

## Bożenna KAWALEC-PIETRENKO, Karolina KUCHARSKA, Iwona HOŁOWACZ

e-mail: kawalec@chem.pg.gda.pl

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk

## Oczyszczanie strumieni poprodukcyjnych z procesów przetwórczych mleka

## Wstęp

Ścieki przemysłowe zawierają substancje trudno biodegradowalne, w stężeniach, które mogą uszkodzić kultury bakteryjne osadu czynnego w biologicznych oczyszczalniach ścieków. Dlatego wstępne podczyszczanie ścieków na terenie zakładu przemysłowego jest celowe. Ważny jest dobór odpowiedniej metody podczyszczania, biorąc pod uwagę specyfikę ścieków z danej gałęzi przemysłu [1].

W przemyśle mleczarskim na 1 kg przetworzonego mleka powstaje ok. 1,3 dm<sup>3</sup> ścieków. Największą ilość odpadów płynnych z procesów przetwórczych stanowi serwatka (nawet 70% wszystkich ścieków, o stężeniu substancji rozpuszczonych do 6% mas.) oraz ciecze pozostałe po okresowym myciu i czyszczeniu przy zmianie asortymentu.

Głównymi składnikami serwatki są białka mleczne i serwatkowe, substancje mineralne i laktoza [2]. W zależności od działu mleczarni, z którego pochodzą ścieki, ładunek biologiczny wyrażony jako *BZT5* może wynosić od 34 do 400 g O<sub>2</sub>/kg [3]. Tego rodzaju ciekły odpad kieruje się na poletka osadowe, gdzie ulega powolnemu samooczyszczaniu i fermentacji. Procesy te są jednak długotrwałe i uciążliwe z powodu powstających odorów.

Jedną z możliwości jest zastosowanie ultrafiltracji, która umożliwia usunięcie ze strumieni laktozy i soli nieorganicznych ale nie rozwiązuje problemu obecności białek, które przechodzą do retentatu [4, 5]. W celu izolacji białek retentat można poddać suszeniu rozpyłowemu bądź liofilizacji [1]. Są to jednak procesy bardzo energochłonne. Z uwagi na powierzchniowe właściwości białek, można zastosować procesy adsorpcyjne do ich usunięcia z retentatu [5] bądź zagęścić roztwór białek, by zmniejszyć wielkość strumienia kierowanego do suszenia.

Aby proces był ekonomicznie uzasadniony, zaproponowano zastosowanie separacji pianowej, jako metody taniej i nie wymagającej dużych nakładów inwestycyjnych. W celu poprawy efektywności usuwania białek ze ścieków mleczarskich zastosowano surfaktanty pochodzenia naturalnego.

W przeprowadzonych wcześniej badaniach stwierdzono, że separacja pianowa może być z powodzeniem stosowana do zagęszczania białek serwatkowych i mlecznych [6–11].

W obecnych badaniach szczególną uwagę poświęcono strumieniom serwatki i cieczy pochodzących z czyszczenia instalacji, które z uwagi na zanieczyszczenie substancjami niedopuszczonymi do stosowania w żywności, nie mogą być wykorzystywane nawet do celów paszowych.

W celu poprawy efektywności separacji pianowej białek, do wymionionego typu strumieni można dodawać pewne substancje powierzchniowo czynne [12]. W proponowanych badaniach zastosowano następujące substancje pochodzenia naturalnego, otrzymane na bazie olejów roślinnych: laurylosulfonian sodu (*SLS*), czyli sól sodową sulfonowanego kwasu laurylowego otrzymanego z oleju rzepakowego, roztwór soli sodowej siarczanowanego alkoholu laurylowego (*Rosulfan L*), alkilobenzenosulfonian sodu (*ABS/Na*) oraz wodny roztwór soli sodowej siarczanowanego adduktu tlenku etylenu i alkoholu tłuszczowego o długości łańcucha węglowego od 12 do 15 (*Sulforokanol L 327*).

Wymienione substancje są siarczanowanymi i sulfonowanymi anionowymi substancjami powierzchniowymi, wykazującymi zdolności emulgujące i żelujące, stosowanymi w przemyśle kosmetycznym i w chemii gospodarczej jako środki pianotwórcze. Ma to istotne znaczenie dla separacji pianowej białek, ponieważ w stosowanych warunkach *pH* ich cząsteczki wykazują ładunek dodatni. Możliwe są zatem oddziaływania pomiędzy zastosowanymi substancjami i molekułami

białek [12], które mogą korzystnie wpłynąć na wyflotowanie białek z roztworu. Formowanie kompleksów białko – surfaktant podwyższa zdolności adsorpcyjne białka na powierzchni pęcherzyków gazu.

## Metodyka pomiarów

Badania separacji pianowej przeprowadzono w kolumnie barbotażowej o średnicy wewnętrznej 0,06 m i wysokości 1,22 m.

Sprężone powietrze doprowadzono pod wbudowany w dno kolumny dystrybutora gazu, spiek ceramiczny *G4*.

Kolumnę zasilano surówką współprądowo ze strumieniem gazu za pomocą pompy perystaltycznej *Cole-Parmer Masterflex L/S*.

Ciecz wyczerpaną odprowadzono na wysokości 1,09 m, a strumień piany odbierano na wysokości 1,15 m nad spiekem.

Próbki roztworu pobierano przez króćce znajdujące się na następujących wysokościach nad dnem kolumny *h<sub>kr</sub>*: 0,04; 0,23; 0,41; 0,57; 0,705; 0,86 i 1,09 m. W pobranych próbach roztworu i w kondensacie piany oznaczano stężenia białka metodą *Lowry'ego*, stosując spektrofotometr *Hach Lange DR 5000*.

## Metodyka obliczeń

Poszczególne flotacje porównywano analizując stopień wyflotowania (usunięcie) białka w czasie procesu *R<sub>τ</sub>*.

$$R_{\tau} = \frac{C_0 - C_{\tau}}{C_0} \quad (1)$$

gdzie:

*C<sub>τ</sub>* – stężenie białka w roztworze po czasie *τ*, [g·m<sup>-3</sup>]

*C<sub>0</sub>* – stężenie białka w surówce, [g·m<sup>-3</sup>]

*R<sub>τ</sub>* – stopień wyflotowania po czasie *τ*, [-]

W przypadku procesu ciągłego wysokość poboru próby odpowiadała określonej czasowi przebywania roztworu w kolumnie zależnemu od prędkości przepływu cieczy. Czas flotacji *τ* wyznaczano jako stosunek wysokości króćca nad dnem kolumny *h<sub>kr</sub>* i prędkości przepływu roztworu przez kolumnę.

## Zakres badań

Badania prowadzono w określonych w wyniku badań własnych warunkach prowadzenia procesu, tj. stosowano stężenie początkowe roztworu białka *C<sub>0</sub>* = 18 g·m<sup>-3</sup>, objętościowe natężenia przepływu roztworu 0,03, 0,05 oraz 0,1 dm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, zakres *pH* = 5,6÷5,8 oraz pozorną prędkość przepływu powietrza we współprądowej kolumnie barbotażowej *u<sub>G</sub>* = 0,0055 oraz *u<sub>G</sub>* = 0,0135 m·s<sup>-1</sup> [4–9]. Molowy stosunek substancji powierzchniowo czynnej wyznaczano w stosunku do ilości białka serwatkowego w surówce i wynosił on od 0,05:1 do 2:1.

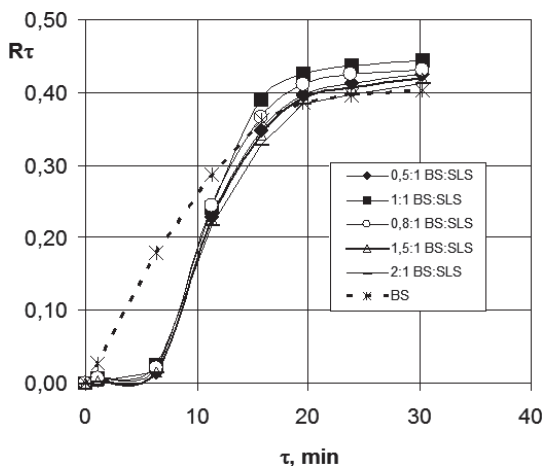
## Dyskusja wyników

W tab. 1 przedstawione zostały czasy flotacji *τ* odpowiadające poziomom, na których umieszczono poszczególne króćce *h<sub>kr</sub>* w zależności od zastosowanego objętościowego natężenia przepływu roztworu.

Tabl. 1. Czasy flotacji charakterystyczne dla króćców na poszczególnych wysokościach

<i>h<sub>kr</sub></i> [m]		0,04	0,23	0,41	0,57	0,71	0,86	1,09
<i>V</i> [dm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> ]	0,05	2,22	12,76	22,76	31,64	39,14	47,74	60,52
	0,1	1,11	6,38	11,38	15,82	19,57	23,87	30,26
<i>τ</i> [min]								

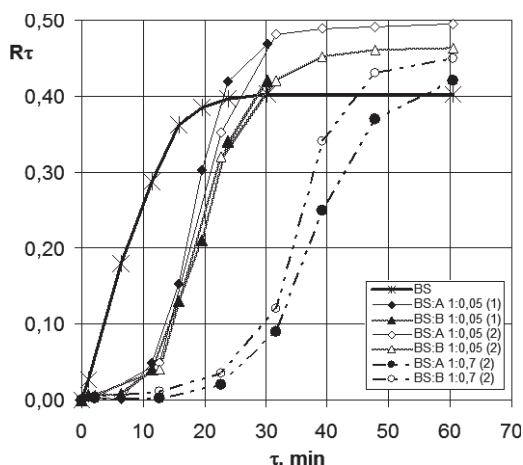
Na rys. 1 przedstawiono przebieg separacji pianowej białek serwatkowych *BS* z dodatkiem laurylosulfonianu sodu *SLS*. W trakcie flotacji obserwowano wzrost stopnia wyflotowania korespondujący ze spadkiem stężenia białka. Dla wszystkich stosowanych stężeń *SLS* obserwowano wystąpienie czasu indukcji tj. opóźnienia początku flotacji białka w stosunku do początku flotacji substancji powierzchniowo czynnej. *SLS* nie tylko tworzy kompleksy z białkami, ale również ulega kompetytywnej adsorpcji na powierzchni pęcherzy gazu. Linia przerywana (Rys. 1) przedstawia wyniki otrzymane dla flotacji białka z roztworu bez *SLS*.



Rys. 1. Przebieg separacji pianowej *BS* z dodatkiem *SLS*,  $pH = 5,8$ ,  $u_G = 0,0055 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $V = 0,1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

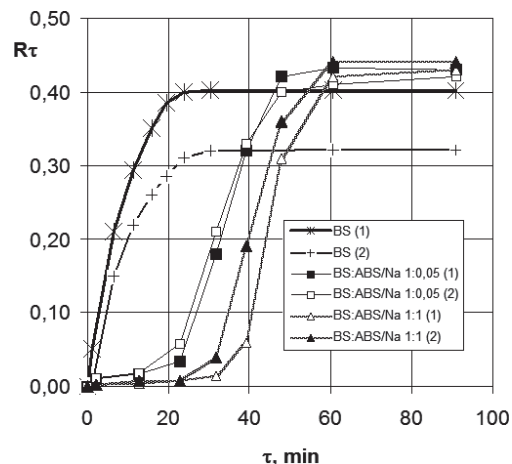
Porównanie wyników pozwala wyciągnąć wniosek, że każdy z zastosowanych udziałów molowych *SLS* umożliwia podwyższenie końcowego stopnia wyflotowania, a zatem sprzyja realizacji celu poprawy wyniku usuwania białka z serwatki. Należy tu podkreślić, że wartości uzyskanych końcowych stopni wyflotowania były zbliżone, niezależnie od zastosowanego objętościowego natężenia przepływu roztworu z badanego zakresu. Z punktu widzenia realizowanego procesu jest to zjawisko korzystne, umożliwia bowiem redukcję czasu potrzebnego do jego realizacji.

Na rys. 2 przedstawiono przebieg wybranych separacji pianowych białek serwatkowych *BS* z dodatkiem *Rosulfanu L* i *Sulforokanolu L 327* w zależności od natężenia przepływu roztworu.



Rys. 2. Przebieg separacji pianowej *BS* z dodatkiem (A) *Rosulfanu L* i (B) *Sulforokanolu L 327*,  $pH = 5,6$ ,  $u_G = 0,0055 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , (1) –  $V = 0,1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , (2) –  $V = 0,05 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

Przebieg separacji pianowej białek serwatkowych z dodatkiem *Rosulfanu L* i *Sulforokanolu L 327* cechuje występowanie długich, w porównaniu do flotacji białka z dodatkiem *SLS*, okresów indukcji, w których nie flotuje się białko, a jedynie surfaktanty. Zatem obie rozważane substancje flotują się z roztworu łatwiej niż białko i stosowanie ich jako



Rys. 3. Przebieg separacji pianowej *BS* z dodatkiem *ABS/Na*,  $pH = 5,8$ ,  $V = 0,05 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , (1) –  $u_G = 0,0055 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , (2) –  $u_G = 0,0135 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

dodatków jest uzasadnione jedynie w przypadku prowadzenia procesu w taki sposób, aby czas przebywania roztworu w kolumnie wynosił przynajmniej 60 minut. Po tym czasie uzyskuje się wyższe niż dla flotacji *BS+SLS* końcowe wartości stopnia wyflotowania białka.

Ostatnim z badanych dodatków był *ABS/Na* (Rys. 3).

Analiza przebiegu separacji pianowej białek serwatkowych z dodatkiem *ABS/Na* wykazała, że jego zastosowanie umożliwia podwyższenie końcowego stopnia wyflotowania, dla obu stosowanych prędkości przepływu gazu. Niekorzystne jest natomiast opóźnienie flotacji białka ze wzrostem stężenia *ABS/Na*. Opóźnienie to spowodowane jest prawdopodobnie kompetytywną adsorpcją surfaktantu.

## Wnioski

Analiza uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, że w celu podniesienia efektywności usuwania białek ze strumieni poprodukcyjnych z procesów przetwórczych mleka metodą separacji pianowej można zastosować surfaktanty anionowe laurylosulfonian sodu, *Rosulfan L*, *Sulforokanol L 327* i alkilobenzenosulfonian sodu. Zastosowanie ww. substancji powoduje podwyższenie wartości końcowego stopnia wyflotowania w porównaniu z uzyskanym podczas flotacji czystych roztworów białek.

Dla wszystkich surfaktantów stwierdzono opóźnienie początku flotacji białka w stosunku do flotacji substancji powierzchniowo czynnej. Czas opóźnienia jest tym dłuższy im wyższe jest stężenie substancji powierzchniowo czynnej. Zatem stosowanie dużych nadmiarów surfaktantu jest niekorzystne.

## LITERATURA

- [1] R. Zarzycki, M. Imbierowicz, M. Stelmachowski: Wprowadzenie do inżynierii i ochrony środowiska, WNT, Warszawa, 2007.
- [2] H. Maruyama, A. Suzuki, H. Seki: J. Coll. Interf. Sci. **224**, 76 (2000).
- [3] K. Bohdziewicz: Przegląd Mleczarski **2**, 2 (2010).
- [4] B. Dec, W. Chojnowski: Przegląd Mleczarski **4**, 134 (2003).
- [5] J. Leman: Przemysł Spożywczy **5**, 45 (1999).
- [6] B. Kawalec-Pietrenko, I. Hołowacz, K. Kucharska: Inż. Ap. Chem., **48**, nr 5, 51 (2009).
- [7] B. Kawalec-Pietrenko, I. Hołowacz, K. Kucharska: Inż. Ap. Chem. **48**, nr 6, 83 (2009).
- [8] B. Kawalec-Pietrenko, I. Hołowacz, K. Kucharska, L. Zander: Inż. Ap. Chem. **49**, nr 3, 45 (2010).
- [9] B. Kawalec-Pietrenko, I. Hołowacz, K. Kucharska, L. Zander: Inż. Ap. Chem. **49**, nr 3, 47 (2010).
- [10] B. Kawalec-Pietrenko, I. Hołowacz, K. Kucharska: Inż. Ap. Chem. **50**, nr 1, 21 (2011).
- [11] B. Kawalec-Pietrenko, I. Hołowacz, K. Kucharska, L. Zander, J. Warechowski: Inż. Ap. Chem. **48**, nr 6, 100 (2009).
- [12] S. Boonyasuwat, S. Chavadej, P. Malakul: Chem. Eng. J. **93**, 241 (2003).
- [13] A. Suzuki, K. Yasuhara, H. Seki, H. Maruyama: J. Coll. Interf. Sci. **253**, 402 (2002).