

РОЗРОБЛЕННЯ ПРОГРЕСИВНОГО ВИСОКОЕФЕКТИВНОГО ОБЛАДНАННЯ ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

DOI: 10.33274/2079-4827-2024-48-1-60-66

УДК 663.81.05:664.857.039.3

Перекрест В. В., асистент

Омельченко О. В., канд. техн. наук

Трунов В. Ю., здобувач СВО магістра

Донецький національний університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського (м. Кривий Ріг, Україна), e-mail: perekrest@donnuet.edu.ua

ВИБІР ТЕХНОЛОГІЇ ЗБАГАЧЕННЯ АЛЮМОСЕЛІКАТІВ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ЕФЕКТИВНОГО АДСОРБЕНТУ

UDC 663.81.05:664.857.039.3

Perekrest V. V., assistant

Omelchenko O. V., PhD in Engineering sciences

Trunov V. Yu., a graduate of a master's degree

Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhailo Tugan-Baranovsky (Krivyi Rig, Ukraine), e-mail: perekrest@donnuet.edu.ua

SELECTION OF TECHNOLOGY FOR ENRICHING ALUMINOSILICATES TO OBTAIN AN EFFECTIVE ADSORBENT

Мета. Метою статті є проведення аналізу процесів та способів збагачення білої глини (каооліну), яка буде потім використовуватися в якості високоякісного адсорбента для очищення рослинних олій, а також виявлення найбільш ефективного у всіх напрямках отриманого результату. У подальшому визначити вибір оптимальної технології збагачення в цензі оптимізації тимчасових витрат часу, сировини, супутніх матеріалів та енергоефективності при досягненні максимального бажаного отриманого ефекту.

Методи. Під час проведення дослідження процесів збагачення білої глини (каооліну) були застосовані експериментальні та аналітичні методи дослідження. Проведено ряд експериментів, отримано декілька хімічних та фізичних аналізів вилучених зразків. Проаналізовано кількість існуючих способів збагачення сировини та вибір оптимальної для цього технології. Також в роботі надані рекомендації по доцільному використанню як технологій так і отриманого продукту.

Результати. В якості об'єкта дослідження обрані алюмосилікатні адсорбенти (каоолінові глини) для очищення рослинних олій. Було розглянуто кілька сучасних існуючих технологій збагачення каооліну та показано вплив кожної на підвищення питомої поверхні отриманих зразків, при цьому враховані матеріальні, енергетичні витрати та собівартість кінцевого продукту. Високий рівень питомої поверхні є одним із головних чинником в процесах адсорбції. Адсорбційні характеристики збагаченої форм глини вивчали шляхом побудови ізотерм адсорбції нітратів кобальту, використовуючи метод змінних концентрацій у статичних умовах. Були проведені лабораторні дослідження отриманих зразків. Потім була вибрана та рекомендована найоптимальніша технологія збагачування, яка є ефективною з точки зору часу, енергоефективності та якості продукту. Досліджено, що найкращі показники має зразок подвійного вологого збагачування.

Ключові слова: каолін, біла глина адсорбент, алюмосилікат, подвійне вологе збагачення, адсорбційні характеристики, питома поверхня, ізотерми сорбції, нітрати кобальту.

© Перекрест В. В., Омельченко О. В., Трунов В. Ю.

Постановка проблеми. Мабуть, найважливішим недоліком рослинних олій, що виготовляються на малих пресах, є наявність високого вмісту речовин, наявність яких вкрай небажана.

Причина полягає в наступному: малотоннажні пресові лінії, кількість яких казет з кожним роком, не мають обладнання, що дозволяє ефективно відокремлювати «насіння від кукіль» і тому сировина для віджиму практично така ж як вихідне насіння. Отримані олії містять пестициди, полярні та неомілювані ліпіди, важкі метали та інші вкрай небажані сполуки, які надалі при зберіганні сприяють гідролітичним та окислювальним процесам.

Найбільш кардинальним способом очищення олій – це класична рафінація. Цей процес включає такі операції як гідратація, виморожування, нейтралізація, промивання, сушіння, відбілювання і, звичайно, дезодорація масла. На жаль, на малотоннажних лініях процес рафінації просто не рентабельний.

Перспективним способом очищення нерафінованих масел є додавання, розведені органічним розчинником масла, різних сорбентів.

Окреме місце у списку сорбентів займають глини і ось чому вони екологічні, недорогі і ними така багата Україна. Напевно, найважливішим завданням для технологів є збільшення сорбційної здатності алюмосилікатів. Існує різні рішення проблеми як водяне збагачення (мокре), сухе у вихровому сепараторі та ін.

Ми спробуємо розібратися у перевагах та недоліках білої глини, отриманої різними способами збагачення.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Збагачення глинистої сировини сприяє стабілізації складу та технологічних властивостей мас, підвищує якість виробів та продуктивність обладнання, знижує трансфертні витрати, покращує техніко-економічні показники виробництва.

При мокрому процесі збагачення каолінів відбувається виділення головного компонента - каолініту, ретельно очищеного від різних зернистих домішок та оксидів, що фарбують. Природний каолін виглядає як полімінеральна суміш, що складається з каолініту, польових шпатів, слюди, кварцу, залізо- та титановмісних сполук, причому розмір кварцитів, польового шпату та слюди на порядок перевищує розмір частинок каолініту. На цій більш-менш різниці у розмірах і масі частинок заснований метод збагачення каолінових глин [1].

При мокрому способі подрібнений каолін розпускають у мішалка у воді при додаванні електролітів. Електроліти інтенсифікують процес збагачення, сприяють підвищенню щільності суспензії каолінової при цьому витрати води зменшуються в кілька разів, вдосконалюють умови процесу відділення частинок глини від різних домішок. Відбувається осадження піску та інших кам'янистих домішок. З копісток зливають суспензію в ємності через спускний отвір, який знаходиться трохи вище низу мішалки з урахуванням висоти осаду чужорідних важких частинок. У ці ємності додають коагулятори (вапняне молоко, поліакриламід та ін.) для укрупнення каолінових частинок. Далі суспензію під тиском подають до фільтр-пресів, в яких здійснюється неповне зневоднення суспензії (при тиску 10 бар і протягом 45-60 хв). Потім коржі подрібнюють та направляють до сушіння. Температура теплоносія на вході в сушильну камеру не вище -120 °С. Висушений каолін тарують у мішки та відправляють на зберігатися на склад [2, 3].

Основний недолік цього способу при використанні в якості коагулятора вапняного молока - складність отримання каоліну зі стабільними властивостями, через що може статися погіршення ливарних властивостей шлікера та формувальних властивостей мас.

При сухому способі каолін-сирець проходить сушіння в сушильному барабані при температурі 800-850 °С протягом 40-45 хв до залишкової вологості 0,7-0,8%. Висушений каолін піддають тонкому помелу в центрифугальних млинах, а потім пропускають через повітряні сепаратори і циклони.

При сухому способі каолін-сирець проходитиме сушіння в сушильному барабані при температурі 800-850 °С протягом 40-45 хв до залишкової вологості 0,7-0,8%. Висушений

каолін піддають тонкому помелу в центрифугальних млинах, а потім пропускають через повітряні сепаратори та циклони. Фракції розміром менше 0,3 мм виносяться з млина повітряним потоком, більші частинки видаляються через розвантажувальний отвір. Тоніну помелу регулюють швидкістю повітряного потоку. Очищення повітряного потоку від дрібних частинок, що не вловлюються в сепараторах, проходить у рукавних, електричних фільтрах, електричних або пилоосаджувальних камерах.

Сухий спосіб збагачення каоліну забезпечує вилучення 80-82% цінних фракцій із сирого каоліну. Його використовують при збагаченні каолінів і глин, що містять крупнозернисті домішки.

Сухий спосіб збагачення каолінів простіше мокрого. Однак до недоліків цього способу слід віднести зниження якості каоліну за рахунок видалення з нього найціннішої тонкої фракції, яку не вдається вловити під час повітряної класифікації. В результаті цього знижується пластичність та сполучна здатність глинистих матеріалів [3, 4, 5]

Мета статті – проведення аналізу процесів збагачування білої глини, які використовуються для очистки олій, а також виявлення найбільш ефективних та енергоощадних способів отримання цих адсорбентів.

Виклад основного матеріалу досліджень. Як основний об'єкт дослідження використовували білу глину (каолін) Волноваського родовища збагачену на виробничих потужностях ТОВ «ПРАДО» місто Кривий Ріг. В експерименті взяли природну, збагачену сухим і мокрим способом білу глину, а також каолін, що пройшов вторинне збагачення. У центрі метрології було проведено низку аналізів, результати яких представлені у табл. 1, табл. 2.

Таблиця 1 – Результати дослідження

Найменування показників	Природна	Сухе зб.	Вологе зб.	Подвійне вологе зб.
Білизна (коефіцієнт відбиття), %, не менше	65	84	90,5	92,3
Залишок, %, не більше				
на ситі з сіткою №02	0,01	0,001	0,0003	0,0028
на ситі з сіткою №009	0,86	0,25	0,01	0,009
Масова частка води, %, не більше	14	1	0,30	0,25
Концентрація водневих іонів водної витяжки (рН)	11	8±1	7,9	7,65
Втрата маси прожарюванні, не більше, %	38	13	4,5	4,3
Сума важких металів, %, не більше	0,012	0,0025	0,0020	0,0018

Таблиця 2 – Результати радіологічних випробувань

Найменування показників	Природні радіонукліди (ПРН)			
	Природна	Сухе зб.	Вологе зб.	Подвійне вологе зб.
Питома активність ПРН у зразку, Бк/кг				
Радій-226	<36,8	<28,0	<26,8	<26,0
Торій-232	<56,2	<47,5	<46,2	<45,4
Калій-40	<102,1	<83,4	<82,1	<81,7
Сумарна питома ефективна активність ПРН, Бк/кг, з похибкою, %	112,3 Бк/кг +/- 10%	95,3 Бк/кг +/- 10%	94,3 Бк/кг +/- 9%	93,4 Бк/кг +/- 9%

Адсорбційні характеристики досліджуваних глин вивчали шляхом побудови ізотерм адсорбції.

Для вивчення адсорбційних та термодинамічних характеристик на каоліні використовували модельні розчини нітрату кобальту. Використовуючи метод змінних концентрацій, у статичних умовах одержували ізотерми сорбції. Наважку каоліну 1 г заливали 50 мл розчинами нітрату кобальту концентраціями від 0,025 до 0,20 ммоль/мл. Після встановлення рівноваги визначали залишковий вміст Co^{2+} комплексометричним титруванням за методикою [8].

Статичну адсорбційну ємність каоліну обчислювали за формулою

$$\Gamma = \frac{C_0 - C_p}{m} V$$

де C_0 та C_p – вихідна та рівноважна концентрації іонів кадмію в розчині, ммоль/мл;

m – навішування каоліну, г;

V – об'єм розчину, мл.

Для обчислення основних термодинамічних параметрів адсорбції іонів Co^{2+} були побудовані ізотерми сорбції (рис. 1). Після аналізу отриманих експериментальним шляхом даних, можна зробити висновок, що адсорбційна ємність поглинання іонів кадмію збільшується зі зростанням вмісту їх у вихідному розчині. Концентрації Co^{2+} більшою мірою впливає в області низьких значень, де величина адсорбції прямо пропорційна концентрації Co^{2+} . Потім настає поступове насичення поверхні адсорбенту.

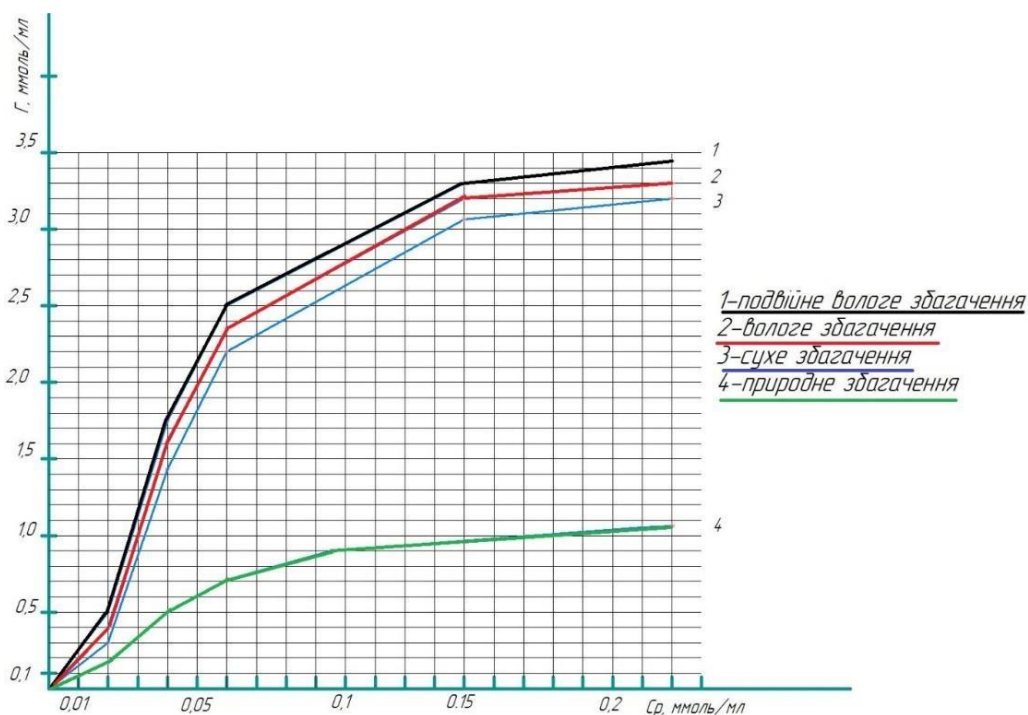


Рисунок 1 – Ізотерми сорбції

Найбільш поширеними методами визначення питомої поверхні є адсорбційні методи. Використовуючи їх, величину поверхні, що припадає на одиницю маси матеріалу, обчислюють за кількістю поглинутих цією поверхнею речовин із розчину або газової фази. Вірний розрахунок питомої поверхні можливий, якщо відома будова адсорбційних верств [6, 7].

Відомі два типи адсорбції: мономолекулярна та полімолекулярна. У першому випадку речовина, що поглинається, розподіляється по поверхні адсорбенту, утворюючи шар, товщина якого не перевищує розмірів однієї молекули. Адсорбція другого типу призводить до утворення на поверхні розділу декількох шарів адсорбованої речовини.

Розрахунок питомої поверхні за даними мономолекулярної адсорбції досить простий. При цьому використовується формула

$$S_{\text{пит}} = m_{\infty} N_A S_0$$

де m_{∞} – максимально можливе число моль речовини, поглинене 1 г адсорбенту;

N_A – число Авогадро;

S_0 – площа, яку займає одна молекула адсорбованої речовини при максимальній упаковці молекул в адсорбційному шарі. Зазвичай величина S_0 наводиться у довідниках [8, 9].

Для знаходження величини m_{∞} використовують рівняння ізотерми мономолекулярної адсорбції, запропоноване Ленгмюр:

$$m = m_{\infty} \frac{bc}{1 + bc}$$

де m – кількість адсорбованої речовини при даній концентрації;

b – постійна.

Питома поверхня вихідних зразків глини та продуктів активації представлені у табл. 3.

Таблиця 3 – Питома поверхня вихідних зразків глини та продуктів активації

Зразок глини	Питома поверхня, м ² /г
Подвійне вологе збагачення	98
Мокре збагачення	91
Сухе збагачення	88
Сировина	16

Висновки. Таким чином, були проаналізовані сучасні технологічні процеси збагачування білої глини, яка потім використовується в якості адсорбента. Визначено, характеристики всіх чотирьох варіантів. Виявлено основні переваги та недоліки при їхньому виробництві.

Досліджено, що найкращі показники має зразок подвійного вологого збагачування. Але невеликий відсоток переваги сходиться нанівець при збільшених витратах при виробництві. Тому наша перевага надається саме вологому способу збагачення.

Список літератури

1. Ranskiy A. P., Khudoyarova O. S., Gordienko O. A., Titov T. S., Kryklyvyi R. D. Regeneration of sorbent mixture after the purification of recycled water in production of soft drinks. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2019. № 41 (5). P. 318–321.
2. Ракитська Т. Л., Кюск Т. О., Труба А. С., Роскола Л. А. Фізико-хімічні властивості природних сорбентів та металокомплексних каталізаторів на їх основі: навч. посіб. Одеса: ОНУ, 2018. 152 с.
3. Kozhemiak M. A., Gurova, O. O. (2019). Кінетичні характеристики процесу сорбції іонів лантану металургійним шлаком. *Вісник Одеського національного університету. Серія: Хімія*. 2019. № 24 (4(72)). С. 52–62.

4. Zulfiqar M., Samsudin M. F. R., Sufian S. Modelling and optimization of photocatalytic degradation of phenol via TiO₂ nanopar-ticles: An insight into response surface methodology and artificial neural network. *Journal of Photochemistry and Photobiology: Chemistry*. 2019. V. 384. P. 112–116.
5. Bautista-Toledo M. I. Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulfonate from water by processes based on adsorption/bioadsorption and biodegradation / M.I. Bautista-Toledo, J. Rivera-Utrilla, J.D. Mendez-Díaz, M. Sanchez-Polo, F. CarrascoMarín. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2014. V. 418. P. 113–119.
6. Dzyazko Yu. S. Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water from U(VI) cations / Yu. S. Dzyazko, O. V. Perlova, N. A. Perlova, Yu. M. Volkovich, V. E. Sosenkin, V. V.Trachevskii, V. F. Sazonova, A. V. Palchik. *Desalination and water treatment*. 2017. V. 69. P. 142–152.
7. Brycki B. The biodegradation of monomeric and dimeric alkylammonium surfactants. / B. Brycki, M. Waligorska, A. Szulc. *J. Hazard Mater*. 2014. V. 280. P. 797–815.
8. Samira Bendou, Moussa Amrani. Effect of Hydrochloric Acid on the Structural of SodicBentonite Clay. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2014. Vol. 2. P. 404-413.
9. Surendra B. S., Veerabhadraswamy M., Kendagannaswamy B. K., Nagaswarupa H. P., Prashanth S. C. Microwave assisted physico-chemical modification of Bentonite clay: characterization and photocatalytic activity. *J. Materialstoday: Proceedings*. 2017. Vol. 4. P. 127–136.

References

1. Ranskiy, A. P., Khudoyarova, O. S., Gordienko, O. A., Titov, T. S., Kryklyvyi, R. D. (2019). Regeneration of sorbent mixture after the purification of recycled water in production of soft drinks. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 41 (5), 318–321.
2. Rakitska, T. L., Kiosk, T. O., Truba, A. S., Roskola, L. A. Physicochemical properties of natural sorbents and metal complex catalysts based on them: Tutorial. Odesa: ONU, 2018. 152 p.
3. Kozhemiak, M. A., Gurova, O. O. (2019). Kinetic characteristics of the sorption process of lanthanum ions by metallurgical slag. *Bulletin of Odessa National University. Chemistry*, 24 (4 (72), 52–62.
4. Zulfiqar, M., Samsudin, M. F. R., Sufian, S. (2019). Modelling and optimization of photocatalytic degradation of phenol via TiO₂ nanopar-ticles: An insight into response surface methodology and artificial neural network. *Journal of Photochemistry and Photobiology: Chemistry*, 384, 112-116.
5. Bautista-Toledo, M. I. ets. (2014). Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulfonate from water by processes based on adsorption/bioadsorption and biodegradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 418, 113– 119.
6. Dzyazko, Yu. S. ets. (2017). Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water from U(VI) cations. *Desalination and water treatment*, 69, 142– 152.
7. Brycki, B., Waligorska, M., Szulc, A. (2014). The biodegradation of monomeric and dimeric alkylammonium surfactants. *J. Hazard Mater*, 280, 797–815.
8. Bendou, S., Amrani, M. (2014). Effect of Hydrochloric Acid on the Structural of SodicBentonite Clay. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2, 404-413.
9. Surendra, B. S., Veerabhadraswamy, M., Kendagannaswamy, B. K., Nagaswarupa, H. P., Prashanth, S. C. (2017). Microwave assisted physico-chemical modification of Bentonite clay: characterization and photocatalytic activity. *J. Materialstoday: Proceedings*, 4, 127–136.

Objective. The purpose of the article is to analyze the processes and methods of enrichment of white clay (kaolin), which will then be used as a high-quality adsorbent for the purification of vegetable oils, as well as to identify the most effective result in all directions. In the future, determine the choice of the optimal enrichment technology in terms of optimizing the temporary costs of time, raw materials, related materials and energy efficiency while achieving the maximum desired effect.

Methods. Experimental and analytical research methods were used during the study of the enrichment processes of white clay (kaolin). A number of experiments were conducted, several chemical and physical analyzes of the extracted samples were obtained. The number of existing methods of enrichment of raw materials and the selection of the optimal technology for this purpose were analyzed. The work also provides recommendations on the appropriate use of both technologies and the resulting product.

Results. Aluminosilicate adsorbents (kaolin clays) for the purification of vegetable oils were chosen as the object of research. Several modern existing kaolin enrichment technologies were considered and the effect of each on increasing the specific surface of the obtained samples was shown, while taking into account material, energy costs and the cost of the final product. A high level of specific surface area is one of the main factors in adsorption processes. Adsorption characteristics of enriched clay forms were studied by constructing cobalt nitrate adsorption isotherms using the method of variable concentrations under static conditions. Laboratory studies of the obtained samples were carried out. The most optimal beneficiation technology that is efficient in terms of time, energy efficiency and product quality was then selected and recommended. It has been studied that the sample of double wet enrichment has the best indicators.

Keywords: kaolin, white clay adsorbent, aluminosilicate, double wet enrichment, adsorption characteristics, specific surface area, sorption isotherms, cobalt nitrates.