

Лесовик В. С., член-корр. РААСН, д-р техн. наук, проф.,
Свергузова Ж. А., канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДА САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ – САТУРАЦИОННОГО ОСАДКА

pe@intbel.ru

Статья посвящена вопросу вторичного использования твердого кальцийсодержащего отхода сахарной промышленности. Представлены результаты исследований свойств отхода, данные о процессе получения на его основе сорбента для очистки многокомпонентных сточных вод, и результаты производственных испытаний. В целом, исследования показывают, что использование твердого кальцийсодержащего отхода сахарной промышленности для очистки сточных вод является перспективным.

Ключевые слова: очистка сточных вод, сорбент, утилизация отходов, сахарная промышленность, вторичное использование отходов

Природным ресурсам и окружающей среде Белгородской области присущи, в той или иной мере, многие признаки современного глобального экологического кризиса [1]. Окружающая природная среда испытывает все возрастающее воздействие хозяйственной деятельности, антропогенных, техногенных и других факторов. Появляются искусственные формы рельефа, распаиваются склоновые земли, нарушается среда обитания многих зверей, птиц, насекомых, сокращается их численность и видовой состав, уменьшаются запасы лекарственных растений.

Размещаясь в центре европейской территории России, Белгородская область испытывает значительные антропогенные и техногенные нагрузки вследствие: наиболее полной освоённости территории, развитой горнодобывающей, металлургической, химической промышленности, строительного комплекса, густой сети автомобильного, железнодорожного и трубопроводного транспорта, большого количества передвижных средств, большой плотности населения (55 чел/км²), а также очень развитого сельскохозяйственного и сахарного производства.

В области расположены 9 предприятий сахарного производства: ООО «Краснояржский сахарник», ОАО «Дмитротарановский сахарник», ОАО «Ракитянский сахарный завод», ОАО «Ника», ОАО «Валуйский сахарный завод» и др. (рис. 1), а также 2 крупных горнообогатительных комбината (Лебединский и Стойленский), 4 рудника (2 подземных – «КМАруда» и «Яковлевский» и 2 открытых карьера Лебединского и Стойленского ГОКов), 3 обогатительные фабрики, около 90 карьеров общераспространенных полезных ископаемых, 2 цементных завода, 10 крупных комбинатов ЖБК и СМ, сотни средних и мелких предприятий. Все эти предприятия в той или иной мере являются источниками загрязнения окружающей природной среды.

Отходы сахарных заводов, безусловно, можно отнести к одним из крупнотоннажных. Количество образующегося сатурационного осадка составляет 10-12% от массы перерабатываемой свеклы. Каждый завод перерабатывает в год до 1 млн. тонн свеклы. Всего в Белгородской области в настоящее время при работе 9 сахарных заводов в год образуется около 2 млн. т сатурационного осадка (дефеката).

Предприятия ежедневно сталкиваются с проблемой утилизации этих крупнотоннажных отходов, что вызвало необходимость разработки всевозможных способов применения дефеката в народном хозяйстве.

Поскольку в своем составе дефекат имеет ряд питательных веществ, были разработаны схемы внесения его в почву в качестве удобрений. Доказано увеличение эффективности удобрений при использовании их совместно с органическими и минеральными удобрениями [2], внесение известковых (дефекат) компонентов заметно улучшает состав гумуса [3].

Многими авторами предложено использовать образующийся дефекат для подщелачивания почв [4-8]. Химические показатели состава положительно характеризуют дефекат в качестве мелиоранта, однако для полной и объемлющей информации необходимо учитывать и другие составляющие.

В отходах некоторых предприятий содержание Pb, Co, Ni, и Zn превышает допустимые нормы в 1-3 раза. В дефекате ряда сахарных заводов превышение ПДК по Zn составило от 1,1 до 1,8 раз, Ni- от 1,4 до 7,0 раз, Pb – от 1,1 до 3,3 раза. Эти результаты показывают, что при использовании дефеката в качестве мелиоранта в каждом конкретном случае должна быть полная информация о всех ингредиентах как в дефекате, так и в почвах во избежание негативных последствий [9].

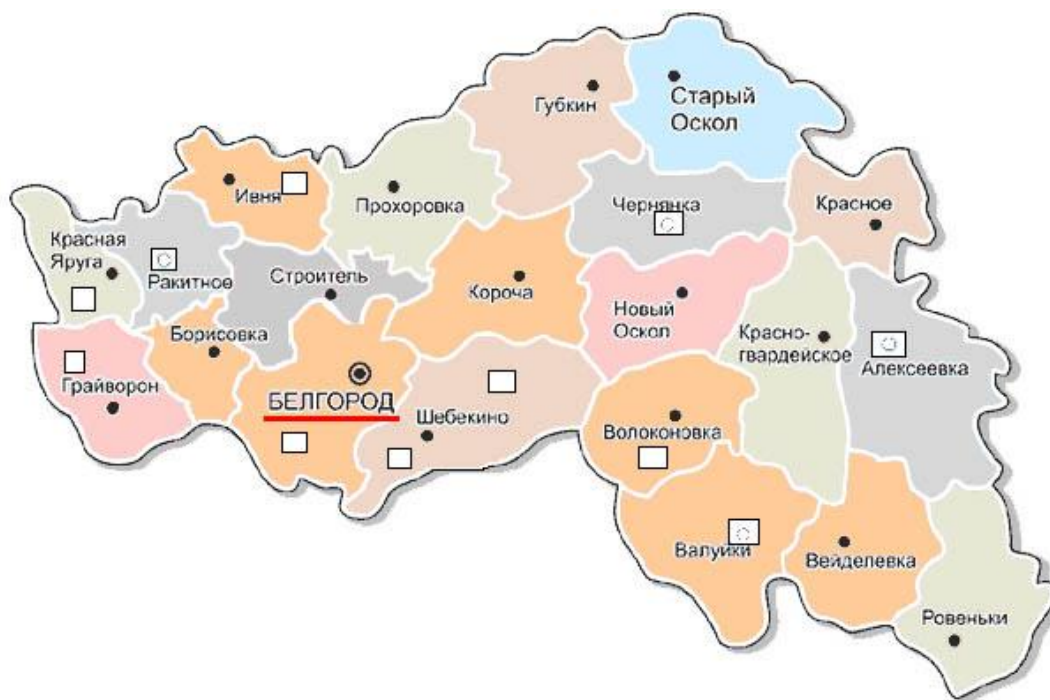


Рис. 1. Места расположения сахарных заводов в Белгородской области

Предложено также использовать дефекат в качестве добавки при производстве строительного кирпича. Введение дефеката в керамическую массу, содержащую 60-85% кальцита, позволяет получить кирпич улучшенных тепло-технических характеристик, за счет того, что при обжиге образуются силикаты кальция, натрия и других соединений, что позволяет получить пористое изделие с сохранением прочности [10].

Несмотря на широкое развитие темы утилизации дефеката, на сегодняшний день только небольшая его часть используется для минерализации почв, большая же часть вывозится в отвалы на поля фильтрации. В ходе хранения образующегося ежегодно на предприятиях дефеката происходит загрязнение атмосферы такими газами как H_2S , NH_3 , меркаптанами, проникновение загрязняющих веществ в водоносные горизонты [11].

Дефекат при производстве сахара образуется на стадии сатурации (рис. 2).

В основном он состоит из $CaCO_3$ (до 75%), некоторого количества сахара, адсорбированных органических веществ, несахаров, которые в процессе обработки соков образуют с кальцием нерастворимые соединения или адсорбируются на поверхности $CaCO_3$ [11].

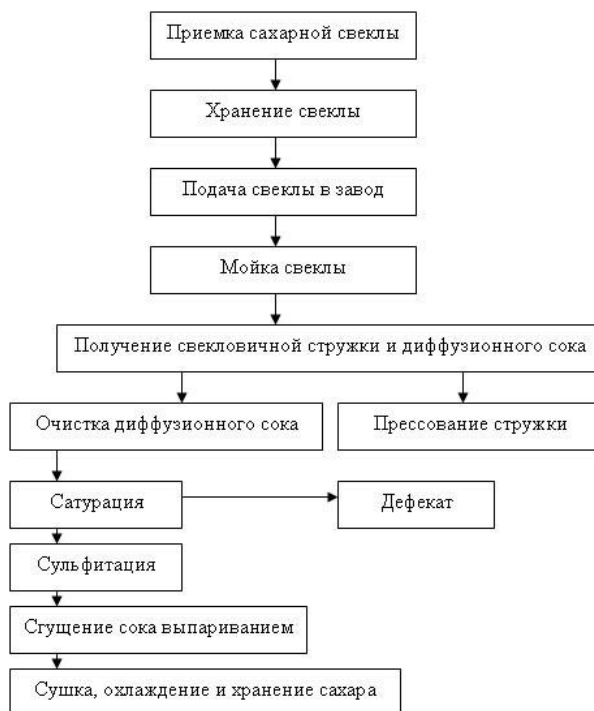


Рис. 2. Принципиальная схема производства сахара из сахарной свеклы

Физические свойства сатурационного осадка (СО) представлены в табл. 1, его ситовой анализ в табл. 2.

Таблица 1

Физико-химические свойства исходного СО

Цвет	Истинная плотность, $кг/м^3$	Насыпная плотность, $кг/м^3$	Электропроводность водн. вытяжки, $Ом^{-1}м^{-1}$	рН водн. вытяжки
Коричневый	2320	1240	0,080	8,8

Таблица 2

Ситовой анализ СО

Фракция, мм	>2	2	1,4	1	0,63	0,31	0,25	0,2	0,14	0,1	0,08	0,6	0,5
Масс. доля СО, %	-	2,2	4	8,1	12,7	19,6	20,2	15,5	7,6	5,1	2,5	2,5	-

Из таблиц видно, что исходный СО обладает мелкодисперсной структурой, что позволяет избежать стадии измельчения сырья при обработке СО, и слабощелочной реакцией водной вытяжки.

Минеральный состав исходного СО по результатам рентгенофазового анализа представлен в основном СаСО₃, о чем свидетельствует наличие соответствующих пиков d(A) = 3.875; 3.048; 2.505; 2.290; 1.922; 1.881; фиксируются примеси SiO₂ d(A) = 3.389 и глинистых минералов d(A) = 10.464; 7.081; 6.281. При термической

обработке дефеката происходит неполное сгорание органических веществ, образуется чистый углерод (сажа), частицы которого осаждаются на поверхности СаСО₃ (рис. 3). При этом происходит разложение кальциевых солей органических кислот с образованием СаО, о чем свидетельствует повышение рН водных вытяжек СО, обработанного при различных температурах. Следует отметить, что по структуре углерод, осевший на поверхности частиц СаСО₃, близок к структуре активированного угля марки КАД (рис. 3, в, г).

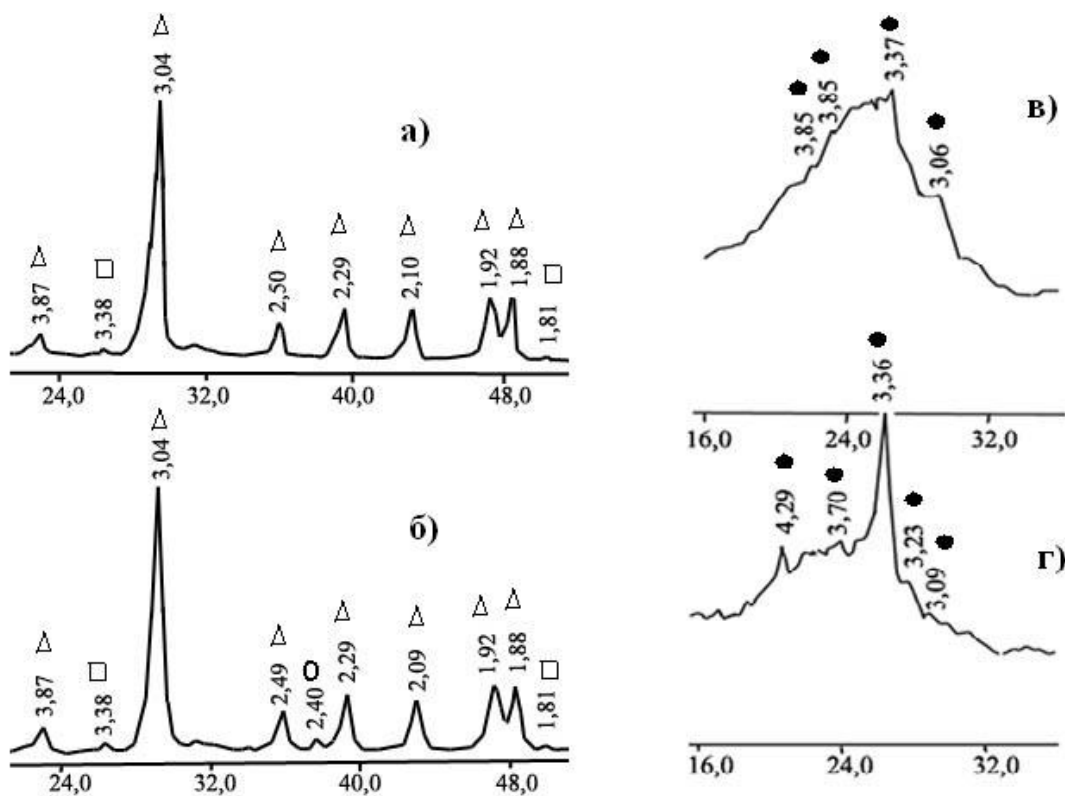
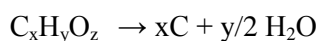
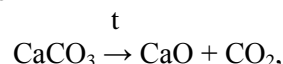


Рис. 3. РФА исходного СО (а), термообработанного (б), активированного угля марки КАД (в), угля, смытого с поверхности ТД (г). Обозначения: — СаСО₃ (кальцит); □ — SiO₂; ◻ — СаО; ● — С.

Нами предложено использовать сатурационный осадок для очистки многокомпонентных сточных вод, содержащих жиры, нефтепродукты, тяжелые металлы, красители и др. загрязняющие вещества. Для придания сатурационному осадку свойств сорбента исходный осадок подвергали термической обработке. При этом возможно разложение органических соединений по схеме:

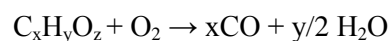
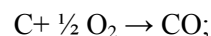


кроме того, может протекать частичное разложение СаСО₃:



а также происходит разложение кальциевых солей органических кислот.

Возможны и следующие реакции:



В таблице 3 представлены данные об изменении окраски насыщенного осадка в процессе его термической обработки в диапазоне от 500 до 700°C.

Таблица 3

Изменение окраски насыщенного осадка в зависимости от температуры прокаливания

Температура обжига, °С	Цвет порошка
500	коричневый
530	коричневый
560	темно-серый
580	черный
600	черный
620	черный
650	темно-серый
680	темно-серый
710	светло-серый

Изменение окраски насыщенного осадка от коричневой до черной свидетельствует о про-

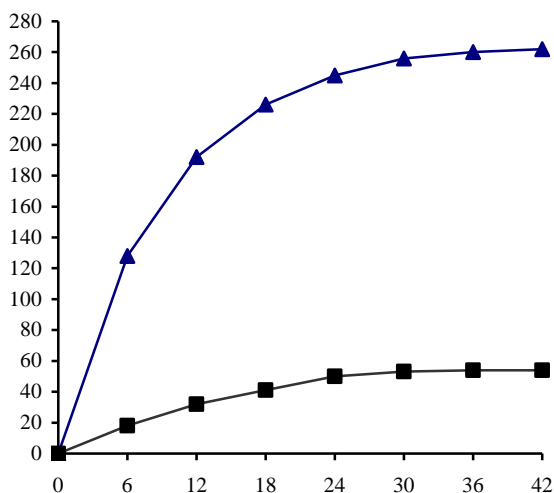


Рис. 4. Кривые адсорбции и десорбции красителя OR

На представленных выше рисунках видно, что кривая десорбции находится в непосредственной близости от оси O-X, что характеризует низкую концентрацию ионов красителей OR и МГ в растворе, смытых с поверхности ТСО.

Это свидетельствует о сильном взаимодействии ионов красителей с поверхностью ТСО, поэтому данный вид сорбционного взаимодействия классифицируется, как химическая адсорбция. Химическая адсорбция обусловлена возникновением химических связей между сорбентом и сорбатом, в отличие от физической, обусловленной наличием физического взаимодействия.

течении процесса обугливания органических веществ; а дальнейший процесс снижения интенсивности окраски можно объяснить протеканием процесса разложения CaCO_3 до CaO и CO_2 и сгоранием углерода. Наибольшая интенсивность черной окраски наблюдалась при температуре обжига 600 °С. Дальнейшее повышение температуры обжига нецелесообразно, поскольку происходит выгорание углеродного слоя. Таким образом, в результате термообработки дефеката был получен тонкодисперсный порошок, на поверхности частиц которого содержались продукты различной степени обугливания органических веществ.

Исследования сорбционных свойств термически модифицированного насыщенного осадка (ТСО) проводили на примере красителей «оранжевый R» (OR) и «метиленовый голубой» (МГ), (рис. 4, 5).

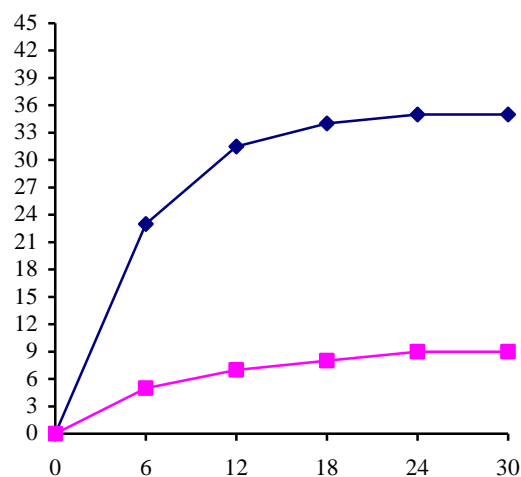


Рис. 5. Кривые адсорбции и десорбции красителя МГ

С целью апробации результатов, полученных на модельных сточных водах, были проведены испытания в лабораториях следующих очистных сооружений: ОАО «Волоконовский МКК» пгт. Волоконовка и МУП «Горводоканал», г. Алексеевка. (табл. 4,5)

Для исследования эффективности очистки на ОАО «Волоконовский МКК» отбирали сточные воды, поступающие после предприятия на поля фильтрации, к которым затем добавлялся модифицированный дефекат в количестве 30 г/л. Смесь перемешивалась в течение 30 минут при температуре 20 °С., затем фильтровалась через фильтр «белая лента». В очищенной воде определяли концентрации загрязняющих веществ.

Таблица 4

Результаты производственных испытаний на ОАО «Волоконовский МКК»

№	Ингредиенты	Концентрация, мг/л		Эффективность очистки, %
		До очистки	После очистки	
1	Взвешенные вещества	162,16	16,216	92,3
2	Сухой остаток	1636,25	163,26	91,5
3	Сульфаты	130,00	21,58	83,4
4	Фосфаты	14,01	2,07	85,2
5	ХПК	282,61	98,10	65,3
6	БПКполн	172,71	65,70	61,5
7	Железо общее	0,82	0,36	56
8	СПАВ анионактивные	0,069	0,027	60,2
9	Нефтепродукты	1,60	0,105	93,4
10	Жиры	25,75	2,781	89,2

Таблица 5

Результаты производственных испытаний на МУП «Горводоканал» г. Алексеевка

Добавка дефеката, г/л	Ингредиенты	Ед. измерения	До очистки	После очистки	Эффективность очистки, %
10	Жиры	мг/л	9,51	6,30	33,75
10	Нефтепродукты	мг/л	2,78	1,90	31,65
10	ХПК	мгО/л	408,55	295,2	27,74
10	pH		6,8	6,95	-
10	Сульфаты	мг/л	121,34	102,3	19,04
10	Фосфаты	мг/л	11,75	9,68	17,62
20	Жиры	мг/л	9,51	4,8	49,5
20	Нефтепродукты	мг/л	2,78	1,4	49,6
20	ХПК	мгО/л	408,55	242,3	40,7
20	pH		6,8	7,2	-
20	Сульфаты	мг/л	121,34	93,4	23,3
20	Фосфаты	мг/л	11,75	5,3	54,9
30	Жиры	мг/л	9,51	3,2	66,4
30	Нефтепродукты	мг/л	2,78	0,92	66,9
30	ХПК	мгО/л	408,55	181,4	55,6
30	pH		6,8	7,5	-
30	Сульфаты	мг/л	121,34	75,10	38,1
30	Фосфаты	мг/л	11,75	4,95	57,9

Исследование эффективности очистки на МУП «Горводоканал» проводили на сточных водах, поступающих на очистные сооружения. В серии экспериментов исходное pH воды – 6,8 температура 19°C, время перемешивания – 10 мин, отстаивания – 30 мин. Как показали результаты исследований, при добавлении к сточной воде ТСО в количестве от 10 до 30 г/л эффективность очистки от жиров возрастает от 33,75 до 66,4%. Кроме того, при добавке дефеката 3 г/л достигается эффективность очистки по сульфатам 38,1% по фосфатам – 57,9, достигается снижение ХПК на 55,6%, что свидетельствует о его способности очищать стоки от многих компонентов. Небольшое повышение pH от 6,8 до 7,5 при добавлении к сточной воде дефеката происходит вследствие растворения незначительного количества CaO, образовавшегося

при термической обработке дефеката при разложении кальциевых солей органических кислот.

Как показали результаты исследований, термически обработанный сатурационный осадок по многим характеристикам сопоставим с промышленными сорбентами. Полученный сорбент обладает высокой сорбционной емкостью с сильным взаимодействием с молекулами красителей, что является одним из показателей эффективности сорбента. Результаты производственных испытаний свидетельствуют о полифункциональных свойствах термически модифицированного сатурационного осадка, что следует из высоких показателей эффективности очистки по всем исследуемым ингредиентам. Это можно объяснить возможностью протекания процесса очистки параллельно по несколь-

ким механизмам: сорбционному, коагуляционному, реагентному. Возможность протекания очистки по перечисленным механизмам вытекает из химического состава обожженного сатурационного осадка и его физико-химических свойств. Так, высокая дисперсность частиц и присутствие углерода обуславливают сорбционные свойства, а присутствие СаО- наличие свойств коагулянта и реагента.

В целом, результаты исследований показывают, что использование сатурационного осадка для очистки сточных вод является перспективным.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Доклад «О санитарно-эпидемиологической обстановке в Российской Федерации в 2008 году.» - М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 467 с.
2. *Богатых, О.А.* Изменение урожайности озимой пшеницы и плодородия чернозема обыкновенного в зависимости от антропогенных факторов // Автореф. дис. канд. с/х наук, специальность 06.01.04. – агрохимия, Каменная Степь – 2007 г., 25 с.
3. *Донских, И.Н.* Влияние длительного применения различных систем удобрения на групповой и фракционный состав гумуса в выщелоченном черноземе / Мазин Н.Г., Авад Раед Авад, Рахимгалиева С.Ж., Батырханова Н.Ш. // Вестник сельскохозяйственной науки Казахстана, 2007, № 4 – с.21-23.
4. *Моргачева, Н.Н.* Агроэкологическое обоснование методов определения норм удобрений под озимую рожь в условиях лесостепи ЦЧЗ // Автореф. дис. канд. с/х наук, специальность 06.01.04. – агрохимия, Воронеж 2008 г., 24 с.
5. *Моргачева, Н.Н.* Влияние разных норм удобрений на урожай и качество зерна озимой ржи в условиях лесостепи ЦЧЗ / Н.Г. Мязин, Р.Д. Копцева, Н.Н. Моргачева // Агроэкологические проблемы в сельском хозяйстве: Сб. науч. тр. (в 2 частях). – Воронеж, 2005. – С. 73-76.
6. *Курносова, Е.В.* Изменение агрометеорологического состояния чернозема выщелоченного под действием дефеката и органических удобрений в условиях лесостепного Поволжья / дис. канд. с/х наук, специальность 06.01.02. – Пенза, 2005 г., 219 с.
7. *Воронин, А.А.* Динамика ферментативной активности чернозема обыкновенного в условиях полевого стационарного опыта Федерального полигона «Каменная степь» / Н.А. Протасова, Н.С. Беспалова // Вестник ВГУ. – Воронеж, 2006. - №2. – С. 18-25.
8. *Прокончук, І.В.* Автореф. дис. канд. с.-г. наук: 06.01.04 / Ефективність вапнування чорнозему опідзоленого Правобережного Лісостепу України за тривалого застосування добрив у польовій сівозміні // Нац. наук. центр «Ін-т ґрунтознав. та агрохімії ім. О.Н. Соколовського». – Х., 2003. – 19 с.
9. *Джувеликян, Х.А.* Экологическое состояние природных антропогенных ландшафтов центрального Черноземья / Автореф. дис. д-ра биол. наук по специальности 03.00.16 – экология, Петрозаводск – 2007 г. 50 с.
10. *Свергузова Ж.А.* Дефекат в очистке сточных вод / Ж.А. Свергузова // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов: сборник научных статей Международной научно-практической конференции / Щелкино (Украина), 5-9 июня 2006 г. – Харьков: Райдер. – Т.1. – С. 374-376.
11. *Наумов, А.Л.* Эффективность использования бентонита и дефеката сахарного производства в составе премикса при выращивании телят: дис. канд. с/х наук: 06.02.02 Пенза, 2003. – 121 с.