

УДК 544.723.212:662.7

АДСОРБЦИОННО-ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Григорьев В.С., Мазалов Д.Ю., Свитцов А.А., Соловьев С.А., Федотов А.В.
ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский технологический институт ремонта и эксплуатации машинно-тракторного парка», Москва, e-mail: 1117731@mail.ru

Исследована адсорбционная активность твердых промышленных и сельскохозяйственных отходов по отношению к растворенным органическим соединениям молочной сыворотки. Проведена оценка сорбционной емкости восьми таких материалов. На двух материалах с наиболее высокой адсорбционной емкостью – отходах коксового производства и гречневой лузге – проведено исследование по очистке от растворенных органических веществ кислой молочной сыворотки. Получены изотермы адсорбции органических веществ молочной сыворотки на отходах коксового производства и гречневой лузге. Исследована седиментационная устойчивость суспензии отходов коксового производства. Показано, что коэффициент очистки при использовании гречневой лузги практически не зависит от концентрации органики в исходном растворе. Последующее окисление насыщенного органикой адсорбента в условиях СКВО обеспечивает полную утилизацию и сорбента, и адсорбированных веществ с получением очищенной воды и избыточной энергии, что позволит решить проблему очистки стоков предприятий АПК.

Ключевые слова: органические примеси, адсорбция, сточные воды, молочная сыворотка, суспензия, гречневая лузга, коксовые отходы, сверхкритическая вода

THE ADSORPTION-OXIDATION TECHNOLOGY TREATMENT OF WASTEWATER CONTAINING ORGANIC POLLUTION

Grigorev V.S., Mazalov D.Yu., Svittsov A.A., Solovev S.A., Fedotov A.V.
Federal state budgetary institution «All-russian Research Institute for the Agricultural Machines and Harvester Engineering Technology and Service», Moscow, e-mail: 1117731@mail.ru

The adsorption activity of the solid industrial and agricultural waste in relation to the dissolved organic compounds of whey is investigated. The assessment of sorptive capacity of 8 such materials is carried out. On two materials with the highest adsorbability – a wastage of coking production and a buckwheat peel – research on cleaning of the dissolved organic matters of sour whey is conducted. Adsorption isotherms of organic matters of whey on a wastage of coking production and a buckwheat peel are received. Sedimentation stability of suspension of a wastage of coking production is investigated. It is shown that the cleaning coefficient when using to a buckwheat peel practically does not depend on concentration of organic chemistry in initial solution. The subsequent oxidation of the adsorbent sated with organic chemistry in the conditions of SKVO provides the complete utilization of both a sorbent, and adsorbates with receiving treated water and excess energy that will allow to solve a problem of cleaning of drains of the enterprises of agrarian and industrial complex.

Keywords: organic impurity, adsorption, sewage, whey, suspension, buckwheat pod, coke waste, supercritical water buckwheat husks, wastewater, serum, organic contaminants, sorption

Негативное воздействие сельскохозяйственной деятельности на окружающую среду связано с постоянно возрастающим потреблением природных ресурсов, но еще больше с генерацией жидких и твердых отходов и самого сельского хозяйства, и перерабатывающей промышленности. Выращивание животных, переработка молока, производство биоэтанола, пива, сахара, крахмала и еще множества продуктов сопровождается образованием большого количества сточных вод [6]. Практически все компоненты этих стоков имеют органическую природу и могут служить сырьем для получения кормовых добавок, производства метана, а иногда и ценнейших химических реагентов, фармацевтических препаратов, пищевых БАД и т.п. Но всегда это связано со сложными технологиями, дорогим оборудованием, с образованием

вторичных отходов и очень редко бывает экономически оправдано.

Все эти отходы – это накопители энергии, бесплатный энергоноситель, но он становится дорогим, если мы займемся получением сухого топлива, поскольку традиционное сжигание в печах не терпит воды. Но есть принципиально иной способ окисления – сверхкритическое водное окисление (СКВО) [5]. Здесь, наоборот – вода необходима. Если ее привести в сверхкритическое состояние, т.е. поднять температуру выше 374,2°C, а давление – выше 217,6 атм, то в этом новом состоянии вода становится как бы каталитической средой, в которой реакции окисления кислородом воздуха протекают в сотни и тысячи раз быстрее, чем окисление озонном, перекисью водорода и любым другим окислителем в нормальных условиях.

Состояние это называется сверхкритический флюид, и теория этого явления довольно тщательно разработана [1]. Нам же важна его прикладная часть. Поскольку реакция окисления экзотермична, существует некоторая граничная концентрация органики в воде, после которой процесс становится самоподдерживающимся, т.е. не требующим внешнего нагрева исходной смеси. Более того, работа с еще более высокими концентрациями органики обеспечивает генерацию избыточного тепла, которое может утилизироваться для получения тепловой или электрической энергии. Для этого надо обеспечить необходимое и довольно высокое содержание органики в исходной смеси. В единицах химического потребления кислорода (ХПК) граничное содержание составляет 50 000 мгО₂/л. Для универсализации метода интересно использовать адсорбционные свойства некоторых твердых органических отходов перерабатывающей и других отраслей промышленности. Такие отходы в диспергированном виде вводятся в сточную воду, суспензия выдерживается некоторое время для достижения равновесия адсорбции, затем сгущается отстаиванием, фильтрованием, центрифугированием до оптимальной для СКВО концентрации и подвергается полному окислению в водной среде.

Цель исследования – изучение возможности концентрирования органических веществ отходами промышленности и АПК с их последующей деструкцией в условиях гидротермального сверхкритического окисления.

Материалы и методы исследования

Потенциальные адсорбенты были оценены по стандартной методике [2] на растворе кислого оранжевого, химическая формула C₃₁H₂₈N₂Na₄O₁₃S₂, молекулярная масса 760. Раствор имел концентрацию

1,5 г/л, адсорбционная способность рассчитывалась по уравнению

$$A = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}) \cdot V}{M_{\text{сорб}}}, \text{ мг}, \quad (1)$$

где C_{исх} и C_{ост} – начальная и остаточная концентрация вещества в растворе, мг/л; V – объем исх. раствора, л; M_{сорб} – масса введенного сухого сорбента, г.

Для измерения концентрации кислого оранжевого использовали параметр оптической плотности раствора, измеряемый на фотоэлектроколориметре КФК-3 с длиной волны 440 нм. Пользуясь построенным калибровочным графиком, по измеренной величине оптической плотности определяли концентрацию вещества. На 25 мл исходного раствора вносились 0,11 г сорбента, при непрерывном перемешивании суспензия выдерживалась 3 часа. Затем сорбент отделялся от раствора с помощью бумажного фильтра «Синяя лента», в фильтрате определялась оптическая плотность, а затем остаточная концентрация.

Перед испытанием сорбенты исследовались на дисперсный состав и при необходимости измельчались в лабораторной шаровой мельнице. Дисперсный состав определялся на установке, состоящей из монокулярного микроскопа марки Levenhuk 40Д, присоединенной к нему цифровой камеры-окуляра марки DCM-35 и персонального переносного компьютера. Для определения размера капель применялось программное обеспечение ScopePhoto 3.0.

На рис. 1 представлены примеры дисперсных распределений некоторых сорбентов. Основным требованием по дисперсности было отсутствие частиц с размером более 100 мкм. Необходимо отметить, что измельчение сорбента незначительно увеличивало его сорбционную емкость, поскольку адсорбция обусловлена внутривязной поверхностью частиц. Такая операция необходима только для снятия проблем будущего окисления твердых частиц в реакторе СКВО. Кроме того, измерялась зольность сорбентов по стандартной методике [3]. С точки зрения применимости сорбента в реакторе СКВО зольность не должна быть значительной, чтобы избежать забивания коммуникаций образующимися в процессе окисления нерастворимыми осадками.

Результаты оценки сорбционных свойств различных материалов представлены в табл. 1.

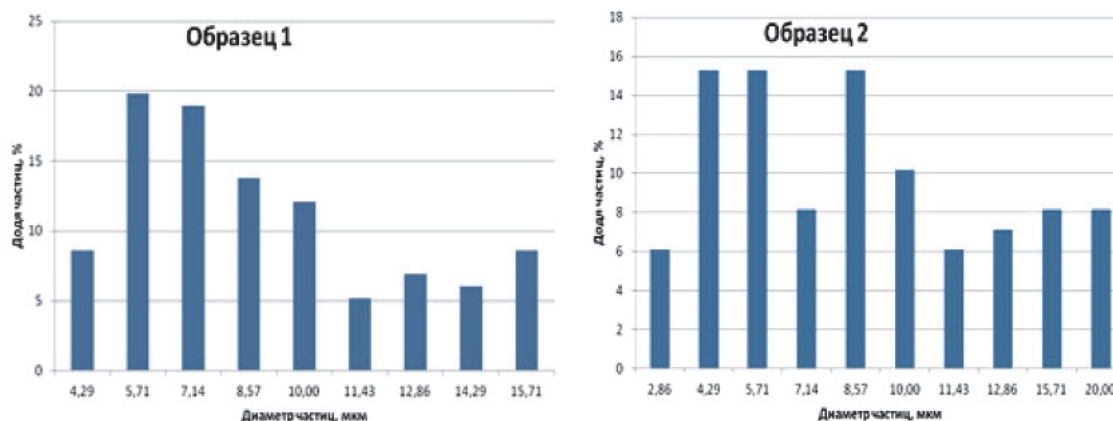


Рис. 1. Распределение частиц по размерам для активированного угля (образец 1) и коксовой пыли (образец 2)

Таблица 1

Характеристики исследуемых адсорбентов

№ п/п	Сорбент	Максимальный размер частиц, мкм	A, мг/г	Зольность, %
1	Активированный уголь марки АУ 116А	< 20,0	142,9	–
2	Коксовая пыль – отходы коксового производства ОАО «Москокс»	< 120,0	104,3	10–12
3	Сажа – технический углерод марки П-803	< 15,0	68	–
4	Препарат коллоидального графита марки С-1 (ТУ 113-08-48-63-90)	< 25,0	79,6	–
5	Поролас Т	< 100,0	74,7	–
6	Поролас А	< 115,0	77,7	–
7	Мука древесная марки (ГОСТ 16361-87)		68,6	0,3
8	Древесные опилки	< 200	69,5	–
9	Гречневая лузга	< 200	110,5	1,6

Для сравнения был испытан также лучший на сегодня молекулярный сорбент – порошковый активированный уголь. Поскольку стоимость его велика, применение АУ в предлагаемой технологии не предусматривается, но сопоставление с ним других сорбентов весьма показательно. То же относится к синтетическому молекулярному сорбенту Поролас, который в последние годы стал очень популярен, поскольку практически единственный, который поддается регенерации при нагревании. Коллоидальный графит – это востребованный на рынке продукт, но назначение его совершенно иное – как присадка в смазке для снижения сопротивления трению. Коксовая пыль – отход коксохимического производства, на одном только предприятии в год образуется до 20 тысяч тонн коксовой пыли, которая не имеет применения. У нее относительно высокая зольность, полифракционный состав, но частиц более 100 мкм – всего лишь около 10%. Сажа или технический углерод имеет очень широкое применение (производство резины, пигментов), однако в процессе получения, особенно в неконтролируемых условиях, образуется большое количество некондиционного продукта, который вполне может быть использован в предлагаемой технологии. Размер частиц сажи – самый малый из всех испытанных. Древесная мука испытывалась как природный материал с очень низкой зольностью. Уже первые эксперименты показали, что с водой она образует тестообразную структуру по всему объему. Этот гель разделению не поддается. Древесные опилки таким свойством не обладают, их производство в лесотехнической отрасли огромно и перспективы их применения есть, если решить проблему их всплытия и сложного перемешивания с водой. Гречневая лузга – отход производства гречневой крупы, и в нашей стране ее образуется довольно много. Исходная лузга – это чешуйки размером 3–5 мм, поэтому их необходимо измельчать. Лузгу измельчали в шаровой мельнице в течение 20 ч и отсеивали фракцию менее 100 мкм.

С точки зрения адсорбционной емкости только у коксовой пыли и гречневой лузги она была на 20–30% больше, чем у всех остальных сорбентов, но все равно на 30% ниже порошкового активированного угля. У остальных материалов сорбционная емкость примерно в 2 раза уступает активированному углю,

что, однако, не исключает возможность их использования в предлагаемой технологии. Увеличение дозы этих материалов может быть компенсировано их низкой стоимостью.

Адсорбционную способность материалов по отношению к органосодержащим стокам оценивали по изменению параметра «химическое потребление кислорода (ХПК)», который характеризует содержание растворенных органических веществ в растворе. Измерение ХПК проводили по известной методике [4]. В качестве окисляющего реагента использовали бихромат калия в среде серной кислоты. Нижний предел чувствительности метода – 5 мгО₂/л.

Эксперименты проводили на стоках творожного производства – кислой молочной сыворотке, которую при необходимости разбавляли водой. В отмеренный объем исходного раствора (500 мл) вводили 100 г сухого сорбента, выдерживали под перемешиванием 10–30 мин, а затем отстаивали при охлаждении и анализировали осветленную жидкость на ХПК. Качество очистки воды оценивали по параметрам:

$$\Delta \text{ХПК} = \text{ХПК}_{\text{исх}} - \text{ХПК}_{\text{ост}}; \quad (2)$$

– коэффициент очистки

$$K_{\text{оч}} = \frac{\text{ХПК}_{\text{исх}} - \text{ХПК}_{\text{ост}}}{\text{ХПК}_{\text{исх}}}. \quad (3)$$

Результаты исследования и их обсуждение

Для экспериментов были выбраны два наиболее емких сорбента – коксовая пыль и гречневая лузга. Уже первые эксперименты показали, что скорость процесса адсорбции достаточно велика и практически полностью процесс завершается в первые минуты (табл. 2). Это важное обстоятельство для будущего проектирования установок.

Полностью соответствуют теории молекулярной адсорбции и зависимости поглощательной способности сорбентов от концентрации растворенной органики в исходном растворе (рис. 2).

Таблица 2

Поглотительная способность сорбентов

№ п/п	Наименование сорбента	Продолжительность стадии перемешивания	ХПК _{исх} , мгО ₂ /л	ХПК _{ост} , мгО ₂ /л	ΔХПК, мгО ₂ /л
1.	Коксовая пыль	10 мин	68000	42200	25800
2.	Коксовая пыль	30 мин	62700	40100	22600
3.	Коксовая пыль	10 мин	18700	7300	11400
4.	Коксовая пыль	30 мин	23100	10800	12300
5.	Гречневая лузга	10 мин	23100	6500	16600
6.	Гречневая лузга	20 мин	25300	7900	17400

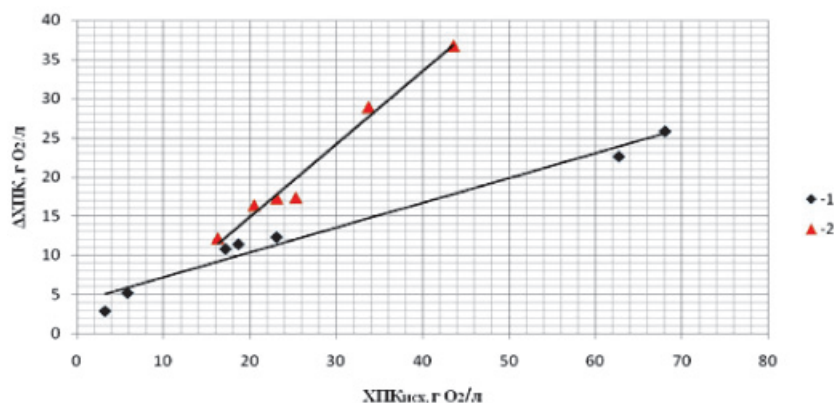


Рис. 2. Зависимость изменения ХПК раствора молочной сыворотки от исходного значения ХПК раствора:
1 – отходы коксовой пыли; 2 – гречневая лузга

Прямолинейность зависимостей подтверждает наличие равновесия при адсорбции, они представляют собой типичные изотермы адсорбции, угол наклона которых характеризует адсорбционный потенциал пористого вещества. Из рисунка видно, что гречневая лузга – более эффективный адсорбент, чем коксовая пыль. Кроме того, изотермы адсорбции

дают необходимую информацию проектировщику при расчете ступенчатости процесса.

Преимущества гречневой лузги проявились и на зависимости коэффициента очистки от концентрации органических веществ (рис. 3). Если с ростом концентрации коксовая пыль очищает хуже, то гречневая лузга свою эффективность сохраняет.

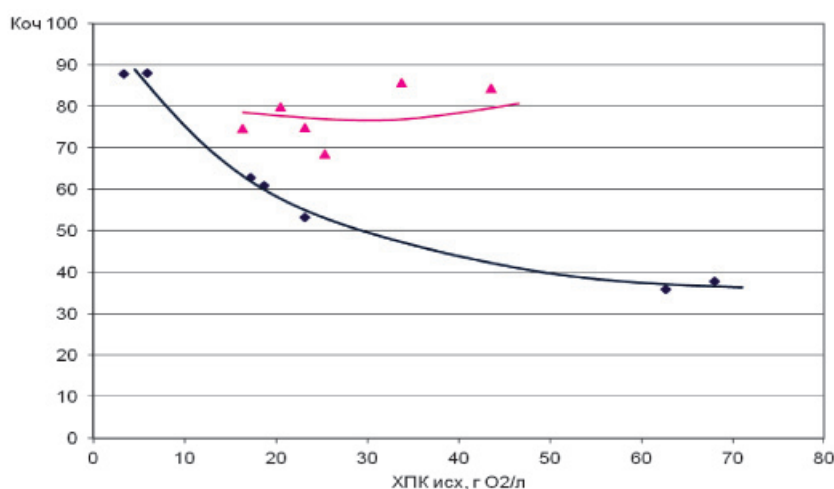


Рис. 3. Изменение коэффициента очистки с ростом концентрации органики в исходном растворе:
◆ – коксовая пыль; ▲ – гречневая лузга

Не менее важным свойством сорбента является его способность сгущаться в водной суспензии, что нагляднее всего проявляется в его седиментации. Как уже отмечалось ранее, концентрирование необходимо для достижения такого содержания окисляемых компонентов, когда процесс СКВО становится самообеспечиваемым. Проверка сорбентов на осаждение показала, что коксовая пыль осаждается быстро и образует довольно плотный осадок, что может отрицательно сказаться на устойчивости работы реактора СКВО. Седиментационную устойчивость можно повысить добавлением стабилизаторов суспензии, что было испытано на системе «коксовая пыль – вода». Добавка 1% полиэтиленгликоля и дополнительное перемешивание уменьшили скорость оседания в 2–3 раза.

Окисление твердых органических отходов, в том числе с адсорбированными ими веществами проводили в условиях СКВО при избытке окислителя на 20% больше стехиометрического. В качестве окислителя использовали кислород воздуха и перекись водорода. Результаты сжигания некоторых из них представлены в табл. 3. Выяснилось, что процесс окисления проходит практически полностью до значений ХПК, допускающих сброс в канализацию (250 мгО₂/л).

Таблица 3
Результаты окисления органических отходов

№ п/п	Наименование окисляемого материала	ХПК в исх. смеси, мгО ₂ /л	ХПК в конденсате, мгО ₂ /л
1	Отходы коксового производства	120000	не обн.
2	Гречневая лузга	16800	200
3	Молочная сыворотка	20200	150
4	Гречневая лузга после обработки в молочной сыворотке	68100	220

Выводы

Показано, что некоторые твердые отходы химической и перерабатывающей промышленности обладают сорбционной активностью по отношению к растворенным органическим соединениям. Проведена оценка сорбционной емкости восьми материалов.

На двух материалах с наиболее высокой адсорбционной емкостью – коксовой пыли и гречневой лузге – проведено исследование по очистке от растворенных органических веществ кислой молочной сыворотки. Показано, что коэффициент очистки при использовании гречневой лузги практически не зависит от концентрации органики в исходном растворе.

Последующее окисление насыщенного органикой адсорбента в условиях СКВО обеспечивает полную утилизацию и сорбента, и адсорбированных веществ с получением очищенной воды и избыточной энергии, что позволит решить проблему очистки стоков предприятий АПК.

Список литературы

1. Горбатый Ю.Е., Бондаренко Г.В. Сверхкритическое состояние воды. – Сверхкритические флюиды // Теория и практика. – 2007. – № 2. – С. 24–47.
2. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. – М.: Изд-во стандартотом, взамен ГОСТ 4453-48, введение 01.07.1977, год издания 1977. – 23 с.
3. ГОСТ 11022-95. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. – М.: Стандартинформ, взамен ГОСТ 11022-90, введение 01.01.1977, год издания 2006. – 8 с.
4. ГОСТ 31859-2012. Вода. Определение химического потребления кислорода. – М.: Стандартинформ, введение 01.01.2014, год издания 2014. – 11 с.
5. Мазалов Ю.С., Свитцов А.А. Глубокая очистка широкого спектра. Применение СКВО для переработки отходов органической природы // Вода Magazine. – 2014. – № 1(77). – С. 36–38.
6. Макарец Н.Г. Кормление сельскохозяйственных животных. – К.: ГУП «Облиздат», 1999.