

BOŻENNA KAWALEC-PIETRENKO
IWONA HOŁOWACZ
KAROLINA KUCHARSKA

Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk

Badanie możliwości procesowych obniżenia skażenia wód śródlądowych serwatką

Wstęp

Specyfiką przemysłu mleczarskiego jest zróżnicowana w skali roku ilość ścieków mleczarskich; najwięcej ich jest w lecie i na wiosnę. Również w poszczególnych technologiach w skali dnia występuje duże zróżnicowanie stężeń zanieczyszczeń oraz natężeń spływu ścieków. Trzeba zdawać sobie sprawę z tego, że ilość ścieków mleczarskich jest kilka razy większa od ilości przetwarzanego mleka. Sprzyja temu fakt, że procesy produkcyjne w zakładach mleczarskich są z reguły procesami prowadzonymi periodycznie.

Przemysł mleczarski ze względu na rodzaj stosowanego surowca oraz technologii jego przetwarzania oddziałuje głównie na jakość wód śródlądowych. Negatywne oddziaływanie na powietrze i glebę są znacznie mniejsze. Pod względem wody Polska dysponuje tylko wodą z własnych rzek, jezior oraz opadów atmosferycznych. Przy czym ilość wody z opadów jest ok. czterokrotnie większa niż ilość wody transportowanych nurtami rzek. Przemysł mleczarski ma istotny udział w zanieczyszczeniu jezior oraz rzek.

Do śródlądowych wód powierzchniowych mogą być wprowadzane tylko takie zawiesiny, z których po dwóch godzinach ulegnie sedymentacji mniej niż $0,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ wody.

Ścieki oczyszczone lub tylko częściowo oczyszczone wywołują w zbiornikach wodnych szereg niekorzystnych zjawisk będących skutkiem rozkładu białek oraz laktozy. W niedużych zbiornikach wodnych, bo do takich najczęściej odprowadzane są ścieki mleczarskie zachodzi intensywne zużycie tlenu z wody, rozwija się niepożądana mikroflora oraz gromadzą się osady denne. Rozkład rozpuszczonych związków organicznych oraz rozkład osadów, powoduje zanik tlenu, a to skutkuje obumieraniem żywych organizmów. Ponadto zachodzą zmiany właściwości fizykochemicznych oraz organoleptycznych wody.

Stopień zanieczyszczenia ścieków mleczarskich technologicznych zależy od rodzaju stosowanej technologii przetwórczej. Najwyższe wskaźniki BZT₅ oraz ChZT odnotowuje się dla ścieków z serowni i proszkowni, przy czym pH ścieków z serowni jest znacznie niższe niż z proszkowni. Również ilości suchej masy w ściekach z serowni i proszkowni są znacznie wyższe niż na przykład z masłowni.

Podobnie jak w obróbce ścieków komunalnych, ścieki mleczarskie poddaje się najpierw oczyszczaniu mechanicznemu (filtracja, sedymentacja), a następnie oczyszczaniu na złożach biologicznych, gdzie substancje organiczne znajdujące się w ściekach podlegają biodegradacji w obecności bakterii tlenowych. Po operacji oczyszczania na złożu biologicznym, ścieki poddawane są wtórnej sedymentacji w celu oddzielenia powstałych cząstek stałych.

Rocznie na świecie w przemyśle mleczarskim wytwarza się $145 \cdot 10^6$ ton serwatki. W produkcji serów wykorzystuje się zaledwie 10–15% surowca, czyli nawet do 90% staje się odpadem poprodukcyjnym [5]. Kluczowym wymogiem dla sektora mleczarskiego staje się taka modernizacja technologii produkcji serów i twarogów, która pozwoliłaby na pełniejsze wykorzystanie białek. Konieczne też staje się opracowanie metod oczyszczania ścieków.

Z drugiej strony serwatka coraz częściej jest traktowana jako cenny surowiec do dalszej przeróbki, ponieważ zawiera ona od 50-60% składników suchej masy mleka. Najczęściej z mleka do serwatki przechodzi 95% albumin i globulin, 30% kazeiny i do 96% laktozy. Najbardziej wartościowym składnikiem serwatki są białka [6]. Białka serwatkowe, a więc albuminy, globuliny, proteozy, peptony, immunoglobuliny, wykazują charakter amfofilowy, zmniejszają napięcie powierzchniowe i międzyfazowe, a ich aktywność powierzchniowa jest wysoka [2].

Zaproponowano wykorzystanie wyżej wymienionych właściwości w technice separacji pianowej, którą stosuje się do rozdzielania mieszanin substancji chemicznych i usuwanie tych, które wykazują właściwości powierzchniowo czynne [3]. Celem niniejszej pracy jest obniżenie wskaźnika ChZT serwatki poprzez zastosowanie procesu separacji pianowej do usuwania białek z serwatki.

Metodyka pomiarów i obliczeń

Badania separacji pianowej modelowej serwatki przeprowadzono w kolumnie barbotażowej o wysokości 0,88 m i średnicy wewnętrznej 0,06 m. Sprężone powietrze doprowadzono pod pełniący rolę dystrybutora gazu siek G4 znajdujący się w dnie kolumny. Przed wejściem do kolumny mierzono ciśnienie, temperaturę i objętościowe natężenie przepływu powietrza. W trakcie flotacji pobierano próbki cieczy z kolumny. W próbkach oznaczano stężenie białka metodą *Lowry'ego* stosując spektrofotometr *Hach Lange DR 5000*. Wyznaczano także wskaźnik ChZT po inkubacji w reaktorze *Hach Lange COD Reactor*.

Stopień wyflotowania obliczano jako stosunek różnicy stężenia początkowego białka C_0 i stężenia białka w cieczy po czasie τ do początkowego stężenia białka [4]:

$$R_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (1)$$

Dyskusja wyników

Badania wstępne separacji pianowej przeprowadzono dla prędkości przepływu powietrza z zakresu od 0,0055 do 0,0115

$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ stosując początkowe stężenie białka w roztworze wynoszące $C_0 = 0,018 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Przykładowe wyniki zmian stężenia białka oraz stopnia wyflotowania w czasie flotacji przedstawiono w tabelicy 1.

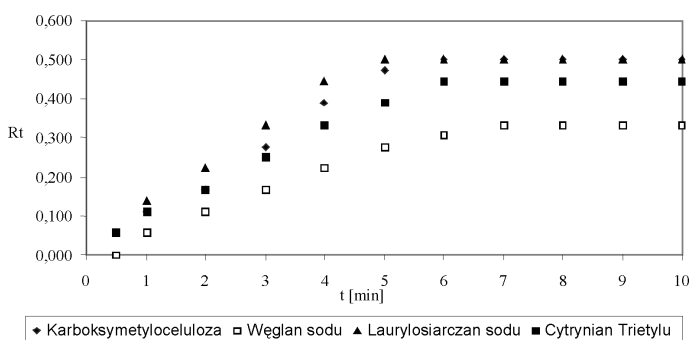
Tabela 1

Chwilowe wartości stężeń białka podczas separacji pianowej.
 $u_G = 0,0115 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. $\text{pH} = 5,8$

τ [min]	0	05	1	2	3	4	5	7	10
C [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	18	17	16	15	13	11	10	9	9
R_t	0	0,056	0,11	0,17	0,28	0,39	0,44	0,50	0,50

Zauważono, że dla stosowanych prędkości przepływu powietrza uzyskuje się zadowalające wyflotowanie białka z cieczy w kolumnie. Jednakże czas osiągnięcia końcowej wartości stopnia wyflotowania jest krótszy dla wyższych prędkości powietrza. Dla prędkości powietrza powyżej $0,0088 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ w wyniku flotacji uzyskiwano ostateczną wartość stężenia w cieczy w kolumnie w czasie 5 minut, zaś dla prędkości $0,0055 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ po 7 minutach (Tabl. 1). Jak się wydaje, stopień wyflotowania rośnie do pewnej wartości końcowej odpowiadającej ustaleniu równowagi pomiędzy ilością białka w roztworze i ilością białka zaadsorbowanego na pęcherzu powietrza.

Eksperymentalnie stwierdzono, że dla $\text{pH} = 5,8$ tj. pH odpowiadającemu pH naturalnej serwatki uzyskuje się lepsze wyflotowanie białka z roztworów niż dla każdej innej wartości pH z badanego zakresu $4,5 < \text{pH} < 8$.

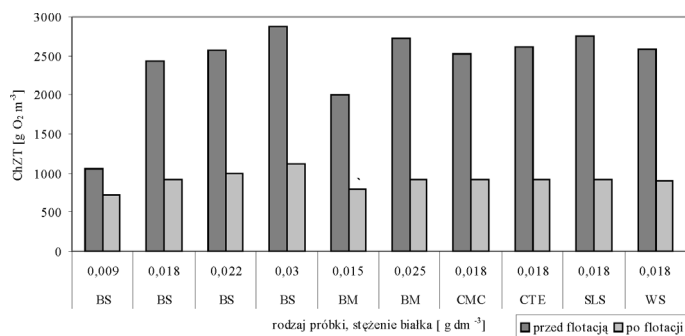


Rys. 1. Stopień wyflotowania białka serwatkowego w czasie flotacji z zastosowaniem addytywów. $C_0 = 0,018 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 5,8$; $u_G = 0,0115 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Przypuszczając, że obecność pewnych substancji może podwyższyć stopień wyflotowania, zbadano przebieg flotacji białka serwatkowego z zastosowaniem addytywów. Badania przeprowadzono w warunkach, gdy stosunek masy addytywu do masy białka wynosił 0,005 (Rys. 1).

Jest zrozumiałe, że addytywy współzawodniczą z cząsteczkami białek w procesie adsorbowania się na powierzchni pę-

cherzy powietrza. Oczekiwano zatem spowolnienia flotacji, ale jednocześnie oczekiwano poprawy pienienia tj. trwalszej piany i wyższych wartości współczynnika wzbogacenia. Rzeczywiście współczynnik wzbogacenia wyrażony jako stosunek stężenia białka w kondensacie piany do stężenia początkowego białka w cieczy w kolumnie zwiększył swoją wartość z około 3 do około 4.



Rys. 2. Wartości ChZT przed i po separacji pianowej modelowych roztworów serwatki

Efekt stosowania addytywów oceniono także analizując wartości wskaźnika ChZT przed i po zakończeniu procesu flotacji. Wyniki przedstawiono na rys. 2. Jak widać, dla stosowanych stężeń białka uzyskano obniżenie wskaźnika ChZT roztworów po przeprowadzeniu flotacji białka serwatkowego bez i z addytywami. Jednakże wprowadzenie poszczególnych addytywów do flotowanej modelowej serwatki, nie spowodowało istotnej zmiany wskaźnika ChZT cieczy wyczerpanej po flotacji.

Oznaczenia

- BS – roztwór białek serwatkowych
- BM – roztwór białek mlecznych
- CMC – roztwór białek serwatkowych z dodatkiem karboksymetylocelulozy
- CTE – roztwór białek serwatkowych z dodatkiem cytrynianu trietylu,
- SLS – roztwór białek serwatkowych z dodatkiem laurylosulfonianu sodowego
- WS – roztwór białek serwatkowych z dodatkiem węglanu sodu

LITERATURA

1. W. Bednarski: Podstawy biotechnologii przemysłowej, Warszawa, WNT, 2007.
2. A. Selecki: Rozdzielanie mieszanin. Metody niekonwencjonalne, Warszawa, WNT, 1972.