

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ЕМУЛЬСІЙ У СТИЧНИХ ВОДАХ ВИРОБНИЦТВ ХАРЧОВИХ ОЛІЙ

© Мараховська А. О., 2015

Проаналізовано ефективність існуючих методів очищення стічних вод виробництва харчових олій. Досліджено структуру емульсії, яка утворюється в стічних водах виробництва харчових олій. З'ясовано вид емульгатора, який ідентифіковано методом тонкошарової хроматографії на пластинах силікагелю. Обґрунтовано ефективний метод розділення емульсій на основі відомого складу останніх. Наведено графічні зображення хроматограми, будови фосфоліпідів та процесу екстракції. Запропоновано спосіб руйнування емульсії, що забезпечувало б якісне очищення стічних вод та не призводило до утворення додаткових забрудників.

Ключові слова: стічні води, емульсія, емульгатор.

The article describes the analysis of the effectiveness of existing methods of the food oil industry wastewater treatment. The structure of the emulsion received from the food oil industry wastewater has been studied. The type of emulsifier has been identified by means of thin-layer chromatography on silica gel plates. Efficient emulsion separating method based on the emulsion structure has been justified. The images of chromatogram, phospholipids structure, and extraction process are demonstrated. The method of emulsion destruction ensuring a quality wastewater treatment and not leading to the formation of additional pollutants is suggested.

Key words: wastewater, emulsion, emulsifier.

Постановка проблеми. Зростання потужностей підприємств виробництва харчової олії на сьогоdnішньому етапі розвитку призводять до утворення величезних кількостей відпрацьованих вод, які формують і стічні води виробничого процесу [1]. Основними забруднювальними компонентами цих стічних вод є органічні речовини, переважно жирові, від яких наявні очисні споруди не спроможні очистити води до рівня санітарних вимог. Це створює значну екологічну небезпеку, оскільки спричиняє забруднення поверхневих вод органічними речовинами. Основним джерелом їх надходження є стоки виробництв харчової олії. Ці забрудники стають причиною процесів гниття, цвітіння води, зараження її хвороботворними бактеріями та в результаті негативно впливають на фауну та флору [3, 4]. Для багатьох підприємств галузі відповідне очищення стічних вод є значною проблемою.

Аналіз даних та публікацій. Аналіз літературних джерел з методів очищення показує, що відомі способи очищення передбачають механічне руйнування емульсій, які утворюються під час виробництва харчових олій і є власне основними забрудниками стічних вод. Інший напрям досліджень ґрунтується на застосуванні хімічних методів очищення, а саме, використання реагентів, які спричиняють руйнування емульсій з подальшою нейтралізацію органічних речовин, які і спричинили їх утворення. Такими реагентами є ізопропіловий спирт, гіпохлорид натрію, сульфатна кислота та інші. Ці хімічні реагенти ефективно руйнують емульсії, але спричиняють додаткову контамінацію. Так, застосування гіпохлориду натрію призводить до утворення небажаних

канцерогенних речовин, так званих діоксинів, які є продуктами хлорування органічних речовин, що містяться у стічній воді. Понаднормове закислення стічних вод внаслідок застосування сульфатної кислоти також є недопустимим, а використання спиртів, – таких, як метиловий чи ізопропіловий, – які є отрутами – належить до недосконалого методу очищення.

Очищення стоків – одне з найважливіших завдань, що постає перед підприємствами харчової промисловості. Великі потужності виробництва харчових олій потребують контролю скидів стічних вод для запобігання забрудненню водойм. Наближення цього виробництва до екологічно чистих технологій, мінімізація відходів виробництва є актуальними завданнями сучасності [2].

Мета роботи полягає у необхідності пошуку ефективного способу усунення забруднювальних речовин із стічних вод підприємств виробництва харчових олій. На основі експериментальних результатів досліджень фізико-хімічного складу стічних вод запропонувати ефективну технологію усунення основних забрудників.

Експериментальна частина. Об'єктом досліджень є стічні води підприємств з виробництва харчових олій в Україні, очисні споруди яких технічно недосконалі або не експлуатуються. Це є основною причиною потрапляння їх у відкриті водойми.

Нейтральні жири, фосфоліпіди, органічні кислоти та інші речовини органічного походження – це основні забрудники стічних вод підприємств з виробництва харчових олій. Через те, що ці забрудники є нерозчинними у воді, вони спричиняють утворення стійких емульсій, які, своєю чергою, сприяють механічному забрудненню у вигляді завислих речовин, що ускладнює пошук ефективного методу очищення. Нерозчинний забрудник, який утворює емульсії, значно ускладнює пошук методів очищення. Багато з відомих методів є неефективними, а деякі з них спричиняють ще і додаткове забруднення води.

Досліджувана стічна вода – це мікрогетерогенна система, яку можна кваліфікувати як емульсію, в якій дисперсна фаза і дисперсне середовище перебувають у рідкому стані. Такі системи можуть довго існувати лише в тому разі, коли їх утворюють рідини, які не розчиняються одна в одній. У нашому випадку стійкість такої емульсії зумовлена співвідношенням густини фаз. Густина дисперсійного середовища близька до густини дисперсійної фази, тому така емульсія стійка з погляду седиментації. Це було підтверджено експериментально: емульсія тривалий час зберігається не лише в полі дії сил гравітації, під час стояння, але і в полі дії відцентрових сил. Центрифугування при 3000 об/хв протягом 20 хв бажаних результатів не давало, що свідчить про неефективність механічних методів очищення стічних вод з такими властивостями.

У результаті експериментальних досліджень із застосуванням барвника метиленового синього та подальшого мікроскопування було встановлено, що це є емульсії першого виду, оскільки на блакитному тлі спостерігались безбарвні кульки, які слід ідентифікувати як олії. Такі емульсії також називають прямими, тобто емульсіями олій у воді, де неполярна або слабко полярна дисперсна фаза в сильно полярному дисперсійному середовищі. За іншою класифікацією – це є емульсія концентрована, оскільки дисперсна фаза займає більше 0,1 % усього об'єму емульсії [5].

Нашим завданням є не лише дослідження будови дисперсних фаз емульсії, а і пошук ефективних методів руйнування останніх. Процес руйнування набагато складніший за процес їх утворення. Реалізується він, як правило, за допомогою застосування хімічних або електрохімічних методів. До електрохімічних методів належить електрофорез, який інколи супроводжується незначним нагріванням. Проте спроба реалізувати такий метод руйнування емульсії не мала успіху.

Хімічні методи передбачають застосування хімічних реагентів, які часто стають додатковими полутантами, що, безперечно, не завжди доцільно. В нашому випадку необхідно застосовувати реагенти, які б після завершення хімічної реакції утворювали прості та безпечні сполуки, але щоб їх застосування спричинило так зване обернення фаз: дисперсна фаза перетворюється на дисперсійне середовище, і навпаки. Таке явище спостерігається при введенні в емульсію речовин, здатних змінювати природу емульсії. Отже, процес руйнування емульсії стає складовою процесу очищення стічних вод.

Інший спосіб руйнування концентрованих емульсій – застосування речовин-деемульгаторів – поверхнево-активних речовин, які ніби витискують з поверхні розділу фаз емульгатор – речовину, яка забезпечує стійкість емульсій.

Як показують результати раніше проведених експериментів, хімічними речовинами, здатними руйнувати досліджувану емульсію олія–вода, можуть бути: ізопропіловий спирт, гіпохлорид натрію та сульфатна кислота. Проте ці реагенти мають низку недоліків, про які сказано раніше, що і стало причиною пошуку нами інших хімічних речовин, більш безпечних, надійних та ефективних.

Важливо було встановити, які поверхнево-активні речовини в досліджуваній воді можуть виконувати роль емульгаторів. З літературних джерел відомо, що супутніми речовинами харчових олій є фосфоліпіди. Вони формують оболонки жирових вмістилищ на насінинах [6]. Фосфоліпіди, які є складовою всіх клітин і утворюють мембрани клітин (клітинні мембрани печінки складаються з них на 65 %, насіння – 0,25–2,0 %) [7], містяться і в олії, а кількість їх в олії змінюється залежно від величини техногенної дії на насіння: що інтенсивніша технологічна дія на насіння, то більше фосфоліпідів потрапляє в олію. Що вищий вміст фосфоліпідів у олії, то він вищий у стічних водах, а це ускладнює процес очищення стічних вод від емульсій, які утворюють фосфоліпіди.

Тому нами було проведено хроматографічні дослідження, а саме тонкошарову висхідну хроматографію на пластині силікагелю.

Ідентифікували склад емульсії за допомогою тонкошарової висхідної хроматографії на пластині силікагелю “Н” фірми “Мерк” /ФРН/ з товщиною шару 0,3 мм. Хроматографію здійснювали в системах: 1-й напрям: хлороформ – метанол – 25 % водний розчин аміаку /65-25-2/; 2-й напрям: хлороформ – метанол – оцтова кислота – вода /65-15-10-3/. Проявляли парами йоду в ексикаторі. У досліджуваному водно-емульсійному розчині виявлено такі фосфоліпіди: лізофосфатидилхолін, фосфатидилхолін, фосфатидилінозитол, фосфатидилсерин, фосфатидилетаноламін, фосфатидилгліцерол, фосфатидні кислоти, лізофосфатидилетаноламін, міноглікозидгліцериди, нейтральні ліпіди. Отриманий результат дає підстави стверджувати, що роль емульгаторів у цій системі виконують фосфоліпіди – сполуки дифільної будови, в основі полярної частини яких є амоній катіон.

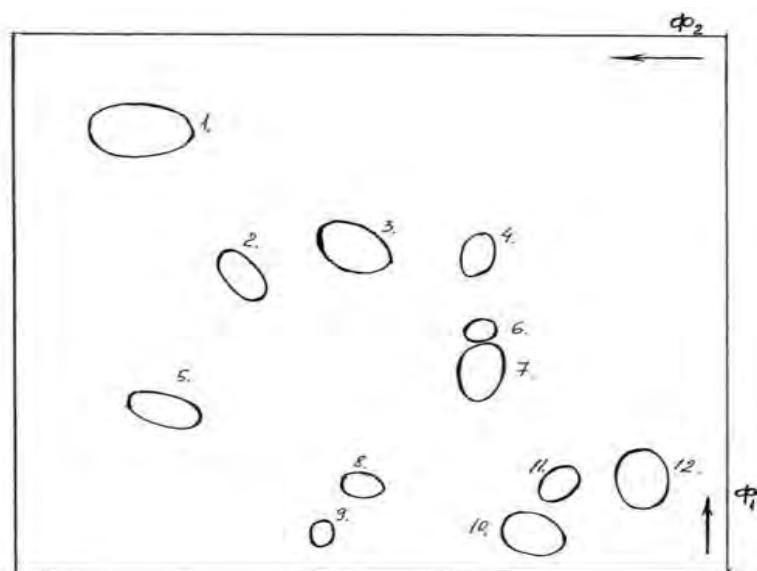


Рис. 1. Хроматограма фосфоліпідів у стічних водах виробництва олії:

- 1 – нейтральні ліпіди; 2 – фосфатидилетаноламін; 3 – фосфатидилгліцерол;
 4 – фосфатидилінозитол; 5 – фосфатидні кислоти; 6, 7 – лізофосфатидилхолін;
 8 – сфінгомієліни; 9 – фосфатидилсерин; 10 – лізофосфатидилінозитол;
 11, 12 – лізофосфатидилсерин

Типова будова фосфоліпідів (рис. 2) свідчить про те, що молекула фосфоліпиду має гідрофільну полярну голову та два гідрофобних хвости. Довжина хвостів коливається у межах 14–

24 атомів вуглецю у ланцюзі. Один із хвостів містить декілька ненасичених зв'язків між атомами вуглецю, інший не містить. Кожен ненасичений зв'язок зумовлює вигин вуглецевого ланцюга та є дуже важливим для зв'язку фосфоліпідів між собою в біологічних структурах.

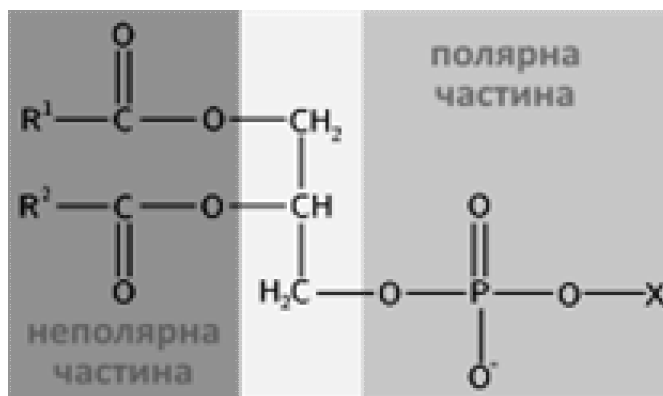


Рис. 2. Будова фосфоліпідів: R^1 , R^2 – насичені та ненасичені високомолекулярні органічні кислоти; X – азотиста основа

В оточенні води фосфоліпіди мають властивість організовуватись так, що гідрофільні голови напрямлені назовні та контактують з водою, а хвости напрямлені до середини та контактують тільки з хвостами сусідніх фосфоліпідів. При цьому виникають два типи утворень: міцели – невеликі сферичні частинки, хвости яких напрямлені до середини; бімолекулярні шари, де хвости розташовані між двома шарами гідрофільних голів.

Досліджено, що така будова спричиняє надзвичайну стійкість, що значно ускладнює пошук ефективних, а головне, безпечних методів очищення, які не призводять до додаткового забруднення.

Очевидно, що вміст вищеперерахованих фосфоліпідів, які було визначено за допомогою тонкошарової хроматографії, і є причиною утворення стійких емульсій.

Наступним етапом досліджень було знаходження ефективного реагенту для їх руйнування. Таким реагентом виявився перекис водню. В кислому середовищі додавання перекису водню спричиняло окиснення полярної частини молекули фосфоліпідів, руйнування поверхневої активності, що у результаті привело до руйнування емульсії. Спостерігалось утворення двох шарів: вода – олія та їх розділення.

Для нейтралізації системи запропоновано застосувати карбонат кальцію, оскільки продуктом реакції був вуглекислий газ, який покращував розділення фаз. Крім цього, застосування перекису водню спричиняє виділення кисню, який теж покращував розділення.

Після руйнування емульсії забрудників у стічній воді менше не стало. Навпаки, проблема їх усунення стало ще гострішою. Тому для виконання поставленого завдання після ретельного аналізу фізико-хімічних методів очищення ми дійшли висновку, що найдоцільнішою є рідинна екстракція як метод очищення отриманої води.

Рідинна екстракція – процес вилучення одного або кількох розчинених речовин з рідкої фази (стічної води) іншою, яка практично не змішується з водою. Власне на цьому і ґрунтується очищення стічної води рідинною екстракцією.

Щоб вилучити забрудники із розбавленого розчину стічної води, екстракцію використовують як самостійний процес або в сукупності з іншими, наприклад, з ректифікацією. Основною перевагою екстракційного очищення є низька робоча температура процесу. Це дає змогу розділяти рідкі суміші термолабільних речовин, що розкладаються за підвищених температур.

Для екстрагування із рідкої суміші забруднювальних компонентів було підібрано розчинник (екстрагент), який добре розчиняє можливі продукти розкладу, які власне і виконують роль забрудників, не змішуючись із вихідною сумішшю стічної води. Густина розчинника відрізняється

від густини вихідного розчину. Внаслідок оброблення суміші екстрагентом одержували дві рідкі фази:

а) вихідну із залишками забруднювальних компонентів та екстрагенту, яку називають рафінатом;

б) екстракт, до складу якого входять екстрагент і забруднювальні компоненти.

Щоб одержати екстрагований компонент у чистому вигляді, від екстракту відокремлювали екстрагент, який знову використовували в процесі екстракційного очищення. Фази розділяли гравітаційним відстоюванням, а також центрифугуванням, а щоб регенерувати екстрагент, застосовували просту перегонку.

Розподіл цільового компонента між рідкими фазами визначається умовами рівноваги.

Якщо знехтувати можливою взаємною розчинністю фаз, то кожна із фаз буде двокомпонентним розчином, а умови рівноваги визначаються рівнянням прямої лінії. Вміст забрудників, що перейшли в екстрагент, залежить від концентрації ізопропілового спирту у хлороформі, який виконував роль екстрагенту (рис. 3).

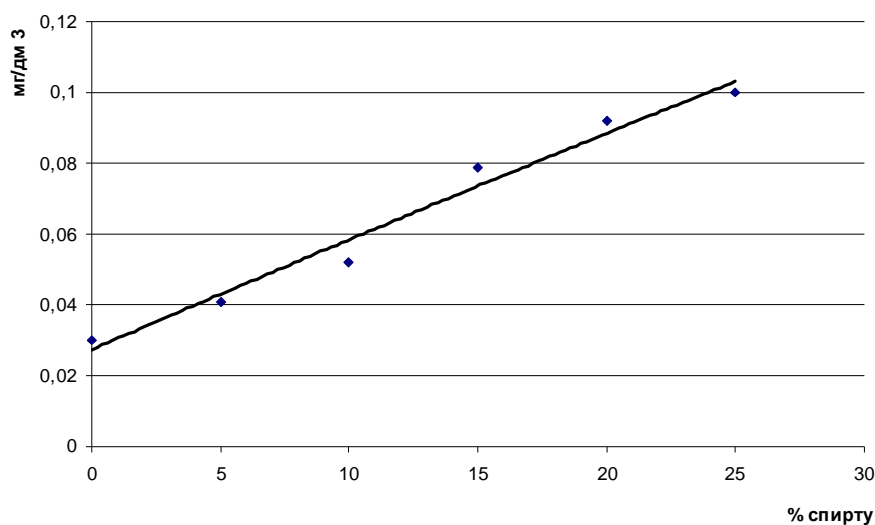


Рис. 3. Графічне зображення процесу екстракції: y – концентрація забруднювальних компонентів в екстракті; x – концентрація ізопропілового спирту у хлороформі

При рідинній екстракції лінія рівноваги не є діагоналлю графіка, тобто $k \neq 1$. Згідно із законом розподілу відношення рівноважних концентрацій компонентів між обома рідкими фазами за постійної температури є постійною величиною. Але насправді коефіцієнт розподілу k – величина змінна і залежить не тільки від природи речовин, що взаємодіють, а й від температури, тиску і концентрації. Тому лінія рівноваги в координатах x - y має форму кривої $y = f(x)$. Коефіцієнт розподілу визначали експериментально. На рис. 3 показано лінію рівноваги 1.

Оскільки із збільшенням концентрації ізопропілового спирту спостерігається часткова взаємна розчинність рідких фаз, кожна з них являтиме собою трикомпонентний розчин. Склади таких розчинів в подальшому буде вивчено детальніше та зображено в трикутній системі координат – на так званій трикутній діаграмі.

Висновок. Для того, щоб запропонувати ефективний та дієвий метод очищення, завжди потрібно добре вивчити проблему і знайти декілька варіантів, які потім досліджувати. Результати аналізу відомих методів підтвердили, що сьогодні немає ефективного методу очищення стічних вод від емульсій, а отже, пошуки останніх потрібно продовжувати. Для цього було встановлено будову поверхнево-активних речовин, які виконують функцію емульгатора під час утворення стійких емульсій на виробництвах підприємств харчових олій. Запропоновано екологічно безпечний спосіб