

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВООБРАЗУЩЕГОСЯ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ОСАДКА САХАРНЫХ ЗАВОДОВ С ЦЕЛЬЮ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

С.Т.ЧЕРИКОВ, М.Б.БАТКИБЕКОВА, А.Б. ОМУРЗАКОВА

E.mail. ksucta@elcat.kg

Кант чыгаруучу заводдон чыккан жаңы чыпкаланган калдыктарды баалу органикалык кошулмасы менен башка өндүрүштөргө колдонуу максатында алардын физикалык-химиялык мүнөздөмөлөрү изилденди.

Изучены физико-химические характеристики новообразующегося фильтрационного осадка сахарных заводов с ценным органическим содержанием с целью использования его в других отраслях.

Studied physical and chemical characteristics of the new-forming filtration rainfall sugar factory valuable organic content with the aim of its use in other industries.

В новообразующемся фильтрационном осадке сахарных заводов содержится 75...80 % CaCO_3 и 20...25 % органических и минеральных несугаров, в том числе азотистых и безазотистых органических соединений (белка, пектиновых веществ, кальциевых солей щавелевой, лимонной, яблочной и других кислот, сапонина, минеральных веществ и др.). По некоторым данным, в фильтрационном осадке содержится до 0,15 % калия, до 0,4 % азота, до 0,7 % оксида фосфора к массе осадка /1/.

Фильтрационный осадок сахарного производства является источником значительного количества минеральных веществ и, в первую очередь, кальция, он может использоваться в качестве минеральной подкормки для сельскохозяйственных животных и птицы /2/. Поэтому актуальными являются исследования в области определения его качественных показателей как сырья для комбикормовой промышленности и разработки технологических приемов его подготовки к использованию в производстве комбикормовой продукции.

ГипроНИИсахпромом предложен способ получения коагулянта из новообразующегося фильтрационного осадка, который может быть применен для интенсификации отстаивания транспортно-моечных вод. Способ заключается в том, что осадок обрабатывается соляной кислотой, щелочью и используется вместо известкового молока /3/.

Мы с целью использования новообразующегося фильтрационного осадка в других отраслях, например, для получения сорбента для очистки сточных вод и других жидкостей, добавочного сырья для комбикормов всесторонне изучали физико-химический состав начиная с этапа образования осадка до новообразующего фильтрационного осадка.

Для обжига известняка чаще всего используют твердые топлива: кокс или антрацит марок АО и АК. На сахарных заводах Кыргызской Республики в основном используют кокс. При обжиге известняка продукты сгорания кокса перемешиваются с оксидом кальция. Чтобы знать, влияет ли это перемешивание на химический состав оксида кальция, мы проверяли состав известняка и кокса по отдельности (табл.1).

Таблица 1

Результаты спектрального анализа (% к массе сухих веществ)

Наименование	Кокс, %	Известняк, %
1	2	3
Mn, $\times 10^{-2}$	2	1,5
Ni, $\times 10^{-3}$	2	0,7
Co, $\times 10^{-3}$	-	-
Ti, $\times 10^{-1}$	0,7	0,03
V, $\times 10^{-2}$	0,4	-
Cr, $\times 10^{-3}$	1,2	1,2
Mo, $\times 10^{-3}$	-	-
W, $\times 10^{-2}$	-	-
Zr, $\times 10^{-2}$	0,4	-
Hf, $\times 10^{-2}$	-	-
Nb, $\times 10^{-3}$	-	-
Ta, $\times 10^{-1}$	-	-
Cu, $\times 10^{-3}$	1,7	1,4
Pb, $\times 10^{-3}$	0,5	0,7
Ag, $\times 10^{-3}$	0,3	-
Sb, $\times 10^{-2}$	-	-
Bi, $\times 10^{-3}$	-	-
As, $\times 10^{-2}$	-	-
Zn, $\times 10^{-2}$	0,3	0,3
Cd, $\times 10^{-2}$	-	-
Sn, $\times 10^{-3}$	0,15	-
Ga, $\times 10^{-3}$	0,3	0,3
Ge, $\times 10^{-3}$	-	-
In, $\times 10^{-3}$	-	-
Yb, $\times 10^{-3}$	-	-
Y, $\times 10^{-3}$	-	-
La, $\times 10^{-2}$	-	-
Ce, $\times 10^{-1}$	-	-
P, $\times 10^{-1}$	-	-
Be, $\times 10^{-4}$	1,5	-
Sr, $\times 10^{-2}$	3	1,2
Ba, $\times 10^{-2}$	2	1,1
Li, $\times 10^{-3}$	-	-
Th, $\times 10^{-2}$	-	-
U, $\times 10^{-1}$	-	-
Pt, $\times 10^{-2}$	-	-
Au, $\times 10^{-3}$	-	-
Sc, $\times 10^{-3}$	-	-
SiO ₂ ,	3	0,12
Al ₂ O ₃ ,	2	0,1
CaO,	0,7	40
MgO,	0,12	3
Fe ₂ O ₃ ,	1,5	3
Na ₂ O,	0,1	0,1
K ₂ O	-	0,1

После спектрального анализа определяли физико-химические характеристики фильтрационного осадка, отобранного после вакуум-фильтра и сопоставляли данные с данными по содержанию известнякового камня (табл. 2, 3, 4).

Таблица 2

Физико-химические характеристики новообразующегося фильтрационного осадка

Показатели	Фильтрационный осадок из вакуум-фильтра
Взвешенные вещества, мг/л	152000÷174000
Общий азот, мг/л	180÷190
Азоторганические соединения, мг/л	120÷140
Аммиак и соли аммония, мг/л	52÷60
Сульфаты, мг/л	0,3÷0,5
Фосфаты, мг/л	2,5÷4,5
Хлориды, мг/л	68÷72
pH	8,5÷9,7
БПК _{полн.} , мг O ₂ /л	12500÷14100
ХПК, мг O ₂ /л	17210÷17830
Температура, °С	28÷30

Таблица 3

Результаты спектрального анализа пробы новообразующегося фильтрационного осадка

Наименование	Новообразующийся фильтрационный осадок, мг/кг к массе сухого вещества	Новообразующийся фильтрационный осадок, % к массе сухого вещества
1	2	3
Zn	35,3	0,00353
Cu	14,9	0,00149
Ge	38,3	0,00383
Cd	3,0	0,0003
Mn	189,3	0,01893
Mg	10900	1,09
Ni	36,7	0,00367
Fe	16000	1,6
Co	0,539	0,0000539
Bi	1,78	0,000178
NO ₃	193,0	0,0193
CaCO ₃		54,29
CaSO ₄		1,4
Влажность		42,4
Сухие вещества		57,6
Сумма бета радио актив.		Фон.

Таблица 4

Сравнительные физико-химические характеристики известнякового камня и новообразующегося фильтрационного осадка

Показатели	Природный известняк, % к массе сухого вещества	Фильтрационный осадок из вакуум-филтра, % к массе сухого вещества
Карбонат кальция (CaCO_3)	91...93	75...78
Сахар	-	1,5...2
Пектиновые вещества	-	1,5...1,8
[*] Безазотистые органические вещества	-	8...10
[*] Азотистые органические вещества	-	3,4...4,2
Известь в виде солей разных кислот	2,2...2,6	1,2...1,8
Прочие минеральные вещества (Al_2O_3 , SiO_2 , MgCO_3 , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	4,0...4,4	2...2,4
Влажность	Не более 0,5	45...50

^{*}Безазотистые органические вещества – пектиновые вещества, кальциевые соли лимонной, щавелевой, яблочной и др. кислот, сапонин.

^{*}Азотистые органические вещества – скоагулированный белок.

Как описано выше, при переработке свеклы из свеклы в диффузионный сок переходит около 98 % сахарозы и до 80 % растворимых несахаров. Кроме того, в диффузионном соке содержится 1,5...3 г/л мезги. Поэтому на сахарном заводе главной задачей является максимальное удаление несахаров из сахарных растворов. Ранее отметили, что для решения этой задачи применяются физико-химические методы очистки, т.е. обработка диффузионного сока известью и диоксидом углерода.

Несахара диффузионного сока различны по химической природе и в силу этого обладают широким спектром физико-химических свойств, что обуславливает различную природу реакций, приводящих к удалению их из сока. При использовании в качестве реагентов для очистки гидроксида кальция и диоксида углерода осуществляются реакции коагуляции, осаждения, разложения, двойного обмена, гидролиза, адсорбции и ионообмена. При добавлении в диффузионный сок извести образуются дефекованный сок, содержащий $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в осадке, и коагулят, а при обработке диоксидом углерода (I сатурация) известь превращается в карбонат кальция, на поверхности которого адсорбируются несахара. В суммарном эффекте удаления несахаров важное место занимает адсорбция. Из суммарного эффекта очистки на долю последней приходится примерно 1/5 часть. Проведенные исследования /4/ подтвердили, что процесс удаления несахаров карбонатом кальция, образующимся в процессе I сатурации, является адсорбционным. Адсорбция несахаров карбонатом кальция в процессе I сатурации происходит за счет разности зарядов: положительного чистого CaCO_3 , образующегося в процессе сатурации, и отрицательных несахаров, в том числе и коагулята ВМС предефекованного сока. Адсорбционная способность карбоната кальция по отношению к сорбирующим несахарам наибольшая в момент образования кристаллического CaCO_3 , когда его поверхность большая. С увеличением размера частиц его адсорбционная способность уменьшается. Экспериментально установлено, что на карбонате кальция низкомолекулярные электролиты адсорбируются лучше, чем красящие вещества /5/. Адсорбция растворимых несахаров и красящих веществ, размер молекул которых значительно меньше размера частиц кристаллического CaCO_3 , представляет собой

процесс удаления примесей на твердом адсорбенте. Частицы осадка I сатурации представляют собой агрегаты коагулята ВМС, инкрустированные кристаллическим CaCO_3 . Исходя из этой структуры частичек осадка сока I сатурации удаление коагулята ВМС в процессе очистки диффузионного сока можно также рассматривать как процесс адсорбции. На кристаллическом карбонате кальция возможна адсорбция и нескоагулированных ВМС.

Относительно структуры агрегатов новообразующего фильтрационного осадка сока I сатурации существуют две точки зрения. Согласно одной из них, на положительно заряженных кристаллах CaCO_3 адсорбированы отрицательно заряженные частички осадка ВМС, т.е. CaCO_3 находится как бы внутри агрегатов фильтрационного осадка, которые имеют отрицательный заряд.

Работами ВНИИСП было установлено, что агрегаты фильтрационного осадка сока I сатурации имеют отрицательный заряд тогда, когда на очистку расход извести составляет до 80 % к массе несахаров. При большем расходе извести агрегаты имеют уже положительный заряд. Это позволяет объяснить другую точку зрения, согласно которой частицы осадка коагулята ВМС «инкрустированы» кристаллами CaCO_3 , т.е. они находятся на поверхности агрегатов. Такая «инкрустация» делает агрегаты более плотными, т.е. менее сжимаемыми, что способствует улучшению фильтрации.

Исследованиями сатурационного осадка Карабалтинского сахарного завода с помощью микроскопа установлено /6/, что значительная часть его частиц состоит из агрегатов размером 1,0...1,5 мкм. Такой размер подтверждают, например, фотографии (470-кратное увеличение) нефильтрованного сока I сатурации, полученные Р.Освальдом в прямом и поляризованном свете (рис. 1, а, б). На представленном рис. 1, а и б, кроме того, видно, что агрегаты осадка нефильтрованного сока I сатурации «инкрустированы» частицами кристаллического CaCO_3 . Размер частиц CaCO_3 , определенный Р.Освальдом, составил примерно 2 мкм.

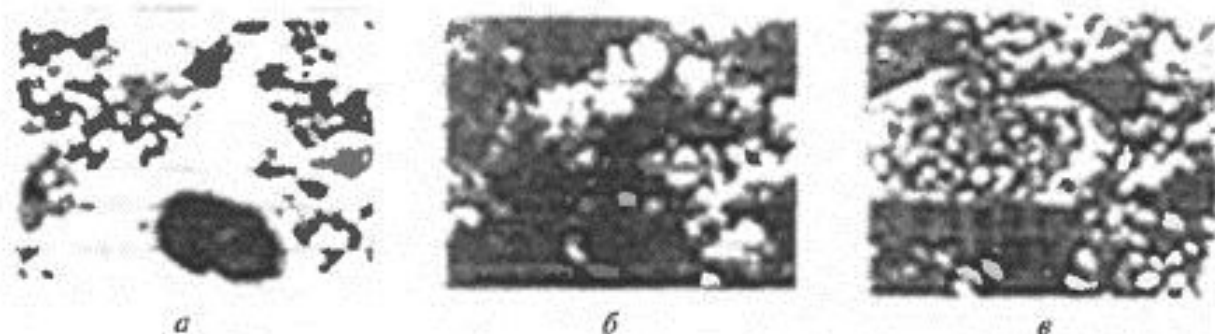


Рис. 1. Микрофотографии осадка сока I сатурации:

а – в проходящем свете; б – в поляризованном свете; в – сканирование на электронном микроскопе (увеличение 3000-кратное)

При этом, согласно Р.Освальду, адсорбция частиц кристаллического CaCO_3 на поверхности осадка ВМС способствует хорошей фильтрации, которая мало зависит от размера агрегатов.

В Пражском химико-технологическом институте для исследования структуры агрегатов фильтрационного осадка сока I сатурации был использован сканирующий электронный микроскоп. Микрофотография образца сатурационного осадка при 3000-кратном увеличении приведена на рис. 1, в. Обработка микрофотографий показала, что размер частичек кристаллического CaCO_3 0,2...0,5 мкм, т.е. меньше, чем это было установлено Р.Освальдом. Параллельно определение размера кристаллов CaCO_3 было проведено методом газовой хроматографии на основании величины адсорбции азота на разделе фаз частиц. Эквивалентный диаметр частиц CaCO_3 , определенный этим методом,

составил 0,2 мкм, что хорошо согласуется с результатами микрофотографических определений /4/.

Приведенные выше результаты подтверждают, что образующийся в процессе сатурации кристаллический CaCO_3 как бы «инкрустирует» поверхность частиц осадка коллоидов. За счет этого происходит уплотнение агрегатов, что способствует лучшей фильтрации. Взаимодействие частиц осадка коллоидов с кристаллическим CaCO_3 вызвано разностью зарядов – положительно заряженного CaCO_3 и отрицательно заряженного осадка коллоидов. Величина заряда «инкрустированного» агрегата зависит от количества кристаллического CaCO_3 , образующегося в процессе сатурирования, которое, в свою очередь, связано с количеством извести, добавляемой на очистку. С увеличением расхода извести, добавляемой на очистку, растет количество образующегося CaCO_3 , что приводит к увеличению доли положительного заряда. На отечественных сахарных заводах расход извести на очистку составляет выше 80 % к массе несахаров, поэтому частицы фильтрационного осадка должны иметь положительный заряд.

По данным автора /1/, адсорбционная активность осадка карбоната кальция в соке I и II сатураций обусловлена величиной его удельной площади поверхности с селективным слоем обменных анионов, связанных на поверхности ионами кальция. Но решающее влияние на адсорбционную активность карбоната кальция оказывает одновременное присутствие в системе ионов кальция и гидроксильных ионов. Повышение адсорбционной активности карбоната кальция обусловлено увеличением его положительного заряда. На этом основании нами предложено повышать адсорбционную активность карбоната кальция путем подщелачивания его известью при интенсивном перемешивании /6/.

В процессе сатурации при высокой скорости абсорбции CO_2 образуется тонкодисперсный осадок карбоната кальция с развитой площадью адсорбционной поверхности. Обычно после сатурации образовавшиеся кристаллы CaCO_3 , как мелкие, так и крупные, отфильтровываются без особых затруднений, но мелкокристаллический осадок, имея большую поверхность с положительным зарядом, больше удерживает отрицательно заряженных веществ коллоидной дисперсности и других несахаров, сохраняя пористую структуру фильтрующего слоя. Подтверждение получили при испытании опытной конструкции нашего аппарата при проведении дефекации и сатурации с улучшенным перемешивающим устройством, равномерно распределяющим известковое молоко и диоксид углерода по всему объему сока /6/. А в типовых конструкциях аппаратов дефекации и сатурации сок с большим количеством известкового молока и диоксидом углерода, плохо перемешиваясь при контактировании, из-за несовершенной конструкции перемешивающих устройств получает местное перещелачивание и пересатурирование. В этом случае кристаллы карбоната кальция растут в некоторых местах быстро, а в некоторых местах медленно, и в полученном осадке адсорбционные свойства ухудшаются из-за грубой дисперсности. При использовании таких неоднородных осадков в других отраслях создаются некоторые трудности, т.е. дополнительное измельчение и фракционирование частиц осадка после сушки. Для устранения таких недостатков предложенные нами усовершенствованные конструкции опытных аппаратов дефекации и сатурации испытаны на Карабалтинском сахарном заводе. После получения положительных результатов эти конструкции аппаратов дублированы и установлены на Ново-Троицком сахарном заводе.

Список литературы

1. Сапронов А.Р. Технология сахарного производства. – М.: Агропромиздат, 1986. – 431 с.

2. Егоречева О.Н. Эффективность использования фильтрационного осадка сахарного производства и экструдированной сои в рационах цыплят-бройлеров. Канд. дисс. –Курск: Курск. гос. с.-х. академия, 2002. – 137 с.

3. Белостоцкий Л.Г., Лагода В.А., Савун А.А. Образование и пути использования вторичных материальных ресурсов сахарной промышленности СССР //Пищевая промышленность. АгроНИИТЭИПП. – 1988. – № 3. – 32 с.

4. <http://ford4.ru/tehnologiya-sahara/162-factory-vliyayuschie-na-udaler>.

5. Бугаенко И.Ф. Теоретические и технологические основы переработки тростникового сахара-сырца. Докт. дисс. – М.: МТИПП, 1981. – 349 с.

6. Чериков С.Т., Сапронов А.Р. Теоретические и технологические аспекты по интенсификации процессов известково-углекислотной очистки клеровки тростникового сахара-сырца / ЭКОНИВЦентр Госкомприроды Республики Кыргызстан. – Бишкек: КыргНИИТИ, 1992. Часть 1, 2. – 198 с.