

Свергузова Ж. А., канд. техн. наук, доц.,
Ельников Д. А., аспирант,
Свергузова С. В., д-р техн. наук, проф.,

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДА САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

pe@intbel.ru

В работе описывается альтернативный способ очистки сточных вод молочной промышленности, содержащие в большом количестве жиры и белки, отходом сахарной промышленности – дефекатом. Приводятся сравнительные эксперименты с признанными сорбентами в области водочистки. По результатам исследований возможно судить о перспективности предлагаемого метода.

Ключевые слова: очистка, молочная промышленность, сорбция, сточные воды, отход сахарной промышленности.

Сорбционные методы очистки сточных вод в настоящее время базируются на применении природных и искусственных сорбционных материалов. Особенно эффективно применение сорбционных материалов при очистке многокомпонентных сточных вод, содержащих вещества различных классов химических соединений [1]. Примерами таких вод являются сточные воды молочной промышленности (МП). Основными компонентами сточных вод МП являются продукты биохимического разложения молока: органические кислоты, остатки жиров и белков. Они образуют с водой высокодисперсную эмульсию, способную сохраняться в относительно стабильном состоянии длительное время. Эти воды трудно поддаются очистке и быстро загнивают, при этом в воздух выделяются вредные и дурнопахнущие вещества: сероводород, меркаптаны, аммиак. Растекаясь по поверхности воды, жиры образуют пленку, которая перекрывает доступ кислорода к воде, что приводит к гибели гидробионтов.

Очистка сточных вод активными углями и их регенерация — процессы дорогостоящие. Дешевле и доступнее мог бы быть сорбент, полученный на основе промышленных отходов, обладающий высокой сорбционной емкостью и низкой себестоимостью.

В производстве сахара из сахарной свеклы на стадии сатурации, т.е. очистки диффузионного сока от несахаров при помощи извести, образуется дефекат, содержащий около 75 % CaCO_3 , до 22 % органических веществ и представляющий собой тонкодисперсную систему влажностью до 30 % и размером частиц 5...30 мкм.

Исходный дефекат (ИД) содержит органические примеси. В качестве рабочей гипотезы явилось предположение, что при определенных

условиях процесс окисления органических веществ можно свести не к полному сгоранию, а до стадии обугливания, т.е. получения частиц углерода, образующихся на поверхности CaCO_3 . Поскольку тонкодисперсный углерод обладает высокими адсорбционными свойствами, следовало ожидать, что полученный таким образом термически модифицированный дефекат может проявлять свойства сорбента, который можно будет использовать для очистки сточных вод. Таким образом, дальнейшая часть настоящей работы была посвящена разработке способа получения эффективного сорбента из кальцийсодержащего отхода сахарной промышленности (дефеката) и изучению его коллоидно-химических свойств.

Объектом исследований явился дефекат Дмитротарановского сахарного завода. В процессе работы также были исследованы сточные воды ОАО «Волоконовский МКК» и МУП «Водоканал» (г. Алексеевка) с целью оценки эффективности полученного сорбента.

Для получения углесодержащего сорбента ИД подвергали обжигу при различных температурах. В результате термообработки ИД был получен тонкодисперсный порошок черного цвета, на поверхности частиц которого содержатся продукты обугливания органических веществ.

Результаты РФА, представленные на рис. 1, свидетельствуют об образовании углерода при обугливании органических веществ, содержащихся в ИД. Полученный углерод подобен по структуре активированному углю марки КАД (рис. 1- в, г).

Физико-химические свойства продуктов термообработки ИД и их водных вытяжек представлены в табл. 1.

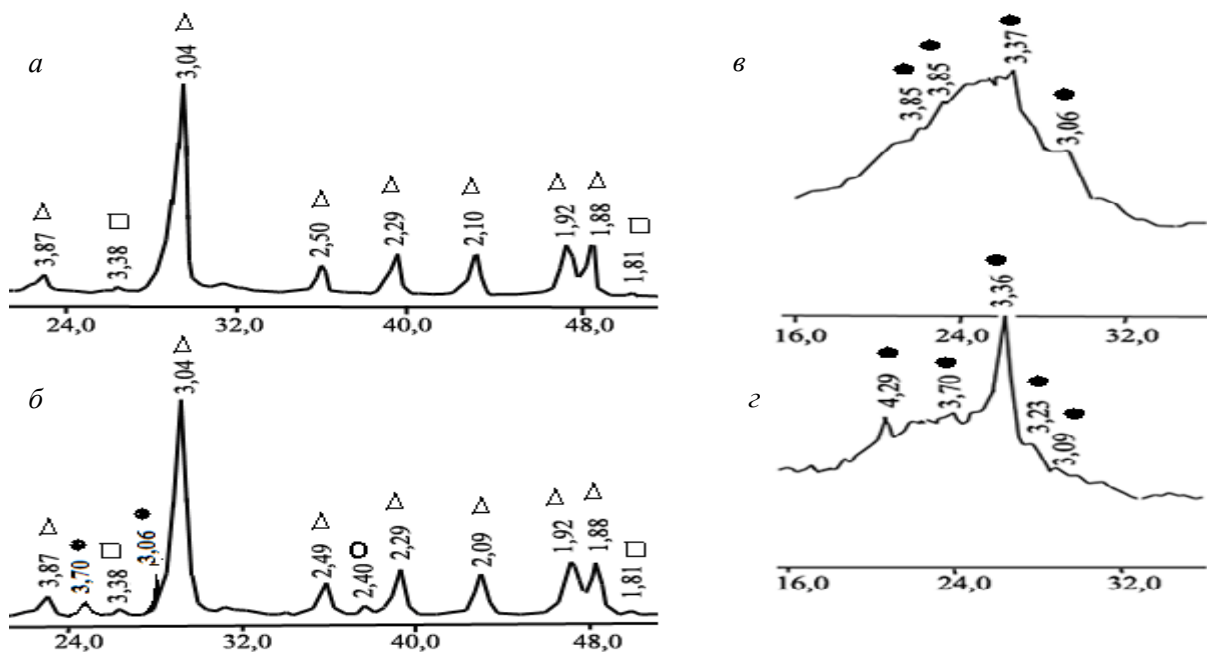


Рисунок 1. РФА исходного дефеката:

(а), термообработанного (б), активированного угля марки КАД (в), угля, смытого с поверхности ТД (г). Обозначения: Δ — CaCO_3 (кальцит); \square — SiO_2 ; \circ — CaO ; \bullet — C .

Таблица 1

Физико-химические свойства продуктов термообработки ИД и их водных вытяжек

Температура обжига ИД, °С	Цвет ТД	Продукты термообработки		Водные вытяжки*	
		Истинная плотность, кг/м ³	Насыпная плотность, кг/м ³	Электропроводн. Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	рН
ИД	Коричневый	2320	1240	0,080	8,8
560	Темно-серый	2700	1230	0,012	9,9
580	Черный	2710	1270	0,013	10,0
600	Черный	2720	1320	0,013	10,1
710	Светло-серый	2860	1430	0,045	12,5

* Содержание ТД и ИД в 1 литре составляло 10 г.

При обжиге происходит разложение кальциевых солей органических кислот, которые содержатся в ИД, с образованием CaO . Это приводит к повышению рН и электропроводности водной вытяжки ТД при повышении температуры обжига (табл. 1). Наличие небольшого количества CaO в ТД подтверждается данными РФА (рис. 1, б). Таким образом, температурный интервал обжига ИД от 580 до 600°С является оптимальным, поскольку в данном температурном интервале наблюдается наибольшее содержание углерода в ТД, что подтверждается данными исследований РФА (рис. 2).

Результаты седиментационного анализа ИД и ТД₆₀₀ показали, что при термообработке ИД происходит уменьшение средних размеров частиц от $D_{cp}=10$ мкм до $D_{cp}=1$ мкм, что можно объяснить разрушением исходных агрегатов вследствие механических напряжений, возникающих при паро- и газообразовании в процессе обжига ИД.

Для уточнения температуры начала интенсивного сгорания углерода проводился термogravиметрический анализ. Результаты исследования показывают, что сгорание углерода происходит в интервале температур 615...700 °С, поэтому проведение обжига ИД при температуре 600 °С позволит избежать разрушения углеродного слоя.

Для изучения физико-химических свойств полученного сорбента углерод с поверхности ТД отделяли от карбонатного компонента обработкой соляной кислотой. При этом карбонатная подложка растворялась, углерод оставался без изменений в виде тонкодисперсного порошка. Порошок промывали, высушивали, полученный продукт исследовали методом РФА (рис.1, г) и ИК-спектроскопии.

Анализ состава углерода, полученного с поверхности термически модифицированного дефеката (УТД), по результатам РФА показал наличие углерода различных модификаций (C_8 , C_{60}). Вероятно наличие ненасыщенных соеди-

нений углерода по типу карбена: =C=C=. Данное предположение было подтверждено исследованиями ИК-спектра ТД, а также взаимодействием

ТД с йодной водой, при котором наблюдалось ее обесцвечивание.

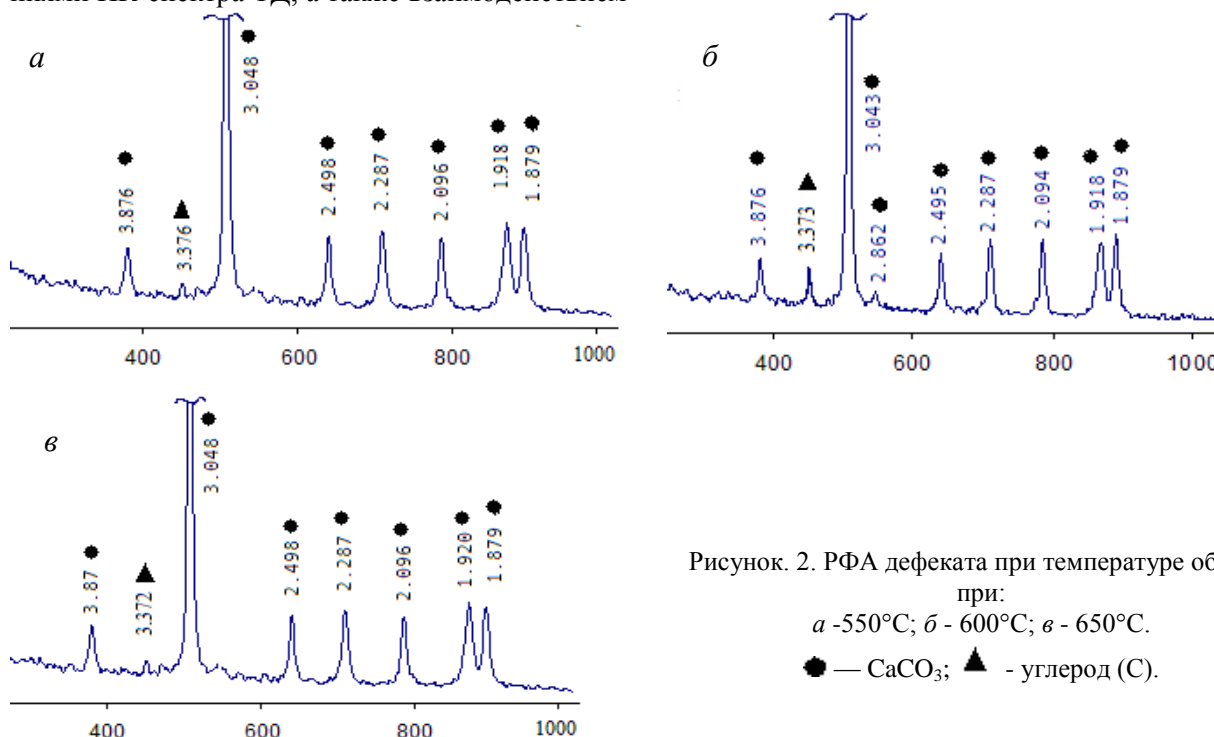


Рисунок 2. РФА дефекта при температуре обжига при:
 а - 550°C; б - 600°C; в - 650°C.
 ● — CaCO₃; ▲ - углерод (C).

Для исследования сорбционных свойств ТД и углерода, смытого с поверхности ТД (УТД) были получены изотермы адсорбции и десорбции метиленового голубого (МГ), представленные на рис. 3. На основании изотерм адсорбции можно сделать вывод, что адсорбция МГ на ис-

следованных сорбентах носит мономолекулярный характер. Десорбция МГ у исследуемых сорбентов протекает в незначительной степени. Время установления сорбционного равновесия находилось в диапазоне 50...60 мин.

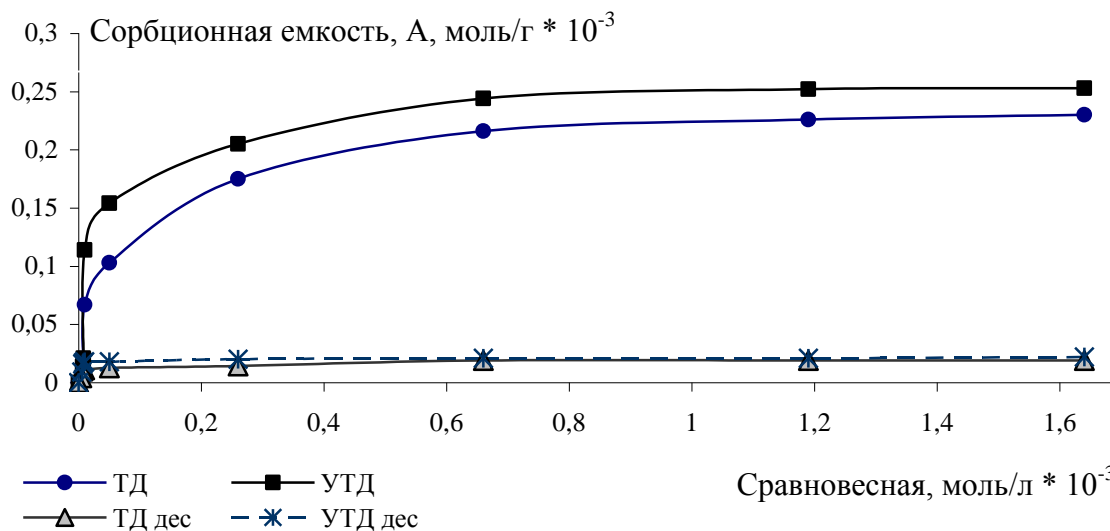


Рисунок 3. Изотермы адсорбции и десорбции метиленового голубого на поверхности ТД₆₀₀ и УТД

По изотерме адсорбции МГ была рассчитана удельная поверхность исследованных сорбентов, которая составила 72,2 и 87,2 м²/г для ТД и УТД, соответственно. Различия в величине удельной поверхности ТД и УТД можно объяснить меньшими размерами частиц углерода по сравнению с частицами CaCO₃.

На микрофотографиях (рис. 4) видно, что частицы ТД и УТД представляют собой объемные рыхлые конгломераты, имеющие выступы, трещины, каналы, что свидетельствует о большой дефектности их поверхности.

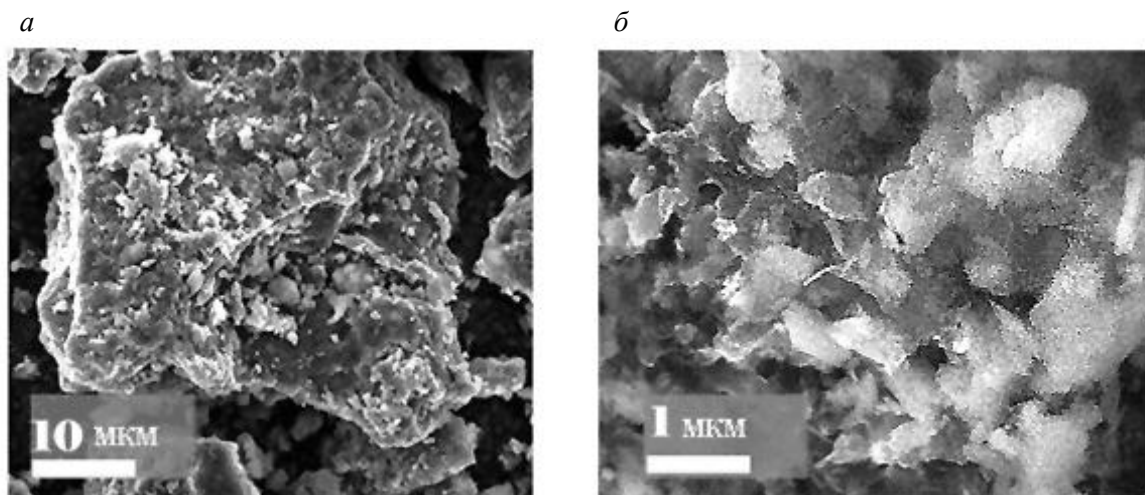


Рисунок 4. Микроструктура термически модифицированного при 600°C дефеката (а) и углерода, отделенного от его поверхности (б)

С целью более подробного изучения коллоидно-химических процессов, протекающих при очистке, были выбраны молочная кислота и аспарагин (L-аспарагина моногидрат) как типич-

ные представители органических кислот, присутствующих в сточных водах молокоперерабатывающих предприятий, для которых строились изотермы адсорбции и десорбции (рис. 5).

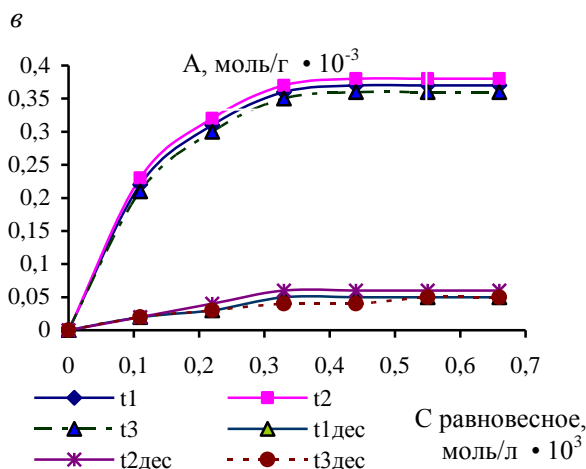
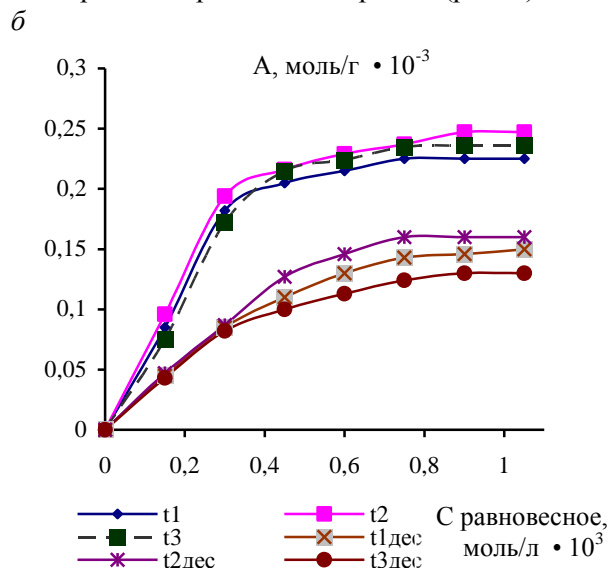
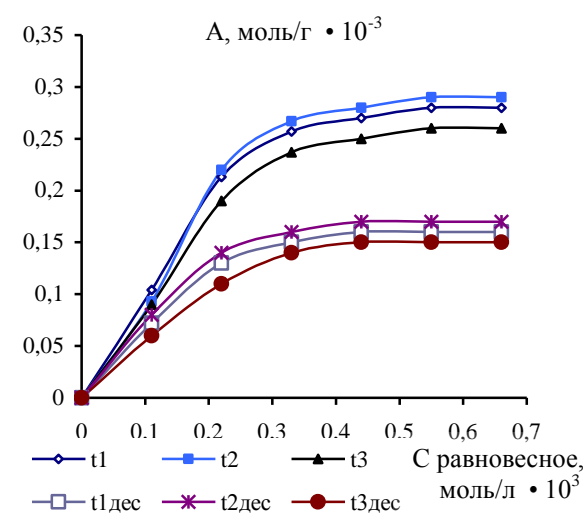


Рисунок 5. Изотермы адсорбции и десорбции молочной кислоты на УТД (а), на ТД(в) и аспарагина на ТД (б), где t1 = 10 °С, t2=20 °С, t3=30 °С

Время установления сорбционного равновесия при взаимодействии с молочной кислотой, зафиксированное в экспериментах, находилось в диапазоне 30...40 мин, при взаимодействии с аспарагином — 50...60 мин. Исходные парамет-

ры: температура раствора 20 °С, ХПК_{исх} = 300 мг О/л, количество сорбента 10 г/л.

На основании изотерм адсорбции были рассчитаны некоторые коллоидно-химические показатели, такие как величина посадочной

площадки веществ (S_0) и энергии адсорбции (ΔH), константы сорбционного равновесия.

Согласно расчетам, посадочная площадка для молочной кислоты на УТД составляет $52,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, для аспарагина на ТД — $53,3 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

Из результатов расчетов размеров посадочных площадок следует, что при адсорбции молекулы молочной кислоты и аспарагина располагаются под некоторым углом к поверхности, что можно объяснить влиянием амино- и оксигрупп в молекулах аспарагина и молочной кислоты.

Расчеты ΔH проводили графически, строя график в координатах

$$\ln C_p = f(1/T \cdot 10^3),$$

где T – температура, К; C_p – равновесная концентрация, моль/л. Фрагменты изостер для молочной кислоты при сорбции ее на УТД и ТД для аспарагина при сорбции его на ТД представлены на рис. 6.

На основании полученных графиков изостер рассчитывали энергию сорбционного взаимодействия ΔH . Полученные значения для взаимодействия молочной кислоты с УТД, молочной кислоты с ТД и аспарагина с ТД составили соответственно 5,8; 15,2 и 10,5 кДж/моль.

Полученные значения ΔH свидетельствуют о физико-химической природе сорбционного

взаимодействия исследуемых веществ с поверхностью ТД.

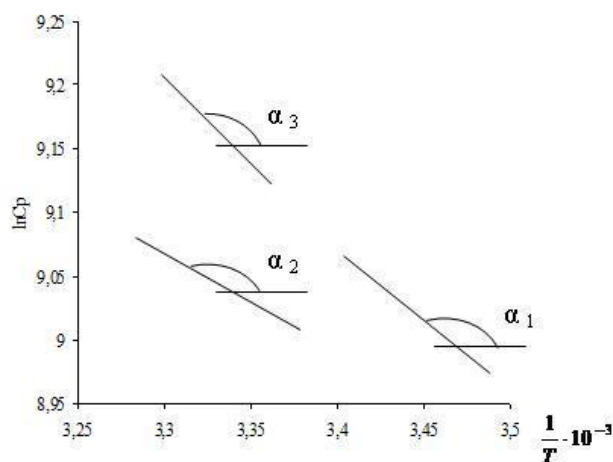


Рисунок 6. Фрагменты изостер сорбции для молочной кислоты при сорбции ее на УТД (α_1) на ТД (α_2), для аспарагина при сорбции его на ТД (α_3)

После обработки модельных вод, содержащих аспарагин и молочный жир дефекатом, были получены микрофотографии поверхности частиц термически модифицированного дефектата с частицами осевшего на нем аспарагина и молочного жира (рис. 7).

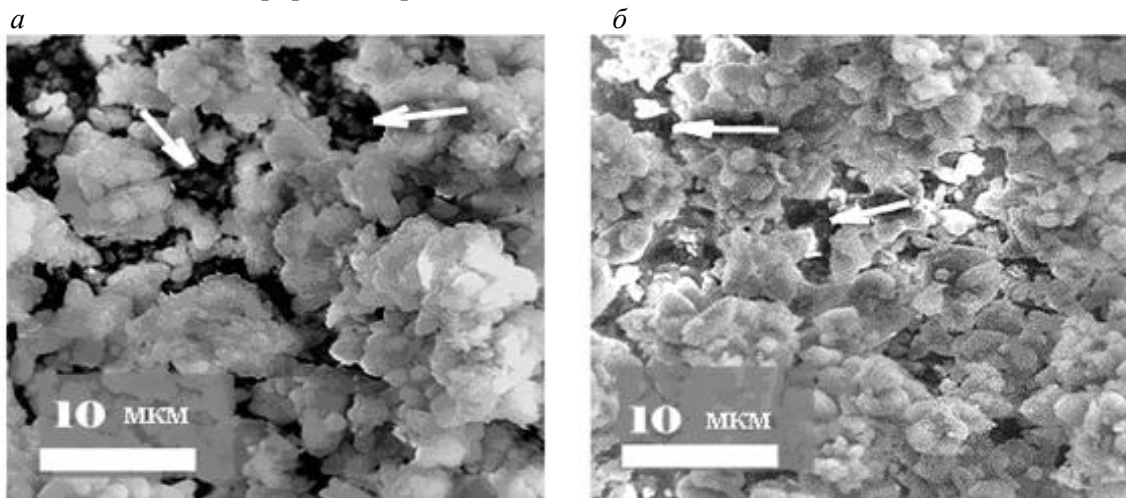


Рисунок 7. Микрофотографии ($\times 2000$) термически модифицированного дефектата с белковыми частицами (а) и частицами молочного жира (б),

где стрелками указана поверхность частиц ТД

Исследование зависимости эффективности очистки от температуры обжига ИД показали (рис. 8), что максимальная эффективность очистки достигается при температуре обжига 580...600 °С, а затем снижается. Это, по всей видимости, объясняется протеканием процесса выгорания углерода.

Результаты исследования зависимости сорбционных свойств от времени обжига дефектата при температуре 600°С показали, что оптимальным временным интервалом является

обжиг в течение 0,5 ч. Более продолжительный обжиг является экономически нецелесообразным, так как при дальнейшем обжиге исходного дефектата эффективность очистки возрастает незначительно.

Исследования по сравнению эффективности ТД и активного угля марки КАД показали (рис. 9), что при добавлении сорбента КАД в количестве 10 г/л к модельным водам эффективность составляет до 92%, в то время как при

добавлении той же массы ТД достигается очистка в 85%.

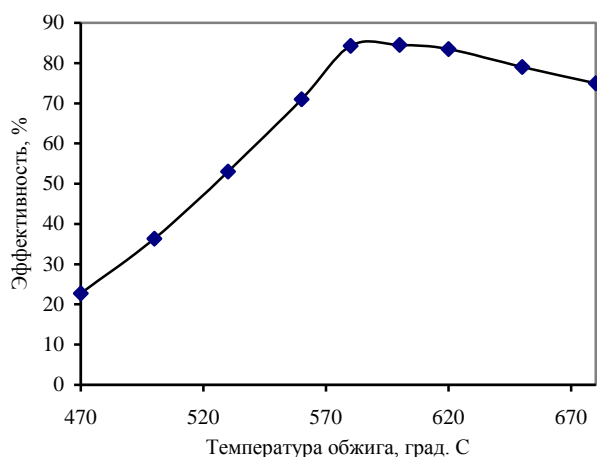


Рисунок 8. Зависимость эффективности очистки модельных сточных вод от температуры обжига дефеката, время обжига 30 мин

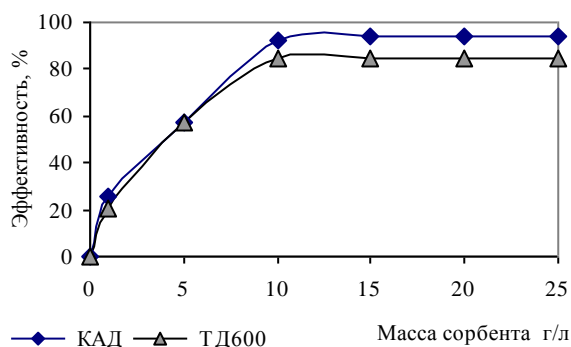


Рисунок 9. Зависимость эффективности очистки модельных растворов от соотношения сорбент/сорбат

Установлено, что оптимальным диапазоном температур процесса водоочистки для ТД₆₀₀ является 20...30°C, при котором эффективность очистки максимальна и составляет 86% по ХПК.

При изучении зависимости эффективности очистки от рН модельных сточных вод было выявлено, что оптимальным значением рН для очистки дефекатом является 8. При этом обеспечивается эффективность очистки 86%.

Результаты исследований показали, что оптимальным временным интервалом для проведения процесса при указанных условиях является 0,5 ч, при этом эффективность очистки для ТД составляет 86%, для КАД — 94%.

В процессе сорбционной очистки сточных вод МП участвуют вещества различных классов соединений, которые оказывают влияние на процесс сорбции. Комплексным показателем

эффективности очистки может служить изменение химического потребления кислорода (ХПК).

Для сравнения характеристик полученного нами и известного сорбента использовали активированный уголь марки КАД.

В производственных условиях образующиеся сточные воды до выхода на очистные сооружения находятся в производственном цикле несколько часов. Сточные воды молокоперерабатывающих предприятий на сбросе характеризуются значениями ХПК от 100 до 900 мг О₂/л, в зависимости от производимой продукции. Модельные растворы сточных вод готовили путем разбавления цельного молока до концентраций, близких по значениям ХПК к сточным водам молокоперерабатывающих предприятий и выдерживали полученную жидкость в течение 5...6 ч при комнатной температуре. В исходных растворах ХПК находился в пределах 290...300 мг О/л.

Результаты опытов показывают (рис. 10), что эффективность очистки увеличивается с повышением дисперсности материала и достигает максимальных значений для наиболее тонкодисперсной фракции: 85,3% для ТД и 95,2% для КАД.

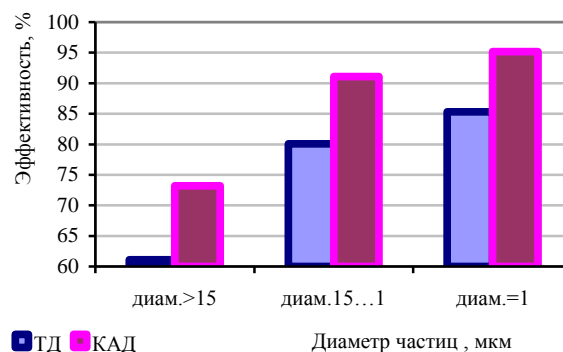


Рисунок 10. Влияние размеров частиц сорбентов на эффективность очистки

Таким образом, в ходе исследований была доказана перспективность использования отхода сахарной промышленности для очистки сточных вод.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Смирнов, А. Д. Сорбционная очистка воды / А. Д. Смирнов. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
2. Тарасова, Г. И. Перспективы переработки дефеката – отхода сахарной промышленности для получения сорбента / Г. И. Тарасова, Ж. А. Свергузова // Междунар. Конф. – Харьков.: Сотрудничество для решения проблемы отходов, 2005. – 342 с.