2. Аналиты, 2013. – С.93-94.
4. Сахабутдинова А.М. Очистка жировых стоков на молочных предприятиях / А.М. Сахабутдинова // Аспирантсько - магістерський научний семінар, посвящений Дню енергетика: 1-4 декабря 2010 г.: мат. докл. – Казань, 2011. – С.142.
5. Якість води. Словник термінів: ДСТУ ISO 6107-1: 2004-ДСТУ ISO 6107-9: 2004. – [Чинний від 2005-04-01] – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – 181 с. – (Національний стандарти України).
6. Меркулова Т.Н. Проблемы очистки водных объектов от техногенных загрязнений / Т.Н. Меркулова, А.С. Кравченко // Изв. вузов Сев. – Кавк. Региона. - 2012. - №3. – С.74-78.
7. Тарасевич Ю.И. Адсорбция органических анионов и катионов из водных растворов на органозамещенных слоистых силикатах / Ю.И. Тарасевич, М.Ю. Трифонова // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2015. - №1. – С.56-66.
8. Lopes Lopes Alberto. Estudio comparativo entre un proceso fisicoquimico y uno biologico para tratar agua residual de rastro / Lopes Lopes Alberto, De La Barrera Fraire Jorge, Vallego Rodrigues Ramiro, Barahona Arguera Carlos. Interciencia. Ramiro, Barahona Arguera Carlos. Interciencia. – 2008. - №37. – С. 490-495.

9. Эльтекова Н.А. Взаимодействие альбумина с поверхностями кремнеземного и углеродного адсорбентов / Н.А. Эльтекова, Н.П. Соколова, А.М. Горбунов, А.Ю. Эльтеков // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. - №4. – С.397.
10. Пат. 2370459 Российская Федерация, МПК С 02 F 9/12, С 02 F1/32 /Новиков О.Н., Пехтелева Е.С.: заявитель и патентообладатель Иркутской гор. общественная организация «Экологическая группа» - №2007109584/15; завл. 15.03.2007; опубл. 20.10.2009.
11. Botelho Saleh Bruno. Levantamento de parâmetros cinéticos medidos em reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) em escala-piloto tratando efluentes de laticínio / Milton Monte-negro, Compos Claudio, De Figueiredo Jose Guilherme. Acta sei Technol. – 2009. - №1. – С. 51-56.
12. Аникеева А.А. Использование природных адсорбентов для очистки сточных вод /А.А. Аникеева, Т.В. Повх // География и экология в школах XXI века. – 2009. - №7. – С. 51-56.
13. Горонович Н.В. Исследование свойств природного сорбента глауконита на процессы биодеструкции органических отходов / Н.В. Горонович // Экологический навигатор. – 2009, - №3. – С. 24-26.
14. Wagher Martin. Wie sieht die Abwasserbehandlung der Zukunft aus-vierte, funfte, sechste Reinigungstufe? / Wagher Martin, Perzet Sebastian. KA – Korresp. Abwasser, Abfall. – 2008. – 2008. - №5. – С. 459-462.
15. Soares E. Demineralisation of whey and milk ultrafiltration permeate by means of nanofiltration / Soares E., Lobo A., Alvares S., Riera F.A., Alvares R. // Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries. Siofok, 2-6 Sept. 2007. – 2009, - №1-3. – С. 272-280.
16. Krzywy Edward. Wykorzystanie odpadów przemysłowych do sytwarzania mieszanin nanozowych / Krzywy Edward, Mazdter Ewa, Woloszyk Czeslaw. Przem. chem. – 2013, - №7. – С. 1261-1263.
17. Yu Jie. Международная тенденция и перспективы утилизации отходов сточных вод в землепользовании / Yu Jie, Zheng Cuo-die, Gao Ding, Liu Hong-

Tao, Chen Tong-bin, Zhongguo Jishui paishui. China Water and Wastewater. – 2012. - №20. – С. 28-30.

18. Горелов Е.М. Сточные воды или жидкие отходы / Е.М. Горелов // Экол. И охрана труда. – 2013. - №4. – С. 37-39.

19. Богураев Д. Очистка сточных вод как фактор устойчивого развития / Д. Богураев // Образование и наука для устойчивого развития: междунар. научно-практ. конф., 12-14 марта 2013 г.: мат. конф. 4.1. – М.: 2013. – С. 158-164.

20. Голуб Б. Передумови формування асортименту функціональних молочних продуктів / Голуб Б. // Товари і ринки. – 2014. – №2. – С. 17-23.

20. Вітенько Т.М. Екологічні проблеми і шляхи утилізації промислових відходів / Т.М. Вітенько, О.З. Гуцал // “Екологія довкілля та безпека життєдіяльності”. – Київ: – 2004. – Вип.1. – С.105-107.

21. Мальований М.С. Очищення стоків від сумішей органічних розчинників / Мальований М.С., Петрушка І.М., Антос Д., Стокалюк О.В. // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2005. - №529. – С. 167-170.

22. Петрушка І.М. Безвідходні технології промислового очищення стічних вод від багатокомпонентних органічних сумішей / Петрушка І.М., Стокалюк О., Чайка О.Г. // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2007. - №590. – С. 256-260.

23. Гумницький Я.М. Інженерна екологія. Ч.2.: підруч. / Я.М. Гумницький, І.М. Петрушка - Львів: Вид. «ЛП», 2010. – 348 с.

24. Зуева С.Б. Технологические схемы очистки сточных вод мясоперерабатывающих предприятий / С.Б. Зуева, Н.М. Ильина, О.А. Семенихин [та ін.] // Вестн. Воронеж. гос. техн. ун-та. – 2009. – №1. – С. 51-53.

25. Chidorri R. Ferry oily wastewater treatment / Chidorri R., Veyrel D., Scotto J.L., Jalabert T., Moulin P. // Separ. and Purif. Technol. – 2009. - №3. – С. 296-303.

26. Yoon T. I. Characteristics of dissolved organic matter after treatment by clinoptilolite amended activated sludge in association with coagulation process // Yoon T. I., Choi K. H., Kim C.G. Desalination. – 2009, - №1-3. – С. 229-239.
27. Zhang Weikang . Phosphorus removal from wastewater by lanthanum modified Y zeolites / Zhang Weikang, Tian Yc // Front. Chem. Sci. and Eng. – 2015. - №2. – С. 209-215.
28. Neue Anwendungen der Nanotechnologie für die Wasserreinigung. Galvanotechnik. – 2015. – №5. – С.1076-1088.
29. Оптимізація процесу біохімічного очищення стічних вод молокозаводів / Т.Л. Ткаченко, О.І. Семенцова, Н.О. Бублієнко, О.В. Ничик // Екологія и промышленность. – 2012. - №1. – С. 53-58.
30. Запольський А.К. Основи екології: підруч. /А.К. Запольський, А.І. Салюк. – К.: Вища школа, 2004. – 382 с.
31. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / В.В. Гончарук, А.П. Чернявская, В.Н. Жулинский и др. – К.: Наукова думка, 2005. – 400 с.
32. Ковальчук В.А. Очистка стічних вод / В.А. Ковальчук – Рівне, Рівненська друкарня, 2002. – 622 с.
33. Гвоздяк П.І. Наукове обґрунтування, розробка і впровадження в практику нових біотехнологій очищення води / П.І. Гвоздяк, Л.І. Глоба // Хімія і технологія води. – 1998. – т.20. - №1. – С. 61-67.
34. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / [Запольський А.К., Мішкова-Клименко Н.А., Астрелін І.М. та ін.]: за ред. Запольського А.К. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.
35. Комплексная переработка минерализированных вод / [А.Т. Пилипенко, И.Г. Вахнин, И.Т. Гороновский и др.] – К.: Наук. думка, 1994. – 284 с.
36. Запольський А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства / А.К. Запольський, В.В. Образцов // - К.: Техніка, 1989. – 199 с.
37. Комплексная переработка шахтных вод / [А.Т. Пилипенко, И.Т. Гороновский, В.Д. Гребенюк и др.] – К.: Техніка, 1985. – 183 с.

38. Петрушка І.М. Технології очищення стоків із застосуванням природних дисперсних сорбентів / Петрушка І.М., Р. Петрусь, Мальований М.С., Варчал Й., Одноріг З.С., Леськів Г.С. // Хімічна промисловість України. – 2003. - №2(55). – С. 20-23.
39. Мальований М.С. Моделювання процесів очищення стоків від синтетичних барвників природніми сорбентами / Мальований М.С., Петрушка І.М., Петрусь Р., Леськів Г.С. // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. Науково-технічний журнал. – ISSN 1726-5428/ -2007/ - №2. – С. 41-47.
40. Челядин Л.І. Наукові засади ресурсозберігаючих технологій та устаткування підвищеної екологічної безпеки промислових об'єктів Прикарпаття: автор. дисер. на здобуття наукового ступеня докт. техн. наук: спец. 21.06.01 – екологічна безпека / Івано-Франківськ, 2011. – 36 с.
41. Петрушка І.М. Очищення стічних вод від 2-х компонентних органічних забрудників методом рідинної хроматографії / Петрушка І.М., Стокалюк О.В., Мальований М.С., Захарко Я.М. // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2007. - №590. – С. 250-255.
42. Ресурсощадні технології утилізації золошлаків теплоелектростанції і шламів водо очистки [Челядин Л.І., Хомин В.Р., Новосад П.В., Позняк О.Р.] Науковий вісник НЛТУ України. Львів, 2012. – С. 81-87.
43. Мальований М.С. Стратегія очищення стічних вод від органічних розчинників і їх сумішей / Мальований М.С., Петрушка І.М., Стокалюк О.В. // Вісник КНУ імені Остроградського. – Випуск 1/2011(66). – Ч.1. – С. 134-137.
44. Челядин Л.І. Обладнання очищення стічних вод та його вплив на гідросферний фактор екологічної безпеки / Л.І. Челядин, Л.І. Григорчук, В.Л. Челядин // Наук. вісник «Екологічна безпека» Кременчуцький політехнічний університет. 2009. - №5. – С. 20-25.
45. Петрушка І.М. Застосування глинистих матеріалів в очисних технологіях / Петрушка І.М., Леськів Г.С. // Збірник матеріалів VII Міжнародної науково-

практичної конференції «Проблеми управління якістю підготовки фахівців-екологів у світлі інтеграції освіти України в Європейський простір на перспективі природоохоронної технології». – Львів НУ «Львівська політехніка», 2003. – С. 63.

46. Мальований М.С. Токсикологічні та технологічні проблеми очищення стічних вод від органічних барвників / Мальований М.С., Петрушка І.М., Петрусь Р., Леськів Г. // Сборник научных трудов XV Международной научно-технической конференции «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». – Харьков. – 2007 – Том 2,. – С. 156-161.

47. Вітенько Т.М. Активація води в кавітаційному пристрої. Дослідження впливу на інтенсивність розчинення лангбейніту / Т.М. Вітенько // Хімічна промисловість України. – К.: – 2005. – №3. – С. 18-21.

48. Гащин О.Р. Исследование химического фактора гидродинамической кавитации в процессах обеззараживания воды. / О.Р. Гащин, Т.Н. Витенько // Экотехнологии и ресурсосбережение.– Киев: – 2007. –№3. – С. 44–48.

49. Параняк Р.П. Екологічна оцінка стічних вод м'ясопереробних підприємств та фізико-хімічні методи їх очищення / Р.П. Параняк, О.В. Мацуська // Сільський господар. – 2008. - №1 – 2. – С. 38-42.

50. Гомеля М.Д. Фільтрувальний матеріал для баромембранного очищення води / М.Д. Гомеля, О.М. Мовчанюк // Вісник НТУУ «Київський політехнічний інститут» Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2014. - №1. – С. 45-52.

51. Мацуська О.В. Очищення стоків від білка природними сорбентами / О.В. Мацуська, Р.П. Параняк // Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій ім. С.З. Гжицького. – 2011. – Т.13. - №2(48). – Ч.2. – С. 255-261.

52. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Наука. – 1976. – С. 234.

53. Кошель М. Ефективне очищення стічних вод / М. Кошель, Т. Шлатко // Харчова і переробна промисловість. – Київ – 1998. - №6. – С. 27.

54. Саблій Л.А. Фізико- хімічне та біологічне очищення високонцентрованих стічних вод: Леонографія. – Рівне: НУ ВП. 2013. – 291 с.
55. Roetz M. Sorption phenomena of modification of clinoptilolite tuffs by surfactant cations / Roetz M., Ivanek Siputis D., Sekovaniz L., Miljaniz S., Gurkovis L., Hrenovis J.J. Colloid and Interface Sci. – 2009. - №2ю – С. 295-301.
56. Wang Chunfeng. Adsorption of dye from wastewater by zeolites synthesized from fly ash: kinetic and equilibrium studies / Wang Chunfeng, Li Jiansheng, Wang Lianjun, Sun Xiuyun, Huang Jiajia // Chir. J. Chem. Eng. – 2009. - №3. – С. 513-521.
57. Грабітченко В.М. Розділення сульфатів і нітратів під час іонообмінного знесолення води / В.М. Грабітченко, Трус І.М., Гомеля М.Д. // Вісник НТУУ «Київський політехнічний інститут» Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2014. - №2. – С. 72-76.
58. М.М. Твердохліб. Ефективність іонообмінних фільтрів для вилучення заліза з води / М.М. Твердохліб, М.Д. Гомеля, О.П. Хохотва // Вісник НТУУ «Київський політехнічний інститут» Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2016. - №1. – С. 85-93.
59. Сорбция аскорбиновой кислоты на клиноптилолитовом туфе / [Т.А. Крысанова, Д.Л. Котова, Ю.А. Черенкова и др.] Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: всерос. конф. 6-9 октября 2008 г.: мат. конф. Т.Г. – Воронеж, 2008 – С. 789-791.
60. Cimpoiu Claudia. Preliminary investigations on clinoptilolite usage as selective adsorbent for wastewater analis / Cimpoiu Claudia, Majcaneany Andrada, Hosu Anamaria, Bedeleian Horea // Stud. Univ. Babes-Bolyat. Chem. - 2011.- №1ю – С. 243-248.
61. Муминов С.З. Межслоевая адсорбция Н-гексана на модифицированных монтмориллонитах / С.З. Муминов, Д.А. Хандамов // Узб. хим. Ж. – 2011. - №1. – С. 3-5.
62. Изучение влияния ионного влияния ионного обмена на сорбционные свойства цеолита рода гейландита-клиноптилолита / [А.М. Спиридонова,

М.Д. Сокалова, А.А. Охлонкова и др.] // Журнал структ. химии. -2015, - №2. – С. 312-318.

63. Технологічні аспекти отримання керамічних адсорбентів на основі синтетичних цеолітів / [І.В. Солоха, Я.І. Вахула, М.Г. Пона, А.І. Чверенчук] Восточно-Европейский журн. перед. техн. – 2013. - №4/8. – С. 48-55.

64. Способ получения катализатора, содержащего цеолит и жаропрочное связующее с низкой кислотностью: пат. 2259878 Рос. Федерация: МПК7 В 01 J 37/00, В 01 J 29/06, С 07 С 5/27, С 10 G 45/64 / КРЕЙНЕН-ВАН БЕРС Марня Барабара Хендрика; Заявник і патентовласник ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ МААТСХАППІЙ Б.В. -№ 2002111356/04; заявл. 26.09.2000.

65. Process for use of molecular sieve adsorbent blends: пат. 6918948 США: МПК7 С 01 D 53/02, С 01 D 59/26 Jaussaud D. – Заявник і патентовласник Zeochem LLC № 10/765,018; заявл. 26.01.04; опубл. 19.07.05.

66. Способ получения алгомерированного цеолита: пат. 2444404 Рос. Федерация: МПК7 В01J20/18 / Гладышев Н.Ф., Заявник і петеновласник ОАО «Корпорация Росхимзащита» . - № 2010126091 / 05; заявл. 25.06.10.

67. Akyil S. Preparation of compositive adsorbents and their characteristics / S. Akyil, M. Eral // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2005/ - Vol. 266, №1. – С. 89-93.

68. Хейфец Л.И. Влияние влаги на селективность разделения воздуха на цеолитах типа СаА / Л.И. Хейфец, Д.М. Предтенческая, Ю.В. Павлов // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. – 2005. – Т.46,№1. – С.45-48.

69. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов. – Новосибирск. Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.

70. Патриляк К. Адсорбционные свойства фожазитов, синтезированных in situ в коалиновых гранулах / К.Патриляк, А.Яковенко, Л.Патриляк та ін. // Катализ и нефтехимия. – 2000. - №5-6. – С. 16-22.

71. Параняк Р.П. Загальна характеристика природних сорбентів та їх використання у промисловості та сільському господарстві / Р.П. Параняк, О.В. Мацуська, М.М. Романець // Сільський господар. – 2008. - №5-6. – С. 18-20.
72. Мацуська О.В. Статика адсорбції компонентів стічних вод природними цеолітами / О.В. Мацуська, Р.П. Параняк // Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій ім. С.З. Гжицького. – 2008. – Т.10. - №4(39). – С. 181-185.
73. Humnytskyu Y. Statics and kinetics of ammonium nitrogen sorption on natural zeolite under periodic conditions / Y. Humnytskyu, O. Matsuska // Chemistry and chemical technology. – 2011. – V.5. - №1. – P. 7-11.
74. Мацуська О.В. Статика та кінетика сорбції фосфатів на природному цеоліті у періодичних умовах / О.В. Мацуська, Р.П. Параняк, Я.М. Гумницький // Водне господарство України. – 2011. - №2. – С. 25-29.
75. Мацуська О.В. Адсорбція компонентів стічних вод природними сорбентами / О.В. Мацуська, Р.П. Параняк, Я.М. Гумницький // Химия и технология воды. – 2010. – Т.42(4). – С. 399-408.
76. Мацуська О.В. Адсорбція компонентів стічних вод м'ясопереробних комплексів природними сорбентами / О.В. Мацуська // Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: збірник матеріалів міжнародного конгресу, Львів, 28 – 29 травня 2009 р. / Національний університет «Львівська політехніка» та ін. – Л.: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка». – 2009. – С. 41.
77. Мальований М.С. Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами: Монографія / Мальований М.С., Петрушка І.М. – Львів: Видавництво «Львівська політехніка», 2012. – 180 с.
78. Деклараційний патент на корисну модель №73086 Україна, МПК C02F1/00. Спосіб очищення стічних вод від прямих барвників / Петрушка

І.М., Мальований М.С., Малик Ю.О.; заявник Національний університет «Львівська політехніка»; опубл. 10.09.2012. – Бюл. №17. – 2 с.

79. Деклараційний патент на корисну модель №73824 Україна, МПК С22И1/00. Спосіб одержання активованого бентоніту / Петрушка І.М., Дячок В.В., Мальований М.С.; заявник Національний університет «Львівська політехніка»; опубл. 10.10.2012. – Бюл. №19. – 2 с.

80. Петрова М.А. Вплив гідродинамічних режимів на процес сорбції цезію та стронцію модифікованими глинистими матеріалами / Петрова М.А., Петрушка І.М., Кріп І.М. // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – №1. – С. 65-70.

81. Мальований М.С. Адсорбційні технології забезпечення техногенної безпеки шляхом використання природних дисперсних сорбентів. / Мальований М.С., Санніков М.І., Одноріг З.С., Петрушка І.М., Чайка О.Г. // Збірник матеріалів III Міжнародної науково-практичної конференції. – Львів НУ «Львівська політехніка». – 2001. – С. 246-247.

82. Мальований М.С. Адсорбційне очищення стоків від гексану на бентоніті. / Мальований М.С., Гумницький Я.М., Петрусь Р., Петрушка І.М., Стокалюк О. // XII Международная научно-техническая конференция «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов, утилизация отходов». – Харьков. – 2004. – Т.3 – С. 705-707.

83. Мальований М.С. Стратегія адсорбційного очищення стоків, забруднених органічними розчинниками / Мальований М.С., Стокалюк О.В., Петрушка І.М. // Сборник научных трудов XVI международной научно-технической конференции «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». – Харьков. – 2008. – С. 289-294.

84. Мальований М.С. Очищення стічних вод від синтетичних барвників природними дисперсними сорбентами / Мальований М.С., Петрусь Р., Петрушка І.М., Леськів Г., Мараховська С. // Тези доповідей Міжнародної

наукової конференції «Мембранні та сорбційні процеси і технології». – Київ. – 2007. – С. 68.

85. Мальований М.С. Адсорбційні процеси очищення стоків від органічних розчинників / Мальований М.С., Петрушка І.М., Стокалюк О.В. // Національний університет «Києво-Могилянської академії». – Київ. – 2009. – С. 55.

86. Петрушка І.М. Перспективи застосування адсорбційних технологій в захисті наколишнього середовища / Петрушка І.М., Мальований М.С., Петрусь Р. // Збірник наукових статей III-го Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology – 2011). – Вінниця. – 2011. – Том 1. – С. 521-523.

87. Сабадаш В.В. Сорбційне очищення вод молокопереробних підприємств від молочної кислоти / В.В. Сабадаш // Зб. наук. праць. ВНТУ. – Вінниця. – 2013.- Вип. 45. – Т.2 – С. 25-30.

88. Сидорчук О.В. Зовнішньодифузійна кінетика адсорбції купруму природнім цеолітом / О.В. Сидорчук, Я.М. Гумницький // Наук. праці ОНАХТ. – Вип. 43. – Т.1. – Одеса. – 2013. – С. 77-80.

89. Гумницький Я.М. Сорбційне очищення амонію з рідкої фази / Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш // ОНАХТ «Наукові праці». – Вип. 41. – Т.2. – Одеса. – 2012. – С. 197-200.

90. Husseinzadeh Danial . Reliable estimation of adsorption isotherm parameters using adequate pore size distribution / Husseinzadeh Danial, Shahsarand Akbar. Korean J. Chem. Eng. – 2015. – №5. – С. 925-933.

91. Врагов А.П. Масообмінні процеси та обладнання хімічних і нафтопереробних виробництв: навч. посібник / А.П. Врагов. – Суми: ВТД «Університетська книга». 2007. – 284 с.

92. Кировская И.А. Адсорбционные процессы / И.А. Кировская. – Иркутск: Изд-во Иркут. Ун-та, 1995. – 304 с.

93. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. Изд. 2-е, перероб. и доп. / Н.В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

94. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука. Сиб. Предприятие РАН, 199. – 470 с.
95. Duong D. Do. Adsorption analysis: equilibria and kinetics (Series on Chemical Engineering) // D.Do. Duong // Imperial College Press. – 1988. – vol.2. – 892 с.
96. Технология молока и молочных продуктов / Под ред. Г.В. Твердохлеб /. – М.:Агропромиздат. – 1991. – 463 с.
97. Твердохлеб Г.В. Технология молока и молочных продуктов / Твердохлеб Г.В., Сажинов Г.Ю., Раманаускас Р.И. – ДеЛипринт, 2006. – 616 с.
98. Власенко В.Ж. Технологія виробництва і переробки молока та молочних продуктів. Власенко В.Ж., Малигін М.І., Бігун П.П. – Вінниця «ГПАШС», - 2000. – 306 с.
99. Степанова Л.И. Справочник технолога молочного производства. Технология и рецептуры. Т. 1. Цельномолочные продукты. – 2-е изд. – СПб: ГИОРД, 2004. – 384 с.
100. Очистка сточных вод предприятий мясной и молочной промышленности / [Шифрин С.М.,Иванов Г.В., Мишунов Б.Г., Феофанов]. М.: Легкая промышленность. 1981. – 272 с.
101. Кошель М. Ефективне очищення стічних вод (М.Кошель, Т. Шматко // Харчова і переробна промисловість. 1998. - №6. – С. 27.
102. Скорченко Т.А. Технологія незбираномолочних продуктів, навчальний посібник. Т.А. Скорченко, Г.Є. Поліщук, О.В. Грек, О.В. Кочубей – Вінниця: Нова книга, - 2005. – 264 с.
103. Домарецький В.А. Технологія харчових продуктів. Підручник. В.А. Домарецький, М.В. Остапчук, А.І. Українець За ред. д-ра технічних наук, проф. А.І. Укаїнця. – К.: НУХТ, - 2003. – 572 с.
104. Запольський А.К. Екологізація харчових виробництв / А.К. Запольський, А.В. Українець. К.: Вища школа. 2005. – 423 с.

105. КНД 211.1.0.009-94 Гідросфера. Відбір проб для визначення складу і властивостей стічних вод. Затверджено: Міністерство охорони навколишнього природного середовища та ядерної безпеки України 28.12.94 р.
106. Хільчевський В.К. Водопостачання і водовідведення. Гідроекологічні аспекти / В.К. Хільчевський. – К.: ВЦ «Київський університет». 199-321 с.
107. Инженерная экология: Учебник / Под ред. В.Т. Медведева. – М.: Гардарики. 2002. – 687 с.
108. Wykorzystanie tyfow zeolitowych w inzenierij srodowiska: Monografia №121. Polska academia – Lublin, 2015. – 149 s.
109. Krol M. Immobilizacja kationow metal ciezkich w materialach wypalanych na baize smektytu i zeolite naturalnego. / Krol M., Morgawa W., Pichor W. // *Materialy Ceramiczne*, 2010. №62(2). – S. 218-223.
110. [zeolite.com.ua / index.php/ru](http://zeolite.com.ua/index.php/ru)
111. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев – М.: Высшая школа. – 1990. – 335 с.
112. Зубехин А.В. Физико-химические методы исследования тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / А.В. Зубехин, В.И. Страхов, В.Г. Чеховский. – Санкт-Петербург: Синтез. – 1995. – 197 с.
113. Данчо Бенев. Исследование цеолитов MeA методом ЦКС / Данчо Бенев, Красимира Янева // *Economics and Society development on the Base of Knowledge: міжн. наук. конф.*, 4-5 червня 2009 р., Болгарія, 2009. – С. 53-59.
114. S.S. Kayalu, J.S. Udhoji, S.U. Meshraeu, R.R. Naidu and Debotta. Estimation of Crystallinity in fly ash-based zeolite A using XRD and IR spectroscopy / *Research Communications, Current Science*, vol. 89. №12.25. December 2005.
115. ISO 15901-1. Evaluation of Pore Size Distribution and Porosimetry of Solid Materials by Mercury Porosimetry and Gas Adsorption – Part 1: Mercury

Porosimetry (International Organization for Standardization. Geneva. 2005). – P. 6-9.

116. Hongyan Ma. Mercury intrusion porosimetry in concrete technology: tips in measurement, pore structure parameter technology: tips in measurement, pore structure parameter acquisition. J. Porous Mater. – 2014. Hong Kong. - №21.5.207-215.

117. Лабораторный практикум по общей технологии пищевых производств. Под ред. Л.П. Ковальської. – М.: Агропромиздат. – 1991. – 335 с.

118. Технологія молока та молочних продуктів [Власенко В.В., Семко Т.В., Шаблій Л.М., Левицький В.П.]. – Вінниця: ТОВ «Нілан-ЛТД», 2015. – 305 с.

119. Гуменюк О.Л. Харчова хімія – Чернігів: ЧДТУ, 2013 – 244 с.

120. Свергузова С.В. Очищення стічних вод від фосфатів за допомогою шлаків Оскольського електрометалургійного комбінату / С.В. Свергузова, Т.А. Василенко // Наука виробництву. – 2001. - №3. – С.13-17.

121. Гивлюд А.М. Моніторинг забруднення стічних вод молокопереробних підприємств / А.М. Гивлюд // «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2014, - №787. – С. 301-305.

122. Gumnycky Y.M. Adsorption of oxypropionic acid by Sokyrnytske's deposit clinoptilolite / Y.M. Gumnycky, A.M. Givlyud // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Теорія і практика будівництва». – 2014, - №781. – С. 42-45.

123. Гивлюд А.М. Статика і кінетика адсорбції оксіпропіонової кислоти природним цеолітом / А.М. Гивлюд, В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький // Наукові праці Одеської Національної академії харчових технологій. – Одеса. – 2014. – Вип.45. – Т2. – С. 25-30.

124. Сабадаш В.В. Кінетика внутрішньодифузійного поглинання оксіпропіонової кислоти цеолітом / В.В. Сабадаш, А.М. Гивлюд, Я.М. Гумницький // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2015, - №812. – С. 339-344.

125. Гумницький Я.М. Кінетика адсорбції альбуміну природним цеолітом / Я.М. Гумницький, А.М. Гивлюд, В.В. Сабадаш // Наукові праці Одеської

Національної академії харчових технологій. – Одеса. – 2015. – Вип.47. – Т2. – С. 133-137.

126. Гивлюд А.М. Обґрунтування можливості використання природного цеоліту для очищення стічних вод молокозаводів / А.М. Гивлюд, В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький // Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. – 2015, - №12. – С. 185-190.

127. Sabadash V. Mechanism of phosphates sorption by zeolites depending on degree of their substitution for potassium ions / V. Sabadash, J. Gumnitski, A. Nywluyd // Chemistry & Chemical Technology. - 2016, V. 10. - №2. – P.235-240.

128. Сабадаш В.В. Дослідження внутрішньодифузійної кінетики сорбції α -оксіпропіонової кислоти цеолітом / В.В. Сабадаш, А.М. Гивлюд, Я.М. Гумницький // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2016, - №2 (125). – С. 9-14.

129. Сабадаш В.В. Дослідження адсорбції α -оксіпропіонової кислоти в динамічних умовах / В.В. Сабадаш, А.М. Гивлюд, Я.М. Гумницький // Науковий вісник НЛТУ. – Львів. – 2016. – Вип.26.3. – С. 33-338.

130. Гумницький Я.М. Дослідження внутрішньодифузійної кінетики сорбції оксіпропіонової кислоти цеолітом / Я.М. Гумницький, А.М. Гивлюд, В.В. Сабадаш // Зб. наук. праць V-го всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародного участю (Екологія / Ecology – 2015). – Вінниця. – 23-26 вересня 2015 р. – С. 168.

131. Оптимізація процесу сорбції органічних сполук мезопористими сорбентами [В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький, А.М. Гивлюд, Н.О. Луців]. Збірник матер. 3-го міжнародного конгресу «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування». – Львів. – 17-19 вересня 2014 р. – С. 127.

132. Анна Гивлюд. Застосування вуглецевих та мінеральних сорбентів для очищення стічних вод молокопереробних підприємств // Анна Гивлюд, Віра Сабадаш // Мат. I міжнар. конференції молодих вчених EcoTour-2013.- Львів. – 21-23 листопада 2013 р. – С. 34-35.

133. Гумницький Я.М. Кінетика сорбції альбуміну природним цеолітом / Я.М. Гумницький, А.М. Гивлюд, В.В. Сабадаш // Зб. праць V Міжнародної науково-практичної конференції «Інноваційні енерготехнології». – Одеса. – 7-11 вересня 2015 р. – С. 13-17.

ДОДАТКИ

Додаток А

Розрахунок ізотерми адсорбції α -оксіпропіонової кислоти на клиноптилоліті Сокирницького родовища

А1

Рівноважна концентрація іонів H^+ у розчині Сривн м.к.	Початкова концентрація іонів H^+ у розчині C_0 , г/дм ³	Кінцева концентрація іонів H^+ у розчині C_k , г/дм ³	a^*	Об'єм стандартного розчину для побудови ізотерми V , мл	pH_0	pH_k	За Ленгмюром c/a	За Фрейндліхом lnc	$ln a^*$	Наважка цеоліту, г	залишок молочної кислоти у розчині
0	0	0	0	0	6,5	6,5					%
0,001845	4,02E-03	1,85E-03	0,000435	40	2,396	2,734	4,245528	-2,734	1,60206	1	4,59E+01
0,004315	1,21E-02	4,32E-03	0,001548	80	1,918879	2,365	2,788119	-2,365	1,90309	1	3,58E+01
0,005794	1,61E-02	5,79E-03	0,002055	120	1,79394	2,237	2,818961	-2,237	2,079181	1	3,61E+01
0,007586	2,01E-02	7,59E-03	0,002501	160	1,69703	2,12	3,033397	-2,12	2,20412	1	3,78E+01
0,011437	2,41E-02	1,14E-02	0,002534	160	1,617849	1,941693	4,513148	-1,94169	2,20412	1	4,74E+01

Розрахунок ізотерми адсорбції оксіпропіонової кислоти на активованому

А.2

Рівноважна концентрація іонів H^+ у розчині Сривн м.к.	Початкова концентрація іонів H^+ у розчині C_0 , г/дм ³	Кінцева концентрація іонів H^+ у розчині C_k , г/дм ³	a^*	Об'єм стандартного розчину для побудови ізотерми V	pH_0	pH_k	За Ленгмюром c/a	За Фрейндліхом lnc	$lg a^*$	Наважка активованого вугілля, г	залишок молочної кислоти у розчині
0	0	0	0	0	6,5	6,5				1	%
0,000102	4,02E-03	1,02E-04	0,000783	40	2,396	3,991	0,130361	-3,991	1,60206	1	2,54E+00
0,000156	1,21E-02	1,56E-04	0,00238	80	1,918879	3,807	0,06554	-3,807	1,90309	1	1,29E+00
0,00024	1,61E-02	2,40E-04	0,003166	120	1,79394	3,62	0,07576	-3,62	2,079181	1	1,49E+00
0,000501	2,01E-02	5,01E-04	0,003918	160	1,69703	3,3	0,12793	-3,3	2,20412	1	2,49E+00
0,001	2,41E-02	1,00E-03	0,004621	160	1,617849	3	0,21638	-3	2,20412	1	4,15E+00

Розрахунок ізотерми адсорбції H_3PO_4 на клиноптилоліті Сокирницького родовища

Б.1

Оптична густина D	Оптична густина зразка D_2	Оптична густина фону D_1	Початкова концентрація $C_{вих}$ г/дм ³	Об'єм вихідного розчину в 200мл	Об'єми води $V_{води}$ та досліджуваного розчину $V_{р-ну}$ для приготування проб		Кінцева концентрація $C_{проби}$ г/дм ³	Рівноважна концентрація C	a* мг/г.адс
					$V_{води}$ мл	$V_{р-ну}$ мл			
0,075	0,075	0	2,5	1	50	37,5	1,66E-01	0,00E+00	5,00E-01
0,15	0,15	0	5	2	50	37,5	4,45E+00	4,45E+00	1,10E-01
0,18	0,18	0	12,5	5	50	37,5	6,17E+00	6,17E+00	1,27E+00
0,28	0,28	0	25	10	100	50	1,19E+01	1,78E+01	1,44E+00
0,49	0,4898	0	50	20	100	50	2,39E+01	3,58E+01	2,84E+00
0,26	0,26	0	100	40	100	10	1,07E+01	8,05E+01	3,89E+00
0,36	0,36	0	150	60	100	10	1,65E+01	1,23E+02	5,32E+00
0,39	0,39	0	200	80	100	8	1,82E+01	1,70E+02	5,94E+00
0,3	0,3	0	250	100	100	5	1,30E+01	1,95E+02	1,09E+01
0,35	0,37	0	375	150	100	5	1,59E+01	2,38E+02	2,74E+01

Б.2

Розрахунок ізотерми адсорбції KH_2PO_4 на клиноптилоліті Сокирницького родовища

Оптична густина D	Оптична густина зразка D_2	Оптична густина фону D_1	Початкова концентрація $C_{вих}$ г/дм ³	Об'єм вихідного розчину в 200мл	Об'єми води $V_{води}$ та досліджуваного розчину $V_{р-ну}$ для приготування проб		Кінцева концентрація $C_{проби}$ г/дм ³	Рівноважна концентрація C	a* мг/г.адс
					$V_{води}$ мл	$V_{р-ну}$ мл			
0,074	0,06	0	2,5	1	50	37,5	1,09E-01	1,00E-01	4,80E-01
0,1	0,1	0	5	2	50	37,5	1,59E+00	1,59E+00	6,81E-01
0,21	0,21	0	12,5	5	50	37,5	7,88E+00	7,88E+00	9,24E-01
0,7	0,7	0	50	20	50	37,5	3,59E+01	3,59E+01	2,82E+00
0,772	0,7719	0	100	40	50	18,8	4,00E+01	8,00E+01	4,00E+00
0,365	0,38	0	150	60	100	10	1,67E+01	1,26E+02	4,89E+00
0,398	0,478	0,1	200	80	100	8	1,86E+01	1,75E+02	5,08E+00
0,49	0,4899	0	250	100	100	8	2,39E+01	2,24E+02	5,24E+00

Розрахунок ізотерми адсорбції K_2HPO_4 на клиноптилоліті Сокирницького родовища

Оптична густина D	Оптична густина зразка D_2	Оптична густина фону D_1	Початкова концентрація $C_{вих}$ г/дм ³	Об'єм вихідного розчину в 200мл	Об'єми води $V_{води}$ та досліджуваного розчину $V_{р-ну}$ для приготування проб		Кінцева концентрація $C_{проби}$, г/дм ³	Рівноважна концентрація C	a* мг/г.адс
					$V_{води}$ мл	$V_{р-ну}$ мл			
0,1	0,1	0	1,828	1	50	37,5	1,59E+00	1,59E+00	4,67E-02
0,131	0,1	0	3,655	2	50	37,5	3,37E+00	3,37E+00	5,79E-02
0,22	0,2	0	9,138	5	50	37,5	8,45E+00	8,45E+00	1,37E-01
0,36	0,4	0	18,28	10	50	37,5	1,65E+01	1,65E+01	3,65E-01
0,66	0,8	0,09	36,55	20	50	37,5	3,36E+01	3,36E+01	5,91E-01
0,23	0,2	0,01	73,1	40	50	5	9,02E+00	6,77E+01	1,09E+00
0,31	0,3	0,03	109,7	60	50	5	1,36E+01	1,02E+02	1,54E+00

Розрахунок ізотерми адсорбції K_2HPO_4 на клиноптилоліті Сокирницького родовища

Оптична густина D	Оптична густина зразка D_2	Оптична густина фону D_1	Початкова концентрація $C_{вих}$ г/дм ³	Об'єм вихідного розчину в 200мл	Об'єми води $V_{води}$ та досліджуваного розчину $V_{р-ну}$ для приготування проб		Кінцева концентрація $C_{проби}$, г/дм ³	Рівноважна концентрація C	a* мг/г.адс
					$V_{води}$ мл	$V_{р-ну}$ мл			
0,35	0,35	0	17,28	37,5	50	37,5	1,59E+01	1,59E+01	2,80E-01
0,63	0,63	0	34,56	37,5	50	37,5	3,19E+01	3,19E+01	5,36E-01
0,22	0,22	0	69,12	5	50	5	8,45E+00	6,34E+01	1,15E+00
0,297	0,297	0	103,7	5	50	5	1,29E+01	9,64E+01	1,46E+00

**Дослідження адсорбційної ємності α -оксіпропіонової кислоти в умовах
механічного перемішування за 800 об/хв**

t,с	C, г/л	pH ₀	a*	Срад	t,хв	залишок α - оксіпропіонової у розчині	
0	0,001186	2,748	0	0,105649	0	%	
30	0,000611	2,784	2,88E-05	0,054428	0,5	51,52	об/хв
60	0,000561	2,793	3,13E-05	0,049974	1	47,30	800
300	0,000473	2,909	3,57E-05	0,042135	5	39,88	
600	0,0004	2,934	3,93E-05	0,035632	10	33,73	
1200	0,00034	2,983	4,23E-05	0,030287	20	28,67	
1800	0,000303	3,012	4,42E-05	0,026991	30	25,55	
2400	0,000285	3,043	4,5E-05	0,025421	40	24,06	
4800	0,000199	3,092	4,94E-05	0,017727	80	16,78	
6000	0,000163	3,112	5,12E-05	0,01452	100	13,74	
9000	0,000148	3,126	5,19E-05	0,013184	150	12,48	

**Дослідження адсорбційної ємності α -оксіпропіонової кислоти в умовах
механічного перемішування за 700 об/хв**

t,с	C, г/л	pH ₀	a*	Срад	t,хв	залишок α - оксіпропіонової у розчині	
0	0,001799	2,745	0	0,160243	0	%	
30	0,000944	3,025	4,27E-05	0,084097	0,5	52,48	об/хв
60	0,000859	3,066	4,7E-05	0,076521	1	47,75	700
300	0,000746	3,127	5,26E-05	0,066494	5	41,49	
600	0,000661	3,18	5,69E-05	0,058855	10	36,73	
1200	0,000561	3,251	6,19E-05	0,049978	20	31,19	
1800	0,000492	3,308	6,53E-05	0,043831	30	27,35	
2400	0,0004571	3,34	6,71E-05	0,040717	40	25,41	
4800	0,000376	3,425	7,12E-05	0,03348	80	20,89	
6000	0,000337	3,472	7,31E-05	0,030046	100	18,75	
9000	0,000321	3,494	7,39E-05	0,028561	150	17,82	

**Дослідження адсорбційної ємності α -оксіпропіонової кислоти в умовах
механічного перемішування за 600 об/хв**

t,с	C, г/л	pH ₀	a*	Cрад	t,хв	залишок α - оксіпропіонової у розчині	
0	0,001889	2,925	0	0,168228	0	%	
30	0,001047	2,98	4,21E-05	0,093278	0,5	55,43	об/хв
60	0,000875	3,058	5,07E-05	0,077944	1	46,32	600
300	0,000807	3,093	5,41E-05	0,071908	5	42,73	
600	0,000724	3,14	5,82E-05	0,064533	10	38,35	
1200	0,000582	3,235	6,53E-05	0,051854	20	30,82	
1800	0,000521	3,283	6,84E-05	0,046428	30	27,59	
2400	0,000492	3,308	6,98E-05	0,043831	40	26,05	
4800	0,000415	3,382	7,37E-05	0,036964	80	21,97	
6000	0,000398	3,4	7,45E-05	0,035463	100	21,08	
9000	0,00037	3,432	7,59E-05	0,032944	150	19,58	

**Дослідження адсорбційної ємності α -оксіпропіонової кислоти в умовах
механічного перемішування за 500 об/хв**

t,с	C, г/л	pH ₀	a*	Cрад	t,хв	залишок α - оксіпропіонової у розчині, %	
0	0,00185	2,903	0	0,164821	0		
30	0,001186	2,926	3,32E-05	0,105628	0,5	64,10	об/хв
60	0,001094	2,961	3,78E-05	0,09745	1	57,91	500
300	0,000897	3,047	4,76E-05	0,079943	5	47,51	
600	0,000794	3,1	5,28E-05	0,070759	10	42,05	
1200	0,000649	3,188	6,01E-05	0,05778	20	34,34	
1800	0,000589	3,23	6,31E-05	0,052454	30	31,17	
2400	0,000532	3,274	6,59E-05	0,0474	40	28,17	
4800	0,000449	3,348	7,01E-05	0,039974	80	23,76	
6000	0,000441	3,356	7,05E-05	0,039245	100	23,32	
9000	0,000403	3,395	7,24E-05	0,035874	150	21,32	

**Дослідження адсорбційної ємності α -оксіпропіонової кислоти в умовах
механічного перемішування за 400 об/хв**

t,с	C, г/л	pH ₀	a*	Cрад	t,хв	залишок α - оксіпропіонової у розчині	
0	0,001915	2,6706	0	0,170589	0	%	
30	0,001522	2,759	1,97E-05	0,135563	0,5	79,47	об/хв
60	0,001447	2,778	2,34E-05	0,128921	1	75,57	400
300	0,001365	2,8	2,75E-05	0,121585	5	71,27	
600	0,001259	2,83	3,28E-05	0,112161	10	65,75	
1200	0,001086	2,884	4,14E-05	0,096756	20	56,72	
1800	0,000996	2,915	4,59E-05	0,08874	30	52,02	
2400	0,000923	2,942	4,96E-05	0,08221	40	48,19	
4800	0,000759	3,009	5,78E-05	0,067655	80	39,66	
6000	0,000709	3,032	6,03E-05	0,063155	100	37,02	
9000	0,000635	3,068	6,4E-05	0,056572	150	33,16	

**Дослідження адсорбційної ємності α -оксіпропіонової в умовах механічного
механічного перемішування за 300 об/хв**

t,с	C, г/л	pH ₀	a*	Cрад	t,хв	залишок α - оксіпропіонової у розчині	
0	0,001968	2,66	0	0,175288	0	%	
30	0,001831	2,688	6,83E-06	0,16312	0,5	93,05	об/хв
60	0,001775	2,7	9,62E-06	0,15814	1	90,21	300
300	0,001591	2,742	1,88E-05	0,141757	5	80,86	
600	0,001421	2,785	2,74E-05	0,126546	10	72,18	
1200	0,001215	2,843	3,76E-05	0,108276	20	61,76	
1800	0,001095	2,881	4,36E-05	0,097563	30	55,65	
2400	0,001025	2,905	4,72E-05	0,091264	40	52,06	
4800	0,000852	2,97	5,58E-05	0,075853	80	43,27	
6000	0,000796	2,993	5,86E-05	0,07093	100	40,46	
9000	0,000686	3,043	6,41E-05	0,061085	150	34,84	

Експериментальні дослідження адсорбції α -оксіпропіонової кислоти в
динамічних умовах

Д.1

Дослідження адсорбції α -оксіпропіонової кислоти в динамічних умовах за висоти
шару цеоліту 2 см

t, хв	Кінцева концент- рація C, кг/м ³	C/C ₀	pH	Об'єм фільтрату V, мл	інтервал часу	Висота колонки, см	маса	маса поглинута сумарна
0	0	0	2,542	-	-	2	0	0
2	0,180859	0,7	1,710038	60	2	2	10,852	10,85154
6	0,238915	0,924699	2,576	66	4	2	15,768	26,6199
10	0,25837	1,000001	2,542	66	4	2	17,052	43,67233

Д.2

Дослідження адсорбції α -оксіпропіонової кислоти в динамічних умовах за висоти
шару цеоліту 5 см

t, хв	Кінцева концент- рація C, кг/м ³	C/C ₀	pH	Об'єм фільтрату V, мл	інтервал часу	Висота колонки, см	маса	маса поглинута сумарна
0	0	0	2,542			5		
4	0,014902	0,057677	3,781	24	4	5	0,3576	0,357646
8	0,034773	0,134586	3,413	30	4	5	1,0432	1,400837
12	0,073662	0,285102	3,087	28	4	5	2,0625	3,463368
16	0,109709	0,42462	2,914	28	4	5	3,0719	6,535222
20	0,136535	0,528446	2,819	28	4	5	3,823	10,35819
24	0,162646	0,629507	2,743	26	4	5	4,2288	14,58698
28	0,179161	0,693426	2,701	25	4	5	4,479	19,06599
32	0,184605	0,714497	2,688	24	4	5	4,4305	23,4965
36	0,193305	0,74817	2,668	22	4	5	4,2527	27,74921
46	0,210981	0,816583	2,63	60	10	5	12,659	40,40804
56	0,220416	0,853101	2,611	65	10	5	14,327	54,73506
69	0,237817	0,92045	2,578	72	13	5	17,123	71,85787
84	0,251329	0,972748	2,554	78	15	5	19,604	91,46153
104	0,259563	1,004617	2,54	96	20	5	24,918	116,3796
109	0,25837	1,000001	2,542	46	5	5	11,885	128,2646

Дослідження адсорбції α -оксіпропіонової кислоти в динамічних умовах за висоти шару цеоліту 7 см

t, хв	Кінцева концентрація C, кг/м ³	C/C ₀	pH	Об'єм фільтрату V, мл	інтервал часу, с	Висота колонки, см	маса	маса поглинута сумарна
0	0	0	2,425					
4	0,001974	0,007638	4,659	80	4	7	0,1579	0,157882
8	0,004378	0,016943	4,313	55	4	7	0,2408	0,398654
12	0,010525	0,040738	3,932	30	4	7	0,3158	0,714418
16	0,018978	0,073451	3,676	30	4	7	0,5693	1,283748
20	0,037432	0,144877	3,381	37	4	7	1,385	2,66873
24	0,071985	0,278612	3,097	57	4	7	4,1031	6,77188
28	0,106719	0,413048	2,926	30	4	7	3,2016	9,973456
32	0,12979	0,502343	2,841	51	4	7	6,6193	16,59277
36	0,157849	0,610943	2,756	52	4	7	8,2082	24,80093
40	0,175082	0,677642	2,711	30	4	7	5,2525	30,0534
44	0,181235	0,701456	2,696	58	4	7	10,512	40,56504
48	0,19286	0,746449	2,669	35	4	7	6,7501	47,31514
52	0,196446	0,760327	2,661	65	4	7	12,769	60,08411
56	0,201949	0,781629	2,649	96	4	7	19,387	79,47125
66	0,210981	0,816583	2,63	46	10	7	9,7051	89,17636
76	0,218898	0,847228	2,614	59	10	7	12,915	102,0914
86	0,22607	0,874985	2,6	40	10	7	9,0428	111,1342
96	0,234554	0,907821	2,584	60	10	7	14,073	125,2074
106	0,241125	0,933255	2,572	64	10	7	15,432	140,6394
116	0,241125	0,933255	2,572	57	10	7	13,744	154,3835
126	0,243356	0,941891	2,568	38	10	7	9,2475	163,6311
136	0,249599	0,966052	2,557	35	10	7	8,736	172,367
146	0,249599	0,966052	2,557	34	10	7	8,4864	180,8534
156	0,251908	0,974991	2,553	90	10	7	22,672	203,5251
166	0,255413	0,988554	2,547	30	10	7	7,6624	211,1875
176	0,256001	0,990833	2,546	25	10	7	6,4	217,5876
186	0,25837	1,000001	2,542	50	10	7	12,919	230,5061

Дослідження адсорбції α -оксіпропіонової кислоти в динамічних умовах за висоти шару цеоліту 20 см

t, хв	Кінцева концентрація C, кг/м ³	C/C ₀	pH	Об'єм фільтрату V, мл	інтервал часу, с	Висота колонки, см	маса	маса поглинута сумарна
0	0	0	2,425					
4	5,55E-06	2,15E-05	7,21	80	4	20	0,0004	0,000444
8	5,95E-06	2,3E-05	7,18	55	4	20	0,0003	0,000771
12	7,66E-06	2,96E-05	7,07	30	4	20	0,0002	0,001001
16	9,21E-06	3,56E-05	6,99	30	4	20	0,0003	0,001277
20	1,49E-05	5,78E-05	6,78	37	4	20	0,0006	0,00183
24	2,72E-05	0,000105	6,52	57	4	20	0,0015	0,003379
28	6,83E-05	0,000264	6,12	30	4	20	0,002	0,005427
32	0,000184	0,000711	5,69	51	4	20	0,0094	0,014799
36	0,000802	0,003105	5,05	52	4	20	0,0417	0,056509
40	0,003121	0,012078	4,46	30	4	20	0,0936	0,150128
44	0,010098	0,039084	3,95	58	4	20	0,5857	0,735822
48	0,029123	0,11272	3,49	35	4	20	1,0193	1,755142
52	0,06749	0,261216	3,125	65	4	20	4,3869	6,142023
56	0,10405	0,402717	2,937	96	4	20	9,9888	16,13083
66	0,145627	0,563638	2,791	46	10	20	6,6989	22,82968
76	0,173078	0,669885	2,716	59	10	20	10,212	33,0413
86	0,188037	0,727781	2,68	40	10	20	7,5215	40,56277
96	0,196899	0,76208	2,66	60	10	20	11,814	52,37668
106	0,210981	0,816583	2,63	64	10	20	13,503	65,87944
116	0,221433	0,857039	2,609	57	10	20	12,622	78,50112
126	0,231336	0,895366	2,59	38	10	20	8,7908	87,29188
136	0,235636	0,912012	2,582	35	10	20	8,2473	95,53915
146	0,238915	0,924699	2,576	34	10	20	8,1231	103,6622
156	0,242238	0,937563	2,57	90	10	20	21,801	125,4637
166	0,245608	0,950606	2,564	30	10	20	7,3682	132,8319
176	0,249025	0,96383	2,558	25	10	20	6,2256	139,0575
186	0,249025	0,96383	2,558	50	10	20	12,451	151,5088

«Затверджую»

Голова правління ПАТ
«Дубномолоко»
Волошин О.М. 
« 19 »  2016 р.

Акт
дослідно-промислового
випробування способу очищення стічних вод
молокозаводів цеолітовою породою Сокирницького родовища
Закарпатської області

Комісія у складі представників ПАТ «Дубномолоко» фахівець з технічної документації відділу головного інженера Примак М.М. та Національного університету «Львівська політехніка» д.т.н., проф. Гумницького Я.М., к.т.н., доц. Сабадаш В.В. і аспіранта Гивлюд А.М. в період з 15.08.2016 р. по 19.08.2016 р. провела випробування з визначення ефективності очищення стічних вод молокозаводу цеолітовою породою Сокирницького родовища Закарпатської області.

У якості знешкоджувана шкідливих речовин стічних вод молокозаводу використано сорбент, а саме цеолітову породу фракції 1-3 мм. Процес очищення стічної води здійснювали у динамічних умовах з використанням апарата з мішалкою. Перемішування здійснювали з частотою 500 об/хв. Співвідношення компонентів сорбент : вода - 1:10-15.

Результати випробувань підтверджують, що тривалість очищення стічних вод молокозаводу складає 2,0-2,4 год.

Висновок:

1. Розроблений в Національному університеті «Львівська політехніка» спосіб очищення стічних вод молокозаводів від забруднюючих компонентів може бути рекомендований для використання у промислових умовах.

2. Використання цього способу дозволить забезпечити задовільне знешкодження забруднюючих компонентів стічних вод молокозаводів з можливістю їх викиду у каналізаційну систему.

Розробники:

д.т.н., проф. каф. ЕЗП

 Гумницький Я.М.

к.т.н., доц. каф. ЕЗП

 Сабадаш В.В.

аспірант каф. ЕЗП

 Гивлюд А.М.

Представник

ПАТ «Дубномолоко»

фахівець з технічної документації відділу
головного інженер



Примак М.М.



02154

Додаток Ж

УКРАЇНА

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, тел. (380-32) 237-49-93, 258-27-58, факс: (380-32) 258-26-80
ел. пошта: coffice@lp.edu.ua, інтернет: www.lp.edu.ua

31.08.2016 № 67-01-1606

на № _____

До спеціалізованої вченої ради
К 35.052.22 Національного університету
«Львівська політехніка»

ДОВІДКА

про використання у навчальному процесі
Національного університету «Львівська політехніка»
результатів досліджень та розробок, одержаних
при виконанні дисертаційної роботи
Гивлюд Анни Миколаївни

Основні положення та результати дисертаційного дослідження Гивлюд Анни Миколаївни на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 - екологічна безпека, впроваджені у навчальний процес Національного університету «Львівська політехніка» та застосовуються при викладанні дисциплін «Інженерна екологія» та «Основи промислової екології» на кафедрі екології та збалансованого природокористування Національного університету «Львівська політехніка» для студентів спеціальності 0100 «Екологія та охорона навколишнього природного середовища». Зокрема, у навчальному процесі використовується у розділі адсорбційних процесів очищення стічних вод сорбційними методами (Інженерна екологія: Розділ 16. тема: «Сорбційні процеси за участі твердої фази»; Основи промислової екології: частина I Фізико-хімічні методи очищення стічних вод).

Проректор з науково-педагогічної роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»

Давидчак О.Р.