

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**

Гивлюд Анна Миколаївна



УДК 644.6:541.183

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

21.06.01 – Екологічна безпека

**АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук**

Львів – 2016.

Дисертація є рукопис.

Робота виконана у Національному університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник:

доктор технічних наук, професор
Гумницький Ярослав Михайлович,
Національний університет “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України, професор кафедри екології та збалансованого природокористування, м. Львів

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Гомеля Микола Дмитрович,
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України, завідувач кафедри екології та технології рослинних полімерів, м. Київ

доктор технічних наук, професор
Челядин Любомир Іванович,
Івано-Франківський Національний технічний університет нафти і газу Міністерства освіти і науки України, професор кафедри хімії, м. Івано-Франківськ

Захист дисертації відбудеться «30» листопада 2016 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 35.052.22 в Національному університеті “Львівська політехніка” за адресою: 79057, м. Львів, вул. Генерала Чупринки, 130, аудиторія 105.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вулиця Професорська, 1.

Автореферат надісланий «28» листопада 2016 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
к.т.н, доц.



Сабадаш В.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. 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 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 статичку сорбції 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 внутрішньо дифузійної 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 Eсо 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність проблеми, яка вирішується у дисертаційній роботі, сформульовано мету та завдання дослідження, охарактеризовано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, наведено відомості щодо апробації роботи.

Перший розділ присвячено аналізу вітчизняних та зарубіжних праць з проблем екологічної ситуації у переробній галузі сільськогосподарської продукції, визначено основні забруднювачі стічних вод харчової промисловості, а саме м'ясної, молочної та рибної, їхній негативний вплив на довкілля. Проаналізовано переваги та недоліки сучасних методів очищення стічних вод переробних підприємств,

З огляду на те, що забруднювачі стічних вод молочних комплексів згубно впливають на природні водойми, куди їх скидають, що призводить до різкого зниження розчиненого кисню у водоймах, зниження рН вод, зброджування і загнивання води, для забезпечення екологічної безпеки гідросфери перспективними є розроблення та впровадження технологій очищення стічних вод із застосуванням природних сорбційних матеріалів. У зв'язку з необхідністю розроблення науково-методологічних основ екологічно безпечних технологій очищення стічних вод сорбентами мінерально-сировинної бази України визначено мету роботи та основні завдання, які необхідно виконати для її досягнення.

Другий розділ присвячено характеристиці досліджуваних об'єктів та методам дослідження. Здійснено опис та характеристику досліджуваних об'єктів, а саме стічних вод молочних комплексів та застосованих адсорбентів, описано методи дослідження, які використовувались у ході виконання роботи.

Для того, щоб визначити склад стічних вод молочних комплексів, розглянуто систему виробництва молочної продукції і визначено, які стічні води утворюються і на яких стадіях виробництва. Описано негативний вплив компонентів стічної води на природні об'єкти, куди ці стічні води скидаються без належної обробки та очищення.

Основним сорбентом для знешкодження забруднень стічних вод вибрано природний цеоліт Сокирницького родовища, основною складовою якого є клиноптилоліт, характеристика якого подана в розділі 2. Методами рентгенофазового аналізу, ІЧ- спектроскопічного аналізу, електронно-мікроскопічного аналізу визначено його фізичні характеристики, пористість, морфологію поверхні.

Також використовувались методики визначення концентраційних параметрів системи «цеоліт-стічна вода» молокопереробних підприємств. Потенціометричне визначення водневого показника рН є найточнішим, широковживаним методом для з'ясування активної кислотності середовища, у тому числі й об'єктів довкілля. Використання цього методу є доцільним для визначення концентрації молочної кислоти в розчині через точність

результатів, оскільки визначення відбувалось через дисоціацію по іону H^+ . Перерахунок значення рН на концентрацію C [г/дм³] здійснювався згідно залежності:

$$C = 10^{pH} \quad (1)$$

Методика експериментального дослідження адсорбційної ємності цеоліту щодо молочної кислоти, фосфорних сполук та альбуміну здійснювалась в статичних умовах. Статична активність адсорбента a^* визначає рівноважні значення компонента, що поглинається з розчину, у твердій (адсорбційній) фазі та рідинному середовищі:

$$a^* = f(c), \quad (2)$$

де a – адсорбційна активність у твердій фазі [г речовини/г адсорбента]; c – концентрація речовини у рідинній фазі [г речовини/дм³ розчину].

Кінетика адсорбції молочної кислоти досліджувалась в апараті з мішалкою за різних чисел обертів. Динаміка процесу вивчалась в установці з нерухомим шаром адсорбенту різної висоти, через який проходив розчин молочної кислоти.

У роботі набули подальшого розвитку методики досліджень складових компонентів стічних вод молокопереробних комплексів з метою забезпечення екологічної безпеки гідросфери, які дають змогу оптимізувати експериментальні дослідження, оцінити похибку вимірювань. Наведено схеми експериментальних установок.

Третій розділ присвячено дослідженню статичної активності природного цеоліту щодо основних компонентів стічних вод молокопідприємств. Підтвердженням шкідливості забруднення молочною кислотою природних водойм є визначення рН розчину. На рис. 1 представлено рН молочної кислоти за її різних концентрацій (крива 1). Низькі значення показника рН свідчать про високу кислотність стічної води, що негативно впливає на об'єкти водного

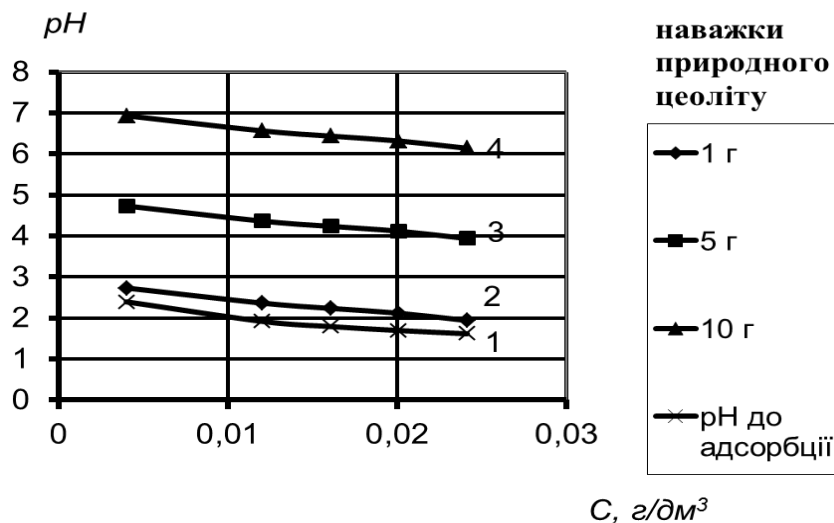


Рис. 1 Зміни рН розчину молочної кислоти у залежності від наважки природного цеоліту (1 – початкове значення рН, 2-4 – рН після сорбції природним цеолітом)

середовища. Сорбція кислоти різними навантажками цеоліту дозволяє підвищити водневий показник, що робить стічну воду нешкідливою для природного середовища (криві 2-4). Додавання 50 г природного цеоліту до 1 дм³ води з концентрацією кислоти 0,005-0,025 г/дм³ дозволяє одержати практично нейтральне середовище стічної води.

Досліджено статистичну активність природного цеоліту щодо основних компонентів стічних вод молокоприємств (α – оксіпропіонової кислоти, білка, фосфатних сполук). Математично статична активність визначається залежністю (2). Експериментально визначено ізотерми адсорбції для кожного з компонентів за температури 20±0,5 С.

Експериментальні дані щодо ізотерм сорбції молочної кислоти, як основного забруднювача стічних вод молочних комплексів, на активованому вугіллі та природному цеоліті Сокирницького родовища представлено на рис.2 з метою порівняння їх селективності. З рис. 2,а видно, що більшою адсорбційною активністю щодо іону гідрогену володіє активоване вугілля, яке має більшу спорідненість до органічних сполук. Цеоліт володіє меншою активністю, але його комерційна вартість є значно нижчою, що дозволяє рекомендувати його як адсорбент для очищення стічних вод молококомплексів. З рис. 2,б видно, що відбувається сорбція не лише протону гідрогену, але і вуглецевого радикалу. За низьких концентрацій кислоти у розчині його поглинання відбувається повільно.

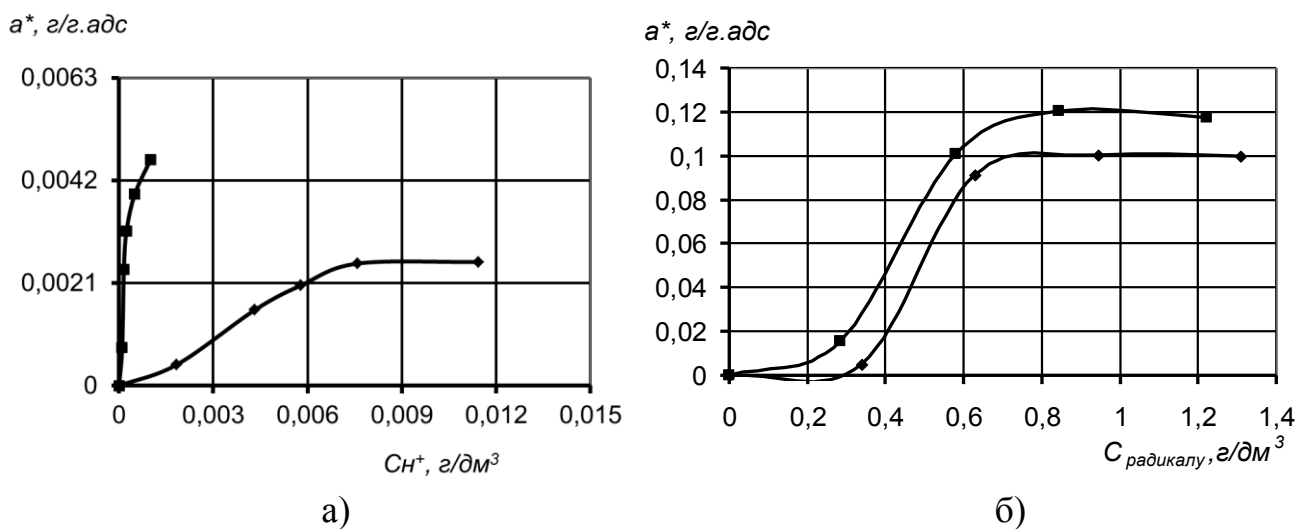


Рис. 2. Ізотерми адсорбції оксіпропіонової кислоти на клиноптилоліті Сокирницького родовища та активованому вугіллі а) адсорбція протону H^+ кислоти; б) адсорбція вуглецевого радикалу; ■ – вугілля; ◆ - цеоліт.

Ізотерму сорбції іонів гідрогену з розчину молочної кислоти описано з високим ступенем достовірності рівняннями Ленгмюра:

$$\begin{array}{ll}
 \text{для цеоліту:} & \text{для активованого вугілля:} \\
 a^* = 0,3015 \frac{18,055C}{1+18,055C} & a^* = 0,4493 \frac{64,326C}{1+64,326C} \quad (3)
 \end{array}$$

Природний цеоліт володіє негативним зарядом, місця в порах займають гідратовані іони Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , які можуть брати участь у іонно-обмінних

процесах. Щодо протону гідрогену, то його поглинання відбувається за механізмом іонного обміну. Для підтвердження іонообмінного процесу, проаналізовано розчин після сорбції на наявність у ньому іону Na^+ з цеолітового каркасу.

Кінетику визначення іонів Na^+ у розчині наведено у розділі 4. Наприклад, за концентрації іонів H^+ у розчині $C_{\text{H}^+} = 0,0022 \text{ г/дм}^3$ максимальне вивільнення іонів Na^+ , що перейшли у розчин, складає $0,008 \text{ г/дм}^3$. Дані дослідження підтверджують іонообмінний характер поглинання. Враховуючи, що поглинулася 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.

Досліджено статичні особливості поглинання фосфорних сполук, наявність яких підтверджується даними молокозаводів. Рівноважні значення визначались залежно від ступеня заміщення гідрогену у фосфорних сполуках калієм, що має місце у реальних стічних водах. Визначено ізотерми адсорбції та зміну рН середовища. Експериментально проведено дослідження сорбції сполук фосфорної кислоти у залежності від різного ступеня заміщення іону гідрогену. Дані, наведені на рис. 3,б, вказують на різну сорбційну здатність природного цеоліту щодо фосфатів різного ступеня заміщення гідрогену. Сорбція фосфорної кислоти відбувається найбільш активно, причому після концентрації P_2O_5 у розчині 180 мг/дм^3 спостерігається різке зростання активності, що імовірно свідчить про полімолекулярну сорбцію щодо іонів гідрогену. Найменшу адсорбційну здатність мають дво- і три заміщені фосфати (K_2HPO_4 та K_3PO_4), які не заміщають рухомих протиіонів цеоліту.

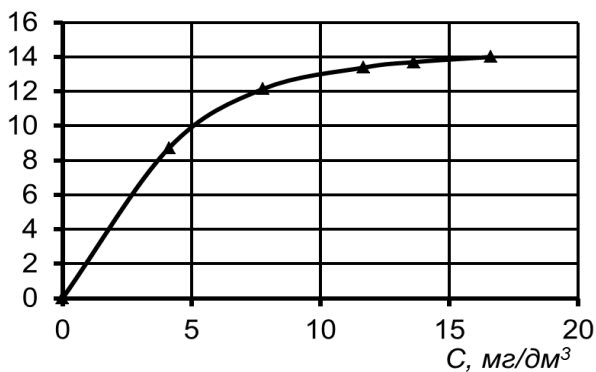
Дослідження зміни водневого показника рН під час сорбції фосфатів з різним ступенем заміщення дозволило встановити, що у випадку ортофосфорної кислоти H_3PO_4 та одно заміщеного іону гідрогену KH_2PO_4 значення рН після сорбції цеолітом зростає. Це свідчить про іонообмінну сорбцію протону гідрогену. Для дво- та тризаміщених фосфатів спостерігається деяке зменшення показника рН, що пояснюється сорбцією іонів PO_4^{3-} з розчину. Значення рН при цьому набуває величин > 7 .

Наведена на рис. 3,а ізотерма сорбції альбуміну (білка) свідчить про можливість його поглинання з розчину та очищення стічної води. Ізотерма сорбції описується рівнянням Ленгмюра, яке має вид:

$$a^*_B = 14,1 \cdot \frac{0,2 \cdot C_B}{1 + 0,2 \cdot C_B} \quad (4)$$

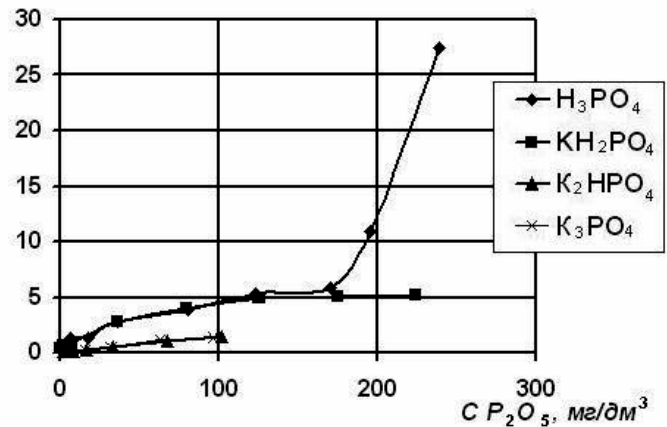
де a^*_B – статична активність цеоліту щодо альбуміну, мг/г-адс. ; C_B – концентрація альбуміну у розчині, кг/м^3 .

a^* альб,
мг/г. адс.



а)

a^* ,
мг/г. адс.



б)

Рис. 3. Ізотерми сорбції на природному цеоліті Сокирницького родовища: а) ізотерма адсорбції альбуміну на природному цеоліті; б) ізотерми сорбції фосфатів на природному цеоліті

У четвертому розділі досліджено кінетику сорбції основних компонентів забруднень стічних вод молокопереробних виробництв природним цеолітом. Кінетика процесу сорбції визначає зміну концентрації компонентів у розчині з часом та швидкість поглинання їх природним цеолітом. Можливими механізмами поглинання компонентів стічних вод цеолітом є іонний обмін, адсорбція, хімічна реакція з каркасом сорбента, заповнення пор цеоліту та знаходження у поровому просторі. Дослідження статички показали наявність іонного обміну, про що свідчить десорбція протиіону Na з цеоліту у розчин. Фізико-хімічні дослідження структури цеоліту до та після адсорбції методом ІЧ-спектроскопії дозволи виявити у цеоліті наявність вуглецевих радикалів, що свідчить про проникнення аніонного радикалу в об'єм пор цеоліту. Поглинання молочної кислоти відбувається іонним обміном та адсорбцією. Основними стадіями процесу поглинання є зовнішня та внутрішня дифузія. У випадку зовнішньої дифузії основну роль відіграє транспорт речовин рухомими потоками до поверхні зерна адсорбенту. Головну роль у зовнішньодифузійному процесі відіграє гідродинаміка, а основною характеристикою є коефіцієнт масовіддачі β .

За внутрішньої дифузійної області рух компонентів відбувається всередині пор сорбента молекулярною дифузією і характеристикою служить коефіцієнт внутрішньої дифузії, що визначається структурою сорбента, характеристикою поглинального компонента, температурою.

У роботі експериментально досліджено кінетику процесу сорбції оксіпропіонової кислоти природним цеолітом в апараті з механічним перемішуванням середовища, що здійснювалось лопатевою мішалкою. Частота обертів мішалки змінювалась в інтервалі 200-800 об/хв. Для проведення експериментів готувався модельний розчин α -ОПК з визначеною початковою

концентрацією у розчині та 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 результати наведено на рис. 4 у виді залежності зміни концентрації іонів гідрогену, що є еквівалентний концентрації оксіпропіонової кислоти, від часу проведення процесу за різних чисел обертів мішалки.

Наявність шести одержаних кривих зміни концентрації свідчить про однотипність процесів сорбції у залежності від числа обертів та часу проведення процесу. На початкових стадіях сорбції (0-500 с) спостерігається швидке зменшення концентрації іонів гідрогену та залежність від частоти обертів, що відповідає зовнішньодифузійній області. Після 2500 с спостерігається повільне зниження концентрації іонів Н⁺, а концентраційні криві є паралельними. Ця стадія відповідає внутрішньодифузійній області.

В інтервалі 55 - 2500 с вважаємо, що процес знаходиться у перехідній області, коли швидкість транспорту компонента до поверхні зерна адсорбента стає співрозмірною з його швидкістю всередині порового простору.

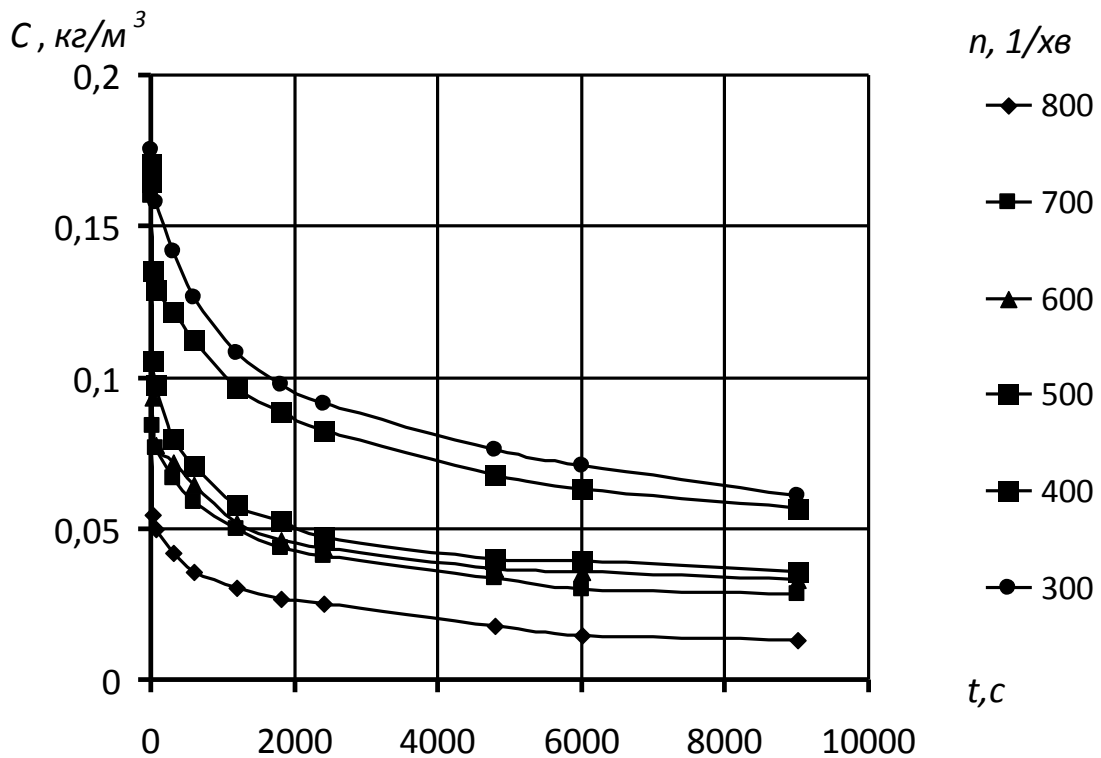


Рис. 4. Залежність зміни концентрації гідрогену під час сорбції з часом і за різних чисел обертів

Для зовнішньодифузійних процесів, кінетичне рівняння, яке визначає швидкість протікання сорбційних процесів, визначається рівнянням масовіддачі:

$$\Delta M = \beta \cdot F(C_0 - C_n) \Delta \tau \quad (5)$$

де ΔM - маса заадсорбованої речовини на поверхні зерна, кг ; β - коефіцієнт масовіддачі, 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 поверхні частинок цеоліту, $м^2$; $\Delta\tau$ - час, $с$.

Експериментальні дані залежності коефіцієнта масовіддачі β від числа обертів n наведено у таблиці 1. У дисертаційній роботі експериментальні значення коефіцієнта масовіддачі порівняно з розрахунковими на основі теорії локальної ізотропної турбулентності та показано їх задовільне співпадання.

Результати експериментального дослідження кінетики у зовнішньодифузійній області графічно представлені у вигляді узагальнених змінних: залежності числа Шервуда від числа Рейнольдса для механічного перемішування $Sh=f(Re_M)$ (рис. 5).

Таблиця 1
Залежність коефіцієнта масовіддачі β від числа обертів n

$n, \text{об/хв}$	300	400	500	600	700	800
$\beta_{\text{експ}} \cdot 10^3, \text{м/с}$	0,0249	0,08	0,151	0,2265	0,2265	0,4395

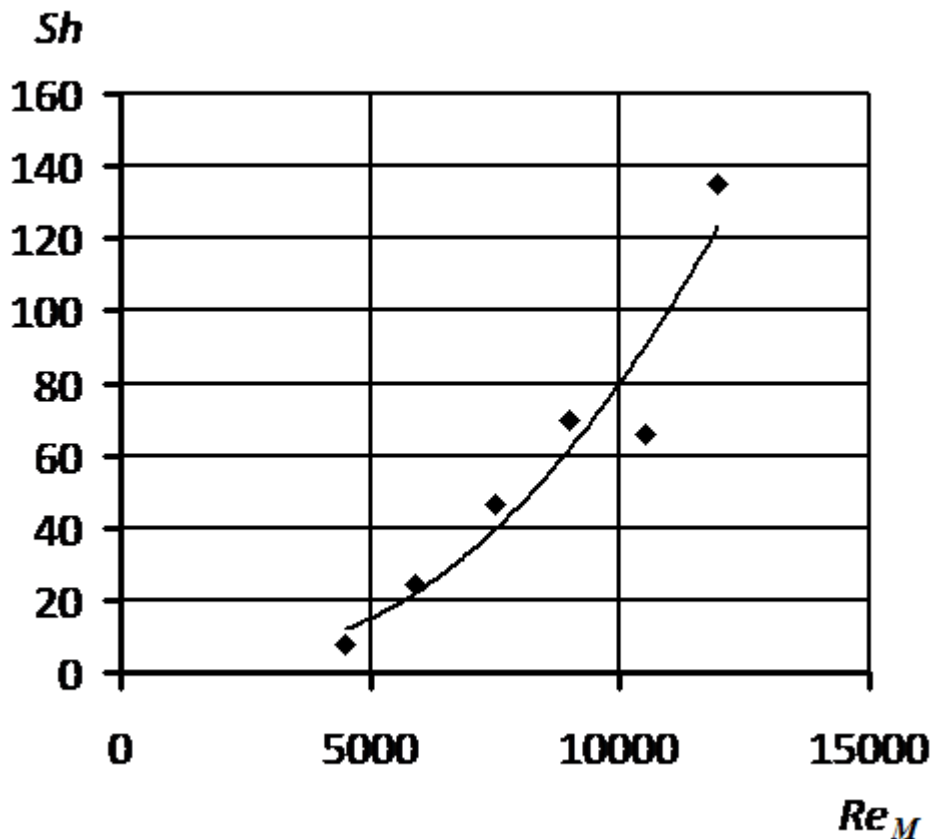


Рис. 5. Залежність числа Шервуда від числа Рейнольдса

Дана залежність представлена поліноміальним виразом у границях $4000 < Re_M < 13000$:

$$Sh = 1 \cdot 10^{-6} \cdot Re_m^2 - 0,006 \cdot Re_m + 13,382, \quad (6)$$

де $Sh = \frac{\beta \cdot d_r}{D}$ - число Шервуда; $Re_m = \frac{\rho n d^2}{\mu}$ - число Рейнольдса; d_r - діаметр частинок сорбента, m ; D - коефіцієнт дифузії кислоти у розчині, m^2/c ; d - діаметр мішалки, m ; μ - в'язкість рідини, $Pa \cdot c$; ρ - густина рідини, kg/m^3 .

Внутрішньодифузійний механізм здійснюється масопровідністю і описується системою диференціальних рівнянь молекулярної дифузії з початковими та граничними умовами першого роду. Наведено рішення цієї системи. Використання експериментальних даних дозволило встановити коефіцієнти внутрішньої дифузії для α -оксіпропіонової кислоти та білка (альбуміну). Приймаючи форму зерен адсорбенту кулястою, диференціальне рівняння молекулярної дифузії має вигляд:

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = D^* \cdot \left(\frac{\partial^2 C_a}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C_a}{\partial r} \right), \quad (7)$$

де C_a - біжуча об'ємна концентрація іонів молочної кислоти всередині зерна цеоліту, kg/m^3 ; r - біжучий радіус зерна, m ; t - час, c ; D^* - коефіцієнт внутрішньої дифузії, m^2/c . Середня концентрація по зерну цеоліту буде:

$$\overline{C_a} = \frac{3}{R} \int_0^R r^2 \cdot C_a \cdot d \cdot r, \quad (8)$$

де R - радіус зерна цеоліту, m .

Зв'язок між концентрацією α -оксіпропіонової кислоти у розчині та усередненою $\overline{C_a}$ концентрацією визначається з рівняння матеріального балансу:

$$V \cdot (C_0 - C_1) = m \cdot \rho_s \cdot \overline{C_a}, \quad (9)$$

де C_0 - початкова концентрація розчину, kg/m^3 ; C_1 - концентрація в момент часу t , kg/m^3 ; m - маса цеоліту, kg ; ρ_s - густина цеоліту, kg/m^3 ; V - об'єм розчину, m^3 .

Розв'язком рівняння (7) з умовами (8) і (9) є наступна залежність, яка дозволяє визначити зміну концентрації компонента у розчині:

$$\frac{C_1}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \alpha} \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-\mu_n^2 \cdot Fo) \right], \quad (10)$$

де $Fo = \frac{D^* \cdot t}{R^2}$ - число Фур'є; μ_n - корені характеристичного рівняння; $\alpha = \frac{V \cdot C_0}{m \cdot \overline{C_a}}$

- відношення масових потоків компонента у рідинній та твердій фазах.

A_n - коефіцієнт, що визначається залежністю:

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

За великих значень кореня μ_n та часу сорбції значення експоненти прямує до нуля, тому можна обмежитись першим коренем характеристичного рівняння μ_1 (область регулярного режиму).

У напівлогарифмічній системі координат перший член рівняння (10):

$$\ln \left(\left(\frac{C_1}{C_{10}} + \frac{\alpha}{1+\alpha} \right) / \frac{\alpha}{1+\alpha} \right) = f(t) \text{ дає лінійну залежність.}$$

На рис. 6 наведено дані, що стосуються поглинання молочної кислоти на цеоліті за числа обертів 600 об./хв для ділянки, що відповідає внутрішньодифузійному режиму.

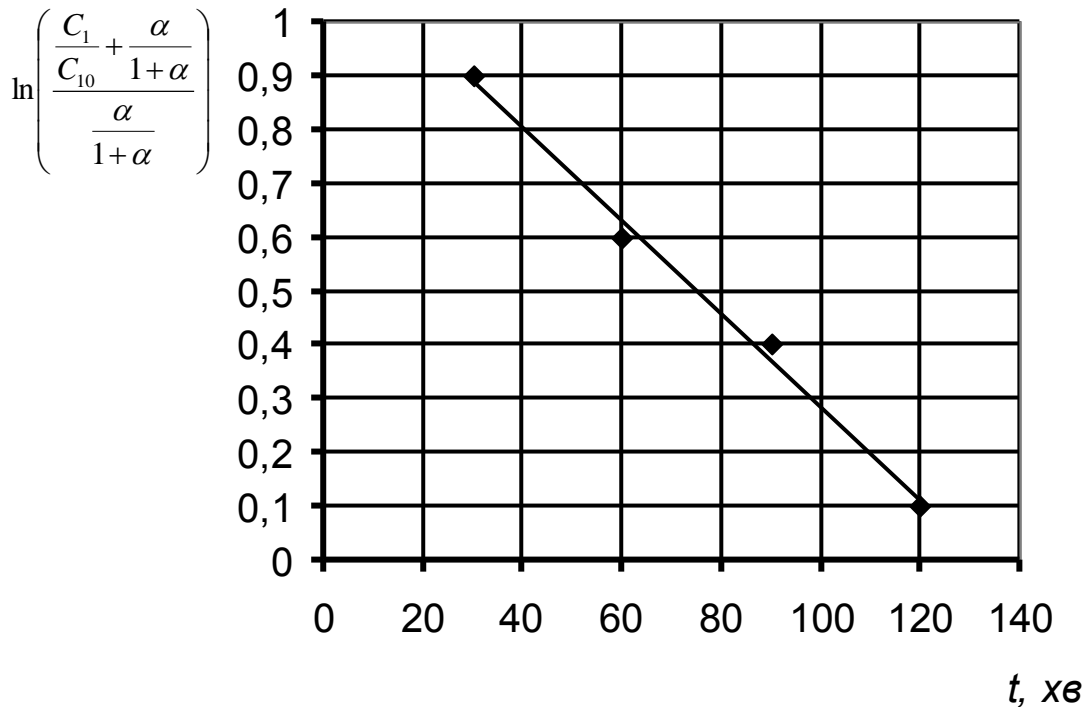


Рис. 6 Залежність $\ln \left(\left(\frac{C_1}{C_{10}} + \frac{\alpha}{1+\alpha} \right) / \frac{\alpha}{1+\alpha} \right)$ від часу t поглинання

молочної кислоти природним цеолітом у внутрішньодифузійній області

Тангенс кута нахилу γ прямої для області регулярного режиму представляє величину:

$$\operatorname{tg} \gamma = \mu^2 \cdot \frac{D^*}{R^2} \quad (11)$$

За значенням кута нахилу γ розраховуємо коефіцієнт внутрішньої дифузії α -оксіпропіонової кислоти D^* , $\text{м}^2/\text{с}$. Його значення визначені для дифузії іонів гідрогену має величину $D^* = 2,62 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

Під час сорбції молочної кислоти на цеоліті спостерігалось зниження кислотності розчинів. 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.7.

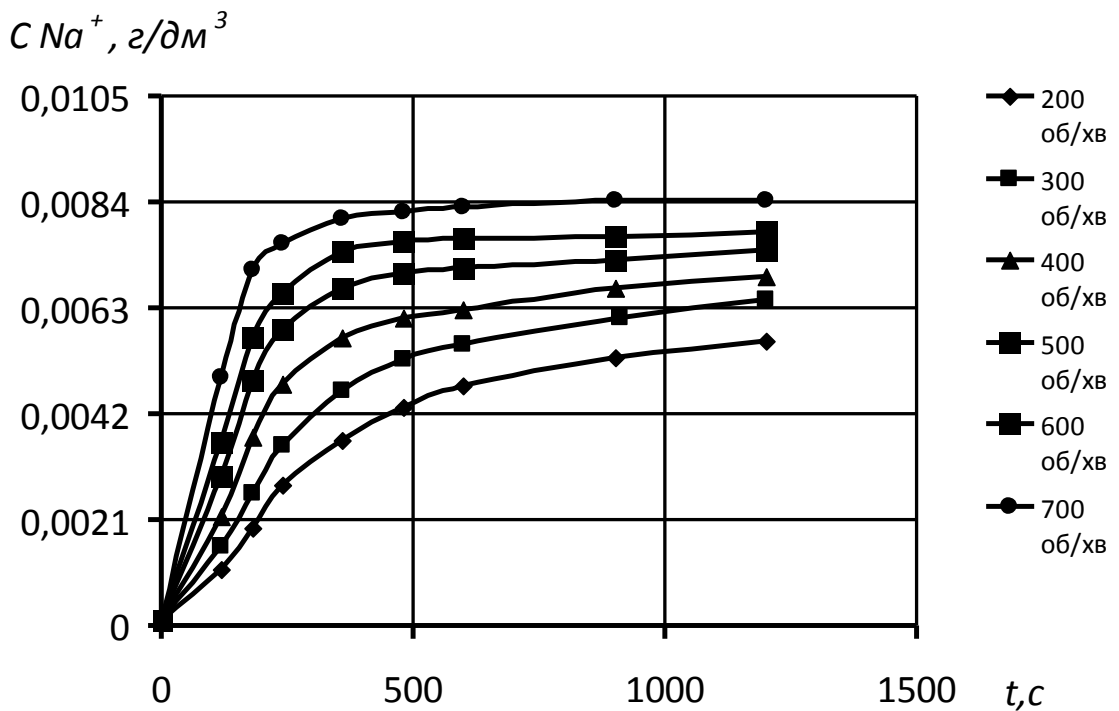


Рис. 7 Кінетика вивільнення натрію з цеолітового каркасу під час адсорбції α -оксіпропіонової кислоти в апараті з мішалкою у залежності від числа обертів мішалки

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.

Аналогічні кінетичні залежності одержано для випадку поглинання альбуміну (білка) природним цеолітом (рис. 8).

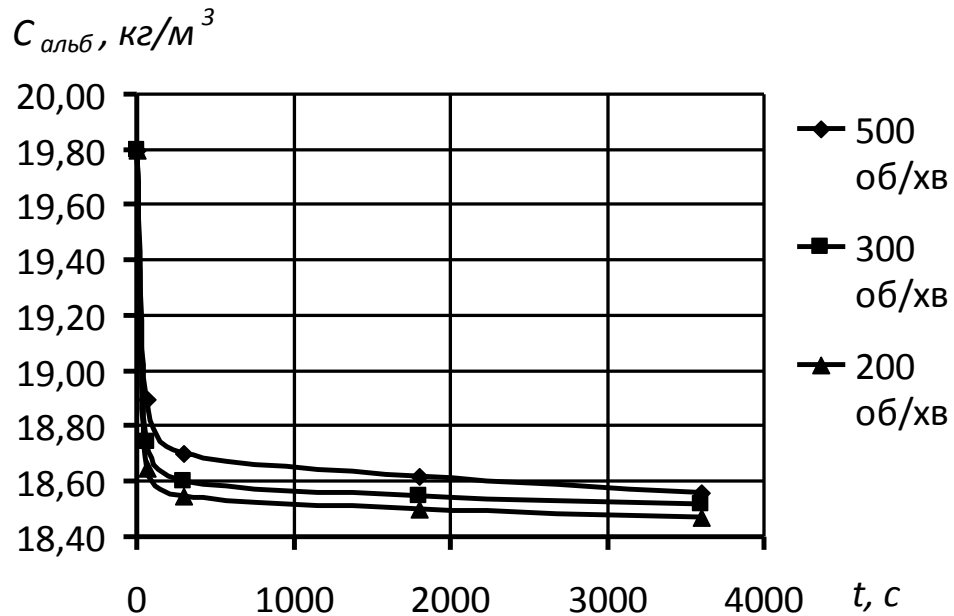


Рис. 8. Кінетика сорбції альбуміну природним цеолітом

Виділяється короткотривала область зовнішньої дифузії на початку процесу ($t < 100$ с), де кінетика процесу визначається механізмом масовіддачі до зовнішньої поверхні цеоліту. В основному процес відбувається за внутрішньодифузійним механізмом ($t > 100$ с), для якого визначено коефіцієнт внутрішньої дифузії. Його значення за різних чисел обертів механічного перемішування дорівнюють: $D_{\text{еф}200} = 3,95 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $D_{\text{еф}300} = 5,36 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $D_{\text{еф}500} = 6,55 \cdot 10^{-9}$ м²/с. Різні коефіцієнти внутрішньої дифузії білка пояснюються зміною його просторової структури під час перемішування розчину. Структура білка із спіральної перетворюється у лінійну, що забезпечує його входження у порову структуру цеоліту.

У п'ятому розділі досліджено динаміку процесу сорбції α – оксіпропіонової кислоти природним цеолітом. Експериментально досліджено динаміку адсорбції у нерухомому шарі природного цеоліту за різних висот та одержано вихідні криві, які характеризують нестационарний процес у шарі (рис.9). Вихідні концентрації подано із використанням безрозмірних концентрацій C/C_0 як функції часу для різних висот шару.

Математичний опис процесів сорбції у нерухомому шарі сорбента оснований на системі диференціальних рівнянь кінетики та матеріального балансу. Точне аналітичне рішення задачі сорбції у шарі можливе лише для спрощених моделей. У дисертаційній роботі використано одну із моделей для «короткого» шару сорбента, який не створює захисного шару і на виході з нього з початкового моменту часу концентрація не дорівнює нулю. У наших дослідженнях цій умові відповідає висота шару $z = 2$ см.

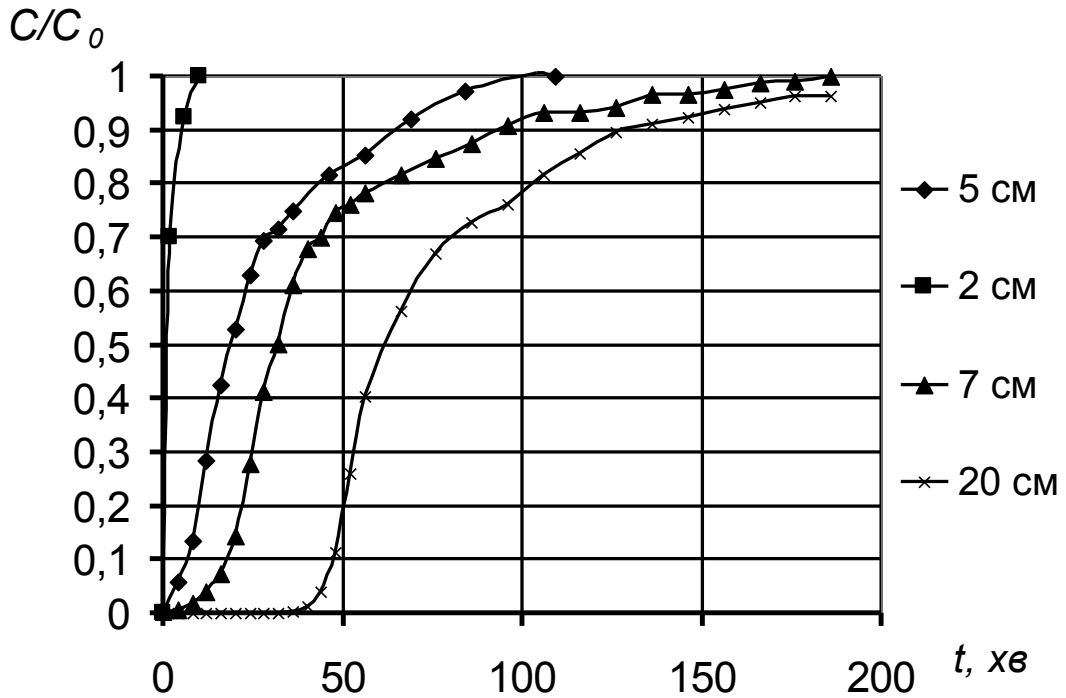


Рис. 9. Вихідні криві сорбції α -оксіпропіонової кислоти в залежності від нерухомої висоти шару сорбенту

Експериментальні результати для такого шару можна апроксимувати експоненціальною функцією :

$$\frac{C}{C_0} = 1 - a \cdot e^{-\lambda Fo} \quad (12)$$

де a, λ - коефіцієнти; $Fo = \frac{D^* t}{R^2}$ - критерій Фур'є ; D^* - коефіцієнт внутрішньої дифузії, m^2/c ; R - радіус зерна адсорбенту, m ; t - час, c .

Представлення залежності (12) у виді:

$$\ln\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) = \ln a - \lambda \cdot Fo \quad (13)$$

дозволило графічно інтерпретувати експериментальні результати прямолінійною залежністю та визначити коефіцієнти a і λ . Рівняння динаміки сорбції (12) має вид:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 1,0 \cdot e^{-8600 Fo} \quad (14)$$

Перехід до інших довжин шару може бути виконаним за допомогою наближеного рішення:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \left[1 + \lambda \cdot Fo + \frac{(\lambda \cdot Fo)^2}{2!} + \dots\right] \quad (15)$$

Запропоновано технологічну схему очищення стічних вод молокопереробних підприємств від компонентів, які є основними забрудниками (рис. 10). На технологію очищення одержано позитивне рішення на видачу деклараційного патенту України.

Стічна вода поступає на решітку 1, де відбувається її очищення від грубодисперсних частинок розмірами до $1 \cdot 10^{-3}$ м. У пісковловлювачі вода очищається від дрібнодисперсних частинок розмірами $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$ м. Для забезпечення знезараження стічних вод та ефективного вилучення білкових сполук пропонується ввести в технологічну схему нановискочастотний модуль (НВЧ) 3, що дозволить додатково перевести білки в коагульований стан.

Наступним етапом передбачається коагуляція та флокуляція колоїдних частинок у флотаторі 4,4а з подальшим розділенням на фільтрі 5.

Освітлена стічна вода подається на адсорбційні апарати 7, заповнені природним цеолітом, що працюють перемінно.

В процесі роботи адсорбційної установки, що входить до технологічної схеми відбувається насичення активних центрів цеоліту, що призводить до проскоку забруднюючих речовин та переключення рідинного потоку на другий апарат.

Відпрацьований цеоліт може бути використаний у сільському господарстві як добриво та покращувач структури ґрунту.

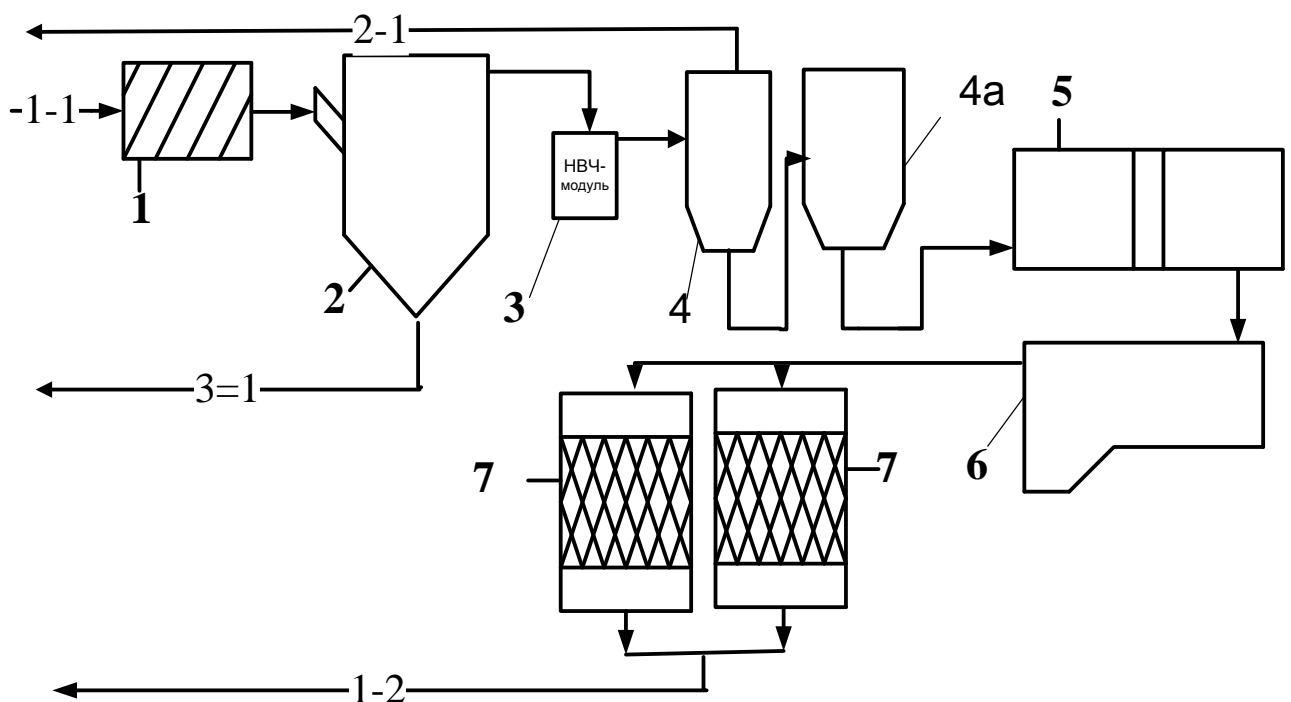


Рис. 10 Технологічна схема очищення стічної води молокопереробних комплексів сорбційним методом:

1 – решітка; 2 – пісковловлювач; 3 – НВЧ-модуль; 4,4а – флотатор; 5 – фільтр; 6 – резервуар фільтрованої води; 7 – адсорбери.

1-1 стічна вода; 1-2 – очищена вода; 2-1 – флотоконцентрат; 3-1 – осад

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 утилізації 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 (3).

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 дали змогу встановити дві області протікання процесу: зовнішньо- та внутрішньодифузійну. Для зовнішньодифузійної області показано зростання коефіцієнта масовіддачі зі збільшенням числа обертів перемішуючого пристрою, що підтверджує зовнішньодифузійний механізм на початковій стадії

сорбції. Результати дослідів узагальнено критеріальною залежністю (6). 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 $2,62 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

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

10. Запропоновано технологічну схему процесу очищення стічних вод молокопереробних підприємств, на яку одержано позитивне рішення на деклараційний патент України.

Список праць за темою дисертації

Статті у наукових фахових виданнях

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

Особистий внесок – визначено основні забруднювачі стічних вод і запропоновано альтернативний метод очищення.

2. Gumnycky Y.M. Adsorption of oxupropionic acid by Sokyrynske's deposit clinoptilolite / Y.M. Gumnycky, А.М. Gyvlyud // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Теорія і практика будівництва». – 2014. - №781. – С. 42-45.

Особистий внесок – обґрунтовано адсорбцію, як метод очищення стічних вод і вибрано основний адсорбент – природний цеоліт Сокирницького родовища.

3. 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.

Особистий внесок - проведено ряд дослідів для очищення стічних вод від основного забруднювача – молочної кислоти, визначено статистику адсорбції.

4. 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.

Особистий внесок – перевірено сорбційні властивості природного цеоліту щодо оксіпропіонової кислоти.

5. 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.

Особистий внесок – досліджено кінетику адсорбції альбуміну природним цеолітом з метою очищення стічних вод молокопереробних підприємств.

6. 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.

Особистий внесок – методами фізико-хімічного аналізу вивчено основні характеристики сорбента та їх вплив на сорбційні властивості.

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

Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів експериментів сорбції фосфат іонів. (SCOPUS)

8. 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. (РИНЦ)

Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень та визначення ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії.

9. 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.

Особистий внесок – експериментально досліджено динаміку сорбції та іонообмінного поглинання α -оксіпропіонової кислоти цеолітом у апараті колонного типу.

10. Позитивне рішення на видачу деклараційного патенту України. Спосіб очищення стічних вод молокопереробних підприємств / Гивлюд А.М., Сабадаш В.В., Гумницький Я.М.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № u 2016 04089; заявл. 14.04.2016.

Особистий внесок – проведення довготривалих експериментальних досліджень процесу та підготовка патенту.

Тези доповідей

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

Особистий внесок – здійснено порівняльну характеристику вуглецевих та мінеральних сорбентів для очищення стічних вод молокопереробних підприємств.

12. Сабадаш В.В. 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.

Особистий внесок – проаналізовано експерименти на вуглецевих та мінеральних сорбентах для очищення основних забруднювачів стічних вод молочних комплексів.

13. 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.
Особистий внесок – детально вивчено процеси сорбції у внутрішньодифузійній області сорбента.

14. 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.

Особистий внесок – проведення експериментальні дослідження сорбції альбуміну природним цеолітом.

АНОТАЦІЯ

Гивлюд А.М. Знешкодження забруднень стічних вод молокопереробних комплексів сорбційними методами. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – Екологічна безпека. – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2016.

Дисертаційна робота присвячена забезпеченню екологічної безпеки водних об'єктів шляхом знешкодження забруднень стічних вод молокопереробних комплексів сорбційними методами. Запропоновано як метод очищення стічних вод молокопереробних комплексів сорбційну технологію, основувану на використанні природного цеоліту Сокирницького родовища.

У дисертації досліджено стічні води молокопереробних комплексів, існуючі сучасні методи їх очищення і основне метод сорбції, як найбільш економічно та екологічно вигідний метод очищення стічних вод.

Методами фізико-хімічного аналізу досліджено структури природного цеоліту до та після адсорбції, каркасну будову, пористість та розмір пор, наявність у структурі цеоліту вуглецевих радикалів після адсорбції. Вперше досліджено статичну активність природного цеоліту щодо α -оксіпропіонової кислоти. 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. Для усіх випадків визначено величини водневого показника рН і показано, що під час сорбції його значення зростає. Дослідження кінетики сорбції α -оксіпропіонової кислоти та білка дозволили встановити дві області протікання процесу: зовнішньо- та внутрішньодифузійну. Експериментально досліджено динаміку процесу очищення стічної води нерухомим шаром природного цеоліту.

Запропоновано технологічну схему процесу очищення стічних вод молокопереробних підприємств.

Ключові слова: природний сорбент, α - оксіпропіонова кислота, альбумін, адсорбція, іонообмінний процес, статика, кінетика, ізотерми сорбції, динаміка.

АННОТАЦІЯ

Гивлюд А.М. Обезвреживания загрязнений сточных вод молокоперерабатывающих комплексов сорбционными методами. - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 21.06.01 - экологическая безопасность. - Национальный университет «Львівська політехніка» Министерства образования и науки Украины, Львов, 2016.

Диссертация посвящена обеспечению экологической безопасности водных объектов путем обезвреживания загрязнений сточных вод молокоперерабатывающих комплексов сорбционными методами. Предложено как метод очистки сточных вод молокоперерабатывающих комплексов сорбционную технологию, основанную на использовании природного цеолита Сокирницкого месторождения.

В диссертации исследованы сточные воды молокоперерабатывающих комплексов, существующие современные методы их очистки и основной метод сорбции, как наиболее экономически и экологически выгодный метод очистки сточных вод.

Сточные воды молочной промышленности относятся к высококонцентрированным по содержанию химическим и микробиологическим загрязнениям. Такие воды, сброшенные без надлежащей очистки в природные водоемы, могут привести к эвтрофикации. Это связано с взаимодействием органических компонентов с растворенным в воде кислородом.

Методами физико-химического анализа исследованы структуры природного цеолита до и после сорбции, каркасное строение, пористость и размер пор, наличие в структуре цеолита углеродных радикалов после сорбции. Впервые исследовано статическую активность природного цеолита относительно α - оксіпропіонової кислоти. Експериментально дослідовано статическую активность природного цеолита по белку (альбумину) и фосфорным соединениям. Впервые исследовано сорбцию фосфорных соединений с разной степенью замещения водорода и получено изотермы адсорбции.

Для всех случаев определены величины водородного показателя рН и показано, что при сорбции его значение возрастает. Рост рН раствора означает проведение нейтрализации кислых стоков молокоперерабатывающих предприятий при их сорбции цеолитом, то есть к улучшению водной среды, подлежащей сброса в водные бассейны.

Исследование кинетики сорбции α - оксіпропіонової кислоти и белка позволило установить две области протекания процесса: внешне- и внутренне диффузионную. Внешнедиффузный механизм поглощения характеризуется определенными в работе коэффициентами массоотдачи, которые зависят от интенсивности перемешивания. Экспериментальные значения сравнивались

с расчетными на основе теории локальной изотропной турбулентности и показано их удовлетворительное совпадение. Внутреннедиффузный механизм характеризуется системой дифференциальных уравнений молекулярной диффузии с начальными и граничными условиями. Приведены решения этой системы. Использование экспериментальных данных позволило установить коэффициенты внутренней диффузии для оксипропионовой кислоты и белка (альбумина). Экспериментально исследована динамика адсорбции в неподвижном слое природного цеолита при различных высотах и получены выходные кривые, характеризующие нестационарный процесс в слое. Приведены приближенные математические модели в слое и установлено математическую зависимость для определения исходных концентраций в коротком слое адсорбента.

Предложена технологическая схема процесса очистки сточных вод молокоперерабатывающих предприятий.

Ключевые слова: природный сорбент, α - оксипропионовая кислота, альбумин, адсорбция, ионообменный процесс, статика, кинетика, изотермы сорбции, динамика.

ABSTRACT

Huvlyud A.M. . The extermination of pollutants of wastewater dairy industries by sorption methods. - The manuscript.

The thesis for the degree of candidate of technical sciences, specialty 21.06.01 - Ecological safety. - National University "Lviv Polytechnic" Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2016.

The thesis is dedicated to providing environmental safety of groundwater contamination by wastewater treatment of dairy industries by sorption methods. Sorption technology is proposed as a method of wastewater treatment of dairy industries, based on the use of Sokyrnytsky's deposits of natural zeolite.

The dissertation's researches are based on dairy wastewater systems, existing modern methods of treatment and basic methods of sorption as the most economically and environmentally beneficial method of wastewater treatment.

Methods of physical and chemical analysis of the structure of natural zeolite before and after adsorption, frame structure, porosity and pore size, the presence in the structure of the zeolite carbon radicals after adsorption were investigated. At first time the static activity on natural zeolite of α - oxypropionic acid was studied. The static activity on natural zeolite of protein (albumin) and phosphate compounds was experimentally investigated. At first time the sorption of phosphorus compounds with different degree of substitution and hydrogen adsorption isotherms was obtained. For all cases pH value was defined and was shown that during sorption the value increases. The research sorption of kinetics α - oxypropionic acid and protein revealed two areas of process: external and internal diffusion. Experimentally the dynamics of the process of wastewater treatment fixed bed of natural zeolite was studied.

A technological scheme of wastewater treatment of dairy industries was offered.

Keywords: natural sorbent α - oxypropionic acid, albumin, adsorption, ion exchange process, kinetics, statics, sorption isotherm dynamics.