

**РІДИННО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД
ВИРОБНИЦТВА ХАРЧОВИХ ОЛІЙ**

Зростання потужностей підприємств виробництва харчової олії на сьогоднішньому етапі розвитку харчової промисловості призводить до утворення величезних обсягів відпрацьованих вод виробничого процесу. За оцінкою впливу на гідросферу це створює значну екологічну проблему, оскільки спричиняє забруднення поверхневих вод органічними сполуками. Внаслідок проведених досліджень з'ясована можливість очищення стічних вод олійних виробництв рідинно-екстракційним методом. Встановлено суміш органічних розчинників (екстрагент) для селективного вилучення основних забруднювачів стічної води. З'ясовано, що основними забруднювачами є фосфоліпіди, високомолекулярні жирні кислоти, багатоосновні спирти та ін. Отримано лінію рівноваги та робочу лінію процесу рідинно-екстракційного очищення стічної води. Встановлено кількість ступенів переносу для досягнення заданого ступеня очищення в разі використання досліджуваних видів екстрагентів. Оцінено вплив молекулярної маси спиртів на селективність екстрагенту. Охарактеризовано закономірності масопереносу основних забруднювачів із однієї рідкої фази в іншу. Підібрано обладнання для проектування технологічної схеми очищення стічних вод виробництва харчових олій рідинною екстракцією.

Ключові слова: екстрагент; рафінат; екстракт; селективність; робоча лінія; лінія рівноваги.

Вступ. Україна – одна з п'яти основних країн-виробників соняшника. Тому на сьогодні є дуже актуальним питання перероблення соняшника у промислових умовах та знешкодження відходів олійного виробництва.

Зростання потужностей підприємств виробництва харчової олії на сучасному етапі розвитку харчової промисловості призводять до утворення величезних обсягів відпрацьованих вод, які формують стічні води виробничого процесу. Основними забруднювальними компонентами цих стічних вод є нейтральні жири, фосфоліпіди, органічні кислоти та інші речовини органічного походження, які функціональні очисні споруди не спроможні очистити до рівня санітарних вимог. Це створює значну екологічну проблему, оскільки спричиняє забруднення поверхневих вод органічними речовинами (Dereyko et al., 2009; Saknevych, Malovanyu & Dyachok, 2009).

Проблема утилізації стоків – одна з найважливіших, що постає перед підприємствами харчової промисловості. В Україні підприємства харчової промисловості зосереджені переважно у 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 запобігання забрудненню водойм. Тому пошук шляхів очищення промислових стічних вод є актуальним завданням (Rashevskaya, 1998).

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Стічна вода підприємств виробництва рослинних олій є мікрогетерогенною системою, яку можна кваліфікувати як емульсію, в якій дисперсна фаза і дисперсне середовище перебувають у рідкому стані. Скид таких стічних вод без попереднього очищення у відкриті водойми є неможливим. Руйнування емульсій можливе за умови усунення поверхнево активних речовин (ПАР) типу фосфоліпідів, які окисляються перекисом водню в кислому середовищі. У складі молекули фосфоліпідів у кислому середовищі нітроген міститься в амонійній формі NH_4^+ . Окислення амонійного катіону в кислому

середовищі призводить до утворення нітритів та нітратів, з подальшим руйнуванням молекули фосфоліпиду загалом. Усунення із середовища основної маси ПАР спричиняє руйнування емульсій, утворення двох шарів (водного та жирового) з подальшим механічним їх розділенням. Нейтралізацію розчину стічної води до нейтрального значення проводять карбонатом кальцію. При цьому вуглекислий газ, що виділяється, сприяє розшаруванню водного шару від жирового. А сульфат, фосфат та інші іони усуваються у вигляді нерозчинних сполук із водної фази шляхом випадання в осад (Dereyko et al., 2009; Rashevskaya, 1998; Diachok, Huhlych & Marakhovska, 2016; Saknevych, Malovanyu & Dyachok, 2009; Holodovska, Marakhovska & Diachok, 2016). Аналізуючи ці літературні дані, можна зробити висновок, що вже досягнуто певного результату в очищенні таких стічних вод. Проте умовно освітлена вода потребує істотнішого доочищення, яким, на нашу думку, є рідинна екстракція.

Мета дослідження полягає у розробленні рідинно-екстракційного методу очищення стічних вод виробництва харчових олій.

Матеріали та методика дослідження. Процес рідинної екстракції із багатокомпонентної системами протікає за безпосереднього контакту двох рідких фаз. Методика проведення експериментального дослідження полягає у такому: 50 см^3 стічної води та 50 см^3 екстрагенту (40 см^3 етилацетату (бутилацетату) і 10 см^3 відповідного спирту) перемішували у змішувачі упродовж 30 хв, після чого у відстійнику розділяли на два шари: екстракт і рафінат. Концентрацію забруднювача у стічній воді визначали методом фотоколориметричного аналізу (Fedushchak et al., 2012). В основі методу лежить закон поглинання світла речовино-забруднювачем у видимій області спектра за довжини хвилі 490 нм. Для цього будували калібрувальний графік з наперед відомими значеннями концентрацій речовини умовного забруднювача, за яким визначали значення концентрацій фактичних забруднювачів у водному шарі та

Цитування за ДСТУ: Дячок В. В. Рідинно-екстракційне очищення стічних вод виробництва харчових олій / В. В. Дячок, А. О. Мараховська, С. Б. Мараховська // Науковий вісник НЛТУ України. – 2017. – Вип. 27(3). – С. 89–91

Citation APA: Dyachok, V. V., Marakhovska, A. O., & Marakhovska, S. B. (2017). Liquid Extraction Cleaning of Wastewater of Edible Oil Production. *Scientific Bulletin of UNFU*, 27(3), 89–91. Retrieved from: <http://nv.nltu.edu.ua/index.php/journal/article/view/354>

екстрагенті після проведення рідинної екстракції.

Результати дослідження. Для досягнення максимального ступеня очищення стічної води важливо правильно підібрати екстрагент. Екстрагент має володіти вибірковою розчинністю відносно забруднювачів. Екстрагувальні властивості можуть бути посилені шляхом змішування різних екстрагентів, що утворюють у суміші комплекси. Серед можливих екстрагентів можна застосовувати бензол, толуол, петролейні ефіри, галогенпохідні аліфатичних вуглеводнів. Проте токсичність таких екстрагентів не дає змогу їх застосовувати. Найбільш перспективним з погляду токсичності є ефіри оцтової кислоти, зокрема етилацетат та бутилацетат. До того ж на основі експериментального дослідження встановлено, що істотного збільшення екстрагувальних властивостей етилацетату та бутилацетату можна досягти змішуванням їх із спиртами (метанол, етанол, пропанол, бутанол, ізобутанол). Так, ступінь екстрагування суміші етилацетат – спирт та бутилацетат – спирт під час екстрагування забруднювачів стічної води олійних виробництв істотно вищий, ніж у разі застосування чистих екстрагентів окремо.

Однією з умов застосування рідинної екстракції є розділення фаз після екстрагування. Важливо аби додавання спиртів, які добре розчинні у воді, для збільшення екстракційної здатності екстрагенту не призвело до розчинення фаз. Для таких цілей використовували трьохмірні діаграми досліджуваних розчинів з метою встановлення максимальної концентрації відповідного спирту в суміші (Zulkovskij, 1972; Chuchalin, 1972). За даними (Rajhardt, 1973), максимально допустима концентрація спиртів знаходиться в межах 20 %. Експериментально встановлено, що із збільшенням мольної маси спирту, який додавали до екстрагенту, ступінь екстрагування зростає.

На основі експериментального дослідження ступеня екстрагування забруднювальних речовин із стічної води побудовано графічні залежності молярної маси спирту від концентрації забруднювача в екстракті. Як видно з графіків, зі збільшенням молярної маси спирту збільшується концентрація забруднювача, який перейшов у екстрагент (рис. 1 і 2). Це зумовлено тим, що зі збільшенням молярної маси зменшується розчинність спиртів у воді і збільшується розчинність органічних забруднювачів стічної води, таких, як гліцериди, фосфатиди, нейтральні жири в екстрагенті.

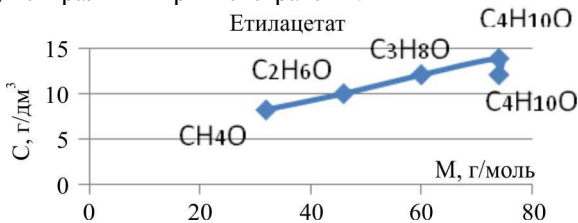


Рис. 1. Залежність молярної маси спиртів від концентрації забруднювача в екстрагенті (суміш з етилацетатом)

Аналізуючи дані, варто зауважити, що зі збільшенням молярної маси спирту збільшується концентрація забруднювачів, що переходять в екстрагент. Із переліку досліджуваних спиртів, як показує експеримент, найдоцільнішим є застосування бутанолу (див. рис. 1 та 2). Розподіл цільового компонента між рідкими фазами визначається умовами рівноваги. Якщо не брати до уваги взаємну розчинність фаз, то умови рівноваги визначаються за рівнянням прямої лінії: $y = k \cdot x$, де: y – кон-

центрація цільового компонента в екстракті; x – його концентрація у стічній воді; k – коефіцієнт розподілу.

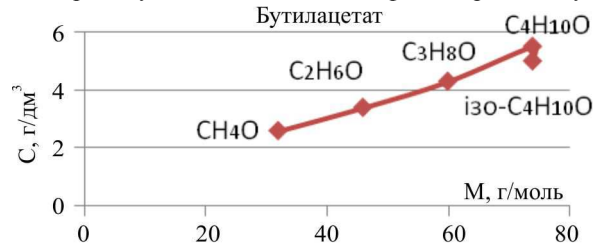


Рис. 2. Залежність молярної маси спиртів від концентрації забруднювача в екстрагенті (суміш з бутилацетатом)

Згідно із законом розподілу, за постійної температури коефіцієнт k є постійною величиною. Насправді ж він залежить від багатьох факторів: температури, тиску, природи речовин, концентрації тощо. Тому лінія рівноваги в координатах x - y в досліджуваних умовах приймає форму кривої, зображеної на рис. 3 та 4. У цьому разі, лінія рівноваги є вигнутою. Коефіцієнт розподілу не є постійною величиною (Zulkovskij, 1972).

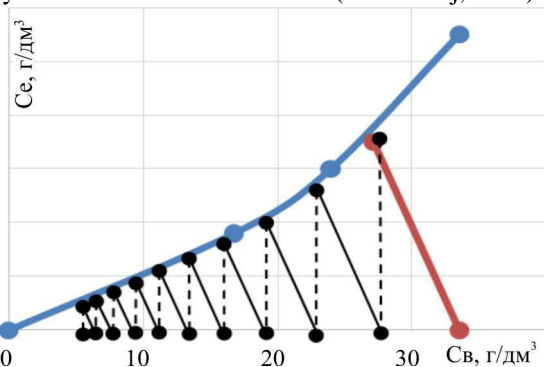


Рис. 3. Лінія рівноваги (1), робоча лінія (2) для етилацетату

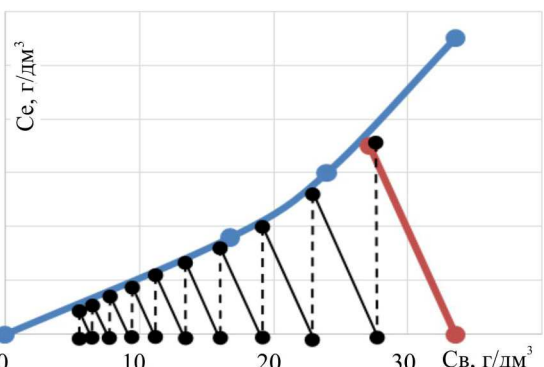


Рис. 4. Лінія рівноваги та робоча лінія для бутилацетату

Не менш важливим етапом вивчення рідинно-екстракційного методу очищення стічних вод є отримання робочої лінії процесу. Робоча лінія показує концентрацію забруднювача у стічній воді після досягнення рівноваги. На рис. 3 та 4 зображено лінію рівноваги та робочу лінію для етилацетату та бутилацетату відповідно, і ступені очищення в межах заданих початкових і кінцевих концентрацій для двох рідин. Для зменшення концентрації забруднювачів у стічній воді у 7 разів потрібно 5 ступеней переносу для випадку етилацетату (див. рис. 3) й удвічі більше – для випадку бутилацетату (див. рис. 4).

З множини конструкцій рідинно-екстракційних апаратів, які можна рекомендувати для очищення стічних вод олійних виробництв, найбільш раціональними є протитечійні колони з механічним перемішуванням:

вібраційні, роторно-дискові, пульсаційні. У нашому випадку, коли потрібен апарат, еквівалентний невеликому числу теоретичних ступенів масопереносу (див. рис. 3 та рис. 4), доцільно застосувати змішувально-відстійні екстрактори. Апарати цього типу дають змогу строго контролювати і цілеспрямовано корелювати концентрацію та склад екстракту на окремих ступенях масопереносу.

Висновки. Унаслідок експериментального дослідження вибрано екстрагенти – суміш етилацетату та бутилацетату із спиртами (метанол, етанол, пропанол, бутанол, ізобутанол). Встановлено максимальний вміст спирту, який забезпечує гетерогенну область в екстракційній системі. Визначено найоптимальнішу суміш екстрагенту для очищення стічних вод олійних виробництв – це суміш етилацетату чи бутилацетату із бутанолом. Отримано лінію рівноваги та робочу лінію і визначено кількість ступенів переносу. Найдоцільнішими для очищення стічних вод олійних виробництв є багатоступінчасті екстракційні установки.

Перелік використаних джерел

Chuchalin, L. K. (1972). *Khimija processov jekstrakcii*. Moscow: Nauka, 142 p. [in Russian].

Dereyko, K. et al. (2009). Food industry wastewater treatment. *Research and application of new technologies in wastewater treatment and municipal solid waste disposal in Ukraine, Sweden and Poland* (pp. 123–129). Stockholm Sweden 23–25 September.

Diachok, V. V., Huhlych, S. I., & Marakhovska, A. O. (2016). Ochyshchennia stichnykh vod vyrobnytstva kharchovykh olii. *Visnyk Vinnytskoho politekhnichnoho instytutu*, 1, 23–26. [in Ukrainian].

Fedushchak, N. K., Bidnychenko, Yu. I., Kramarenko, S. Yu., Kalibabchuk, V. O. et al. (2012). *Analitichna khimii*. Vinnytsia: Nova knyha, 640 p. [in Ukrainian].

Holodovska, O. Ya., Marakhovska, A. O., & Diachok, V. V. (2016). *Patent na korysnu model № 111389*, Ukraina MPK C02F 1/72 (2006.01), C02F 1/00 Sposib ochyshchennia stichnykh vod vyrobnytstva kharchovykh olii, opubl. 10.11.2016. – Biul. № 21. [in Ukrainian].

Rajhardt, Kh. (1973). *Rastvoriteli v organicheskoy himii*. Leningrad: Khimija, 150 p. [in Russian].

Rashevskaya, T. (1998). *Pererobka orhanichnykh vidkhodiv. Kharchova i pererobna promyslovist*, 5, 20–24. Kyiv: Nauka. [in Ukrainian].

Saknevych, Y., Malovanyy, M., & Dyachok, V. (2009). Studying of optimal parameters of exploiting ultrafiltrating systems during waste water treatment. *Research and application of new technologies in wastewater treatment and municipal solid waste disposal in Ukraine*, 14 (pp. 17–24). Sweden and Poland. Stockholm.

Zulkovskij, Z. (1972). *Zhidkostnaja jekstrakcija v himicheskoy promyshlennosti: per. s polsk*. Leningrad: Goshimizdat, 479 p. [in Russian].

V. V. Дячок, А. О. Мараховская, С. Б. Мараховская

ЖИДКОСТНО-ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ПИЩЕВЫХ МАСЕЛ

Увеличение мощностей предприятий по производству пищевых растительных масел на современном этапе развития пищевой промышленности приводит к образованию больших объемов отработанных вод производственного процесса. По оценке влияния на гидросферу это создает значительную экологическую проблему, поскольку вызывает загрязнение поверхностных вод органическими соединениями. В результате проведенных исследований установлена возможность очистки сточных вод производства растительных масел жидкостно-экстракционным методом. Определена смесь органических растворителей (экстрагент) для селективного извлечения основных загрязнителей сточной воды. Выяснено, что основными загрязнителями являются фосфолипиды, высокомолекулярные жирные кислоты, многоатомные спирты и др. Получены линия равновесия и рабочая линия процесса жидкостно-экстракционной очистки сточной воды. Установлено количество ступеней переноса для достижения заданной степени очистки при использовании исследуемых видов экстрагентов. Дана оценка влияния молекулярной массы спиртов на селективность экстрагента. Охарактеризована закономерность массопереноса основных загрязнителей из одной жидкой фазы в другую. Подобрано оборудование для проектирования технологической схемы очистки сточных вод производства пищевых растительных масел жидкостной экстракцией.

Ключевые слова: экстрагент; рафинат; экстракт; селективность; рабочая линия; линия равновесия.

V. V. Dyachok, A. O. Marakhovska, S. B. Marakhovska

LIQUID EXTRACTION CLEANING OF WASTEWATER OF EDIBLE OIL PRODUCTION

Ensuring of ecological plants safety where food products are produced as well as elimination of wastes influence upon the environment is our subject problem. Moreover it creates a significant environmental problem, as is the pollution of surface waters by organic substances. So that is why finding ways of industrial wastewater treatment is an urgent task. Our previous goal was the emulsions destruction, which are the main wastewater polluter component. Now our task is to continue further illuminated water purification method using liquid extraction. The methodology of experimental research is as follows: 50 ml of wastewater and 50 ml extractant (40 ml ethyl acetate (butyl acetate) and 10 ml of the appropriate alcohol) is mixed in the mixer for 30 minutes, then in the sump separated into two layers, extract and raffinate. The concentration of the contaminant in wastewater is determined by photocolometry analysis. To achieve the maximum degree of wastewater treatment we have chosen extractant, which has selective solubility with respect to pollutants. The authors have learnt that the increase in molar mass of alcohol leads to increasing the concentration of pollutants in the extract. From the list of studied alcohols, the most appropriate for using is butyl alcohol (butanol). Target component distribution between the liquid phases is defined by balance conditions. The authors have constructed line workers that allowed determining the transfer degrees number to the system using two types of extractants such as ethyl acetate-butanol and butyl acetate – butanol. From the huge amount of liquid-extraction devices designs that can be recommended for oil wastewater treatment plants the most rational is mixing – extractors slop. As a research result suitable extractants are selected – a mixture of ethyl acetate and butyl acetate with butanol, the maximum alcohol content that provides heterogeneous region in the extraction system is defined as well. An operating line and equilibrium line and also transfer steps number are identified. The multistage extraction installation is the most appropriate and gives strong results for sewage treatment from oil production plants.

Keywords: extractant; raffinate; extract; selection; working line; balance line.

Інформація про авторів:

Дячок Василь Володимирович, д-р техн. наук, професор, Національний університет "Львівська політехніка"; м. Львів, Україна.
Email: dyachokvasil@gmail.com

Мараховська Анастасія Олегівна, аспірант, Національний університет "Львівська політехніка"; м. Львів, Україна.
Email: anastasia.marakhovska@gmail.com

Мараховська Світлана Борисівна, інженер, Національний університет "Львівська політехніка"; м. Львів, Україна.
Email: svitlana.marakhovska@gmail.com