

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА»**

На правах рукописи



СПИРИН МИХАИЛ НИКОЛАЕВИЧ

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОЧИСТКИ
СТОЧНЫХ ВОД ОТ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ
УГЛЕКАРБОНАТНЫМ СОРБЦИОННЫМ МАТЕРИАЛОМ**

Специальность 1.4.10. Коллоидная химия

**Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:
доктор технических наук,
доцент Сапронова Ж.А.**

Белгород 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| ГЛАВА 1. ЭМУЛЬГИРОВАННЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА В СТОЧНЫХ ВОДАХ И ИХ УДАЛЕНИЕ..... | 12 |
| 1.1. Свойства коллоидных систем и методы их регулирования | 12 |
| 1.2. Образование маслосодержащих сточных вод и их влияние на водные экосистемы | 20 |
| 1.3. Производство растительных масел в мире | 22 |
| 1.4. Загрязнение водных объектов в Белгородской области..... | 23 |
| 1.5. Основы сорбционной очистки сточных вод | 25 |
| 1.6. Очистка сточных вод маслоэкстракционных предприятий | 30 |
| 1.7. Сорбционные материалы для очистки сточных вод..... | 32 |
| Выводы | 35 |
| ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ | 36 |
| 2.1. Объекты исследований..... | 36 |
| 2.1.1. Растительные масла..... | 36 |
| 2.1.2. Сатурационный осадок | 43 |
| 2.1.3 Модельные эмульсии | 58 |
| 2.2. Методы исследований..... | 58 |
| Выводы | 61 |
| ГЛАВА 3. КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОДООЧИСТКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕКАРБОНАТНОГО СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА..... | 63 |
| 3.1. Обоснование возможности применения ОСП ₆₀₀ для очистки маслосодержащих сточных вод..... | 63 |
| 3.2. Исследование зависимости эффективности очистки маслосодержащих эмульсий сатурационным осадком от температуры обжига | 65 |
| 3.3. Сравнение эффективности очистки маслосодержащих эмульсий при использовании для их очистки измельченного мела и ОСП ₆₀₀ | 70 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4. Влияние концентрации ОСП ₆₀₀ на снижение ХПК в модельных эмульсиях..... | 75 |
| 3.5. Влияние рН среды на эффективность очистки маслосодержащих эмульсий..... | 77 |
| 3.6. Влияние длительности отстаивания на эффективность очистки..... | 78 |
| 3.7. Влияние температуры среды на устойчивость модельных эмульсий и эффективность очистки..... | 79 |
| 3.8. Зависимость эффективности очистки от дисперсности сорбционного материала..... | 82 |
| 3.9. Исследование процесса очистки модельных эмульсий в динамических условиях..... | 83 |
| 3.10. Исследование суспензионного эффекта в эмульсиях..... | 85 |
| 3.11. Взаимодействие масел с поверхностью сорбционного материала..... | 86 |
| 3.12. Маслосемкость сорбционного материала в отношении подсолнечного масла..... | 88 |
| 3.13. Взаимодействие сорбционного материала с эмульсиями растительных масел в присутствии СПАВ..... | 89 |
| 3.14. Определение теплоты смачивания для воды и подсолнечного масла.... | 93 |
| 3.15. Механизмы маслопоглощения в исследуемой системе..... | 94 |
| Выводы..... | 97 |
| ГЛАВА 4. ИСПЫТАНИЯ В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ СПОСОБА ОЧИСТКИ ЖИРОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД И УТИЛИЗАЦИЯ ОСАДКОВ ВОДООЧИСТКИ..... | 99 |
| 4.1. Испытания способа очистки на жиросодержащих сточных водах..... | 99 |
| 4.2. Утилизация осадков водоочистки..... | 100 |
| 4.3. Использование осадка водоочистки в качестве компонента органоминеральных удобрений..... | 101 |
| 4.4. Принципиальная технологическая схема процесса водоочистки..... | 104 |
| Выводы..... | 106 |

| | |
|--|-----|
| ГЛАВА 5. РАСЧЁТ ПРЕДОТВРАЩЁННОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО УЩЕРБА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ОСП ₆₀₀ | 107 |
| 5.1. Оценка предотвращенного экологического ущерба..... | 107 |
| 5.2. Расчет параметров массы сброшенных веществ | 109 |
| 5.3. Расчёт платы за сброс загрязняющих веществ по сезонам..... | 109 |
| 5.4. Расчёт ущерба по веществам | 110 |
| 5.5. Расчет ущерба, наносимого водному объекту сточными водами, прошедшими очистку | 112 |
| 5.6. Ущерб, наносимый после очистки | 112 |
| Выводы | 115 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 116 |
| СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ..... | 118 |
| Библиографический список..... | 119 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ..... | 138 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. К числу важных проблем коллоидной химии относится исследование свойств тонкодисперсных систем, одними из которых являются эмульсии типа «масло в воде». Реальные объекты живой и неживой природы практически всегда находятся в дисперсно-коллоидном состоянии, т.е. содержат в своем составе малые частицы с четко выраженными поверхностями раздела фаз, поэтому эти исследования особенно важны для технологий пищевых производств.

Большинство сточных вод представляют собой многокомпонентные коллоидно-дисперсные системы, обладающие высоким уровнем устойчивости и трудно поддающиеся очистке. Сброс в водные объекты таких сточных вод наносит экосистемам ощутимый вред, поэтому они должны подвергаться глубокой очистке.

Рост числа предприятий пищевой промышленности является неизбежным этапом развития человеческого общества. Растительные масла являются важнейшим компонентом человеческого рациона, и количество маслоэкстракционных заводов только в нашей стране насчитывает более 200.

Растительные масла, хоть и не являются токсичными веществами, несут большую угрозу для окружающей среды, вызывая эвтрофикацию водных объектов и нарушение круговорота веществ в наземных экосистемах, что приводит к их разрушению.

Одним из эффективных способов очистки маслосодержащих сточных вод традиционно является адсорбция. В целях экономии материальных, экономических и природных ресурсов необходимо продолжать поиск новых, недорогих сорбционных материалов.

Разработанный ранее в БГТУ им. В.Г. Шухова материал на основе термически модифицированного при 600 °С кальцийсодержащего отхода сахарной промышленности (ОСП₆₀₀) является углекарбонатным сорбционным материалом, потенциально эффективным в отношении извлечения

растительных масел из водных сред.

В то же время, аспекты исследования коллоидно-химических процессов, протекающих в сточных водах, содержащих эмульсии растительных масел, в литературных источниках освещены недостаточно полно. При этом особый интерес представляют процессы, протекающие при очистке маслосодержащих сточных вод. Помимо масел, сточные воды во многих случаях содержат синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), которые влияют на электрокинетические свойства дисперсных частиц, увеличивая их агрегативную устойчивость и усложняя водоочистку.

В связи с вышеизложенным исследование коллоидно-химических процессов взаимодействия эмульсий промышленных сточных вод, содержащих растительных масла, как чистых, так и стабилизированных СПАВ, с углекarbonатным сорбционным материалом и разработка способа очистки маслосодержащих стоков являются актуальной научной задачей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и докторов наук и ведущих научных школ Российской Федерации, номер заявки МД-1249.2020.5.

Степень разработанности темы. Методы получения новых недорогих сорбционных материалов на основе промышленных отходов и изучение коллоидно-химических аспектов их применения при очистке сточных вод являются центральной темой исследований многих Российских научных сообществ по всей стране. В то же время, коллоидно-химические процессы, протекающие при очистке маслосодержащих сточных вод нетрадиционными сорбционными материалами, в настоящий момент изучены недостаточно.

Цель и задачи работы. Разработка и изучение коллоидно-химических особенностей способа извлечения растительных масел из сточных вод углекarbonатным сорбционным материалом.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- оценка степени извлечения растительных масел из модельных эмульсий

и производственных сточных вод;

- изучение коллоидно-химических процессов, протекающих при очистке маслосодержащих сточных вод при помощи ОСП₆₀₀;

- исследование особенностей взаимодействия сорбционного материала и маслосодержащих эмульсий в присутствии поверхностно-активных веществ;

- разработка принципиальной технологической схемы процесса очистки маслосодержащих сточных вод и способа утилизации осадка водоочистки.

Научная новизна работы. Доказано протекание сорбционного процесса очистки сточных вод от растительных масел путем их извлечения углекарбонатным материалом ОСП₆₀₀. Установлено наличие гидрофобного, электростатического и дисперсионного взаимодействий между ОСП₆₀₀ и маслами, находящимися в сточных водах в эмульгированном состоянии, а также отсутствие коагуляционного взаимодействия.

Показано, что длина углеродной цепи, число двойных связей и дополнительных ОН-групп в молекулах жирных кислот не оказывают значительного влияния на процесс водоочистки масляных эмульсий. Установлено, что значения маслосорбционной емкости ОСП₆₀₀ по исследуемым маслам близки и составляют для подсолнечного масла – 182 мг/г, для соевого – 184 мг/г, для оливкового – 189 мг/г. Рассчитанная энергия взаимодействия составила для соевого масла – 41,5 кДж/моль, оливкового – 16,1 кДж/моль, подсолнечного – 10,0 кДж/моль.

Определен характер влияния СПАВ (лаурилсульфат натрия) на процесс водоочистки. Выявлено, что ζ -потенциал эмульсий подсолнечного масла при рН от 6 до 9 имеет положительное значение до 40 мВ и в этих условиях происходит эффективное ориентационное и гидрофобное взаимодействие сорбционного материала с каплями масла. При добавлении лаурилсульфата натрия значение ζ -потенциала снижается, и для рН=9 достигает –50 мВ при концентрации СПАВ 0,05 мг/дм³. Это приводит к электростатическому отталкиванию стабилизированных капель эмульсии от отрицательно заряженной поверхности частиц ОСП₆₀₀, вследствие чего эффективность

извлечения масел из эмульсий снижается. Для достижения эффективности очистки более 80% в модельных водах с содержанием масла 500 мг/дм³ и концентрациях СПАВ в пределах 0,005–0,025 мг/дм³ необходимо введение 30 г/дм³ ОСП₆₀₀.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность применения углекarbonатного сорбционного материала ОСП₆₀₀ для очистки сточных вод, содержащих растительные масла.

Предложен механизм коллоидно-химического взаимодействия маслосодержащих сточных вод с сорбционным материалом ОСП₆₀₀: доказано влияние присутствия СПАВ на проведение процесса водоочистки, обуславливающее сдвиг ζ -потенциала в сторону отрицательных значений, что приводит к электростатическому отталкиванию стабилизированных капель эмульсии от отрицательно заряженной поверхности частиц ОСП₆₀₀, вследствие чего эффективность извлечения масел из эмульсий снижается.

Определены рациональные параметры процесса очистки модельных вод, содержащих растительные масла, углекarbonатным сорбционным материалом ОСП₆₀₀: масса добавки к эмульсиям растительных масел при исходных значениях ХПК в модельных водах в диапазоне 1700~4100 мгО/дм³ составляет 20 г/дм³, рекомендуемая температура водной среды – 70–80 °С, время взаимодействия – 30 мин. Это обеспечивает эффективность водоочистки порядка 81–89 %.

Разработана принципиальная технологическая схема процесса очистки эмульсий растительных масел. Эффективность способа водоочистки с использованием ОСП₆₀₀ доказана испытаниями на промышленных маслосодержащих сточных водах. Предотвращенный эколого-экономический ущерб от внедрения разработанных рекомендаций составит около 9 млн. рублей. Предложен способ использования образующегося осадка водоочистки в качестве компонента органо-минеральных удобрений.

Методология и методы исследования. Для выполнения работы

применялись современные методы исследования состава, структурных и сорбционно-поверхностных характеристик материалов, такие как рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия, термогравиметрический, адсорбционный и лазерно-гранулометрический анализы, микроскопические исследования и другие. Для изучения жидких сред использованы классические аналитические методы.

Положения, выносимые на защиту:

– способ и коллоидно-химические аспекты процесса очистки сточных вод от растительных масел путем их извлечения углекислотным сорбционным материалом ОСП₆₀₀;

– поверхностные характеристики ОСП₆₀₀ как сорбционного материала для извлечения растительных масел из эмульсий и особенности его взаимодействия с исследуемыми маслами (подсолнечного, оливкового, соевого, льняного, горчичного, касторового);

– характер влияния СПАВ (лаурилсульфат натрия) на процесс водоочистки;

– рациональные параметры процесса очистки модельных и промышленных сточных вод, содержащих растительные масла, при помощи ОСП₆₀₀.

Достоверность полученных результатов. Полученные научные данные подтверждаются применением современных физико-химических методов исследования, стандартных методик современного инструментального анализа, получением воспроизводимых экспериментальных данных и апробацией в производственных условиях.

Апробация результатов работы. Основные положения диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских конференциях: «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии» (Курск, 2015); «Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов» (Белгород, 2015); «Наукоемкие технологии и инновации» (XXII научные чтения)

(Белгород, 2016); «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования» (Белгород, 2020, 2023); «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология» (Алушта, 2022).

Внедрение результатов исследования. С целью внедрения результатов работы проведены полупромышленные испытания в филиале «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси»; рекомендации по очистке стоков будут приняты к реализации в Филиале «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси» в 2026 году после реконструкции локальных очистных сооружений, в результате предотвращенный эколого-экономический ущерб составит около 9 млн. рублей.

Теоретические и экспериментальные результаты исследований используются в учебном процессе БГТУ им. В.Г. Шухова при подготовке обучающихся по направлениям «Техносферная безопасность», «Природообустройство и водопользование», «Строительство».

Публикации. Основные положения диссертационной работы изложены в 13 научных публикациях, в том числе 5 – в российских журналах, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз данных, рекомендованных ВАК РФ; 2 – в иных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science. Получен патент на изобретение РФ.

Личный вклад автора. Автором теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность очистки маслосодержащих сточных вод углекарбонатным материалом ОСП₆₀₀. Проведены экспериментальные исследования и изучены коллоидно-химические особенности процесса водоочистки с использованием ОСП₆₀₀, оценены его сорбционно-поверхностные характеристики; установлен характер влияния СПАВ на процесс водоочистки; проведены испытания сорбционного материала на реальных сточных водах. Осуществлена обработка и анализ полученных результатов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, основной части (5 глав), заключения, библиографического списка и приложений. Результаты изложены на 143 страницах машинописного текста, включающего 74 рисунка, 34 таблицы, список литературы из 160 наименований, 3 приложения.

ГЛАВА 1. ЭМУЛЬГИРОВАННЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА В СТОЧНЫХ ВОДАХ И ИХ УДАЛЕНИЕ

1.1. Свойства коллоидных систем и методы их регулирования

Реальные объекты живой и неживой природы практически очень часто находятся в коллоидно-дисперсном состоянии, имея в своем составе малые частицы с четко выраженными поверхностями раздела. Коллоидная химия исследует особенности строения и свойств систем, связанных с их дисперсным состоянием [1].

Отличием высокодисперсных систем является наличие высокоразвитой поверхности раздела фаз. Управление свойствами поверхностей можно осуществлять за счет адсорбции на межфазной поверхности некоторых веществ, например, СПАВ. Изменение поверхностных сил может происходить также при введении в дисперсную среду электролитов, что связано с адсорбцией ионов и возникновением на границе раздела фаз двойного электрического слоя.

В таблице 1.1 указана классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию.

Таблица 1.1 – Классификация дисперсных систем (по агрегатному состоянию фаз)

| Дисперсная среда Дисперсная фаза | Жидкая | Газообразная (аэрозоли) | Твердая |
|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Твердая | пасты, гели, золи, суспензии (Т-Ж) | порошки, пыли, дымы (Т-Г) | сплавы, горные породы (Т-Т) |
| Жидкая | Эмульсии (Ж-Ж) | туманы (Ж-Г) | клетки (Ж-Т) |
| Газообразная | пены (Г-Ж) | - | пемзы (Г-Т) |

В таблице 1.2 указаны размеры частиц дисперсной фазы.

Таблица 1.2 – Примеры дисперсной фазы

| Грунт | Размер частиц |
|----------|---------------|
| Песчаный | > 50 мкм |
| Пылевой | 1-50 мкм |

Дисперсные системы разделяются также на грубодисперсные и высокодисперсные (рисунок 1.1), свободно- и связанодисперсные, разбавленные и концентрированные.

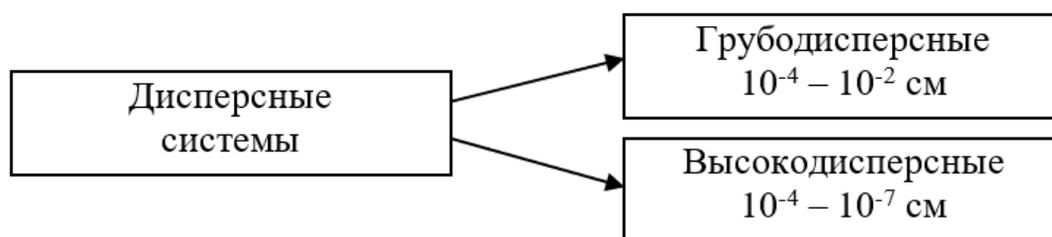


Рисунок 1.1 – Классификация дисперсных систем в зависимости от размеров частиц

Кроме того, имеется еще одно разграничение, выделяющее два принципиально разных класса дисперсных систем, отличающихся по природе устойчивости [2]. Именно на поверхности раздела фаз осуществляются все межфазные взаимодействия.

Значительная часть всей массы и свободной энергии системы сосредоточены в межфазных слоях [3].

Если дисперсная фаза является жидкой, то в связи с избыточной свободной поверхностной энергией капельки приобретают сферическую форму [3,4].

Этот процесс идет самопроизвольно. Избыток свободной энергии делает типичные высокодисперсные системы термодинамически неустойчивыми. Неполная воспроизводимость, структурообразование и лабильность – имеют огромное значение в природных и производственных процессах, в частности в очистке сточных вод (СВ). Поэтому изучение свойств коллоидно-дисперсных систем имеет большое значение для управления производственными процессами.

Частицы дисперсной фазы в грубодисперсных системах постепенно оседают (если плотность частиц d больше плотности среды (d_0) или всплывают (если $d < d_0$) под действием силы тяжести (веса). Сила тяжести P пропорциональна эффективной массе $m - m_0$ частиц:

$$P = g(m - m_0),$$

где m – масса частиц, m_0 – масса дисперсной среды в объеме частицы, g – ускорение силы тяжести.

В основе седиментационного анализа лежит уравнение:

$$r = K\sqrt{u}, \quad \text{где } K = \sqrt{9\eta/2(d - d_0)g}.$$

где η – динамическая вязкость; d , d_0 – плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды; u – гидравлическая крупность частиц; r – радиус частиц [5].

Именно дисперсностью раздробленного вещества, химическим составом, внутренней структурой и агрегатным состоянием компонентов, молекулярными силами взаимодействия в поверхностных междуфазных слоях, а также характерным строением и свойствами этих слоев обуславливается многообразие свойств коллоидно-дисперсных систем (рисунок 1.2).

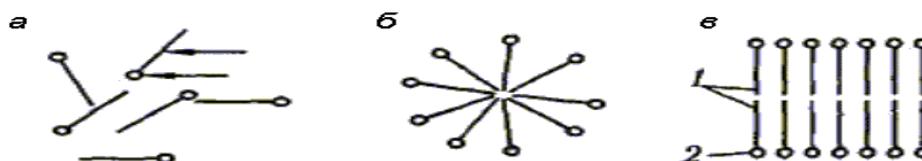


Рисунок 1.2 – Растворы мицеллярных коллоидов: *a* – молекулярный раствор; *б* – коллоидные растворы со сферическими мицеллами; *в* – то же с пластинчатыми мицеллами. Дифильная молекула: 1 – углеводородный радикал; 2 – полярная ($-\text{OON}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ и др.) группа



Рисунок 1.3. – Микрофотография эмульсии молочного жира (1,5 % молоко)

Эмульсия – дисперсная система, содержащая мельчайшие капли жидкости, распределенные в другой жидкой дисперсионной среде.

Высококонцентрированные эмульсии – структурированные системы [6-9].

Тип эмульсии зависит от состава и соотношения ее жидких фаз (таблица 1.3). Общий вид эмульсии показан на рисунке 1.3.

Таблица 1.3 – Тип эмульсии в зависимости от состава и соотношения ее жидких фаз

| Тип эмульсии | Дисперсионная среда | Дисперсная фаза |
|--------------|---------------------|-----------------|
| Прямая | Вода | Масло |
| Обратная | Масло | Вода |

Известно, что СВ представляют собой коллоидно-дисперсные системы. В процессе мойки оборудования масла, жиры активно перемешиваются с водой, содержащей моющие средства (ПАВ), что приводит к образованию эмульсий.

Мельчайшие частицы твердых частиц, а также жиров и масел, стабилизированные ПАВ и ионами, сорбированными поверхностью раздела фаз, образуют седиментационно и агрегативно устойчивые дисперсии системы типа Т-Ж и Ж-Ж [3].

Эмульсии масел являются термодинамически неустойчивыми из-за того, что энергия Гиббса межфазной поверхности довольно велика. Но при введении веществ-стабилизаторов (например, ПАВ), происходит изменение межфазного натяжения и уменьшение поверхностной энергии.

Устойчивость эмульсий зависит в значительной степени от размера частиц масел. В разбавленных столкновения частиц происходят редко (в виду малой концентрации масла в воде), поэтому такие эмульсии могут существовать длительное время и без добавления стабилизирующих веществ [4].

В случаях наноэмульсий (при размерах капель <500 нм), капли эмульгированного вещества участвуют в броуновском движении и практически не расслаиваются [6].

При более высоких концентрациях дисперсной фазы система стабилизируется за счет образования адсорбционной диффузной оболочки, предотвращающей слияние капель.

Добавление ПАВ значительно увеличивает время существования эмульсии. Между каплями образуется тонкая жидкая пленка. Пленки могут быть разной толщины, от чего меняется их действие. Тонкие пленки обладают особой системой расположения молекул в адсорбционном слое, в толстых слоях действие большей частью зависит от природы ПАВ [4].

Объединению капель препятствует появление у капель эмульсии одноименных зарядов, которые не дают им сближаться [7].

Действие ПАВ на эмульсии заключается в том, что адсорбированные молекулы ориентируются в среде определенным образом, что приводит к снижению поверхностного натяжения. Адсорбция ПАВ на частицах эмульгированного вещества происходит так, что полярные группы оказываются обращены к полярной фазе, а неполярные - к неполярной.

В зависимости от типа ПАВ дисперсные капли приобретают соответствующий заряд.

Способность ПАВ к эмульгированию веществ характеризуется гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ), соединения с ГЛБ, равным 8..13 дают прямые эмульсии, а при диапазоне значений 3...6 – обратные.

Действие ПАВ заключается не только в снижении поверхностного натяжения, но и образовании пленок значительной вязкости, а также повышении эффективности энтропийного отталкивания при движении молекул.

Высокодисперсные эмульсии могут сохранять стабильность вследствие образования микроэмульсий (размер частиц <100 нм) в системе. Слои микродисперсных капель формируют структурно-механический барьер вокруг более крупных частиц (рисунок 1.4).

Эмульсии часто встречаются в природе: так, коллоидно-дисперсными системами являются молоко, яичный желток, соки некоторых растений [8].

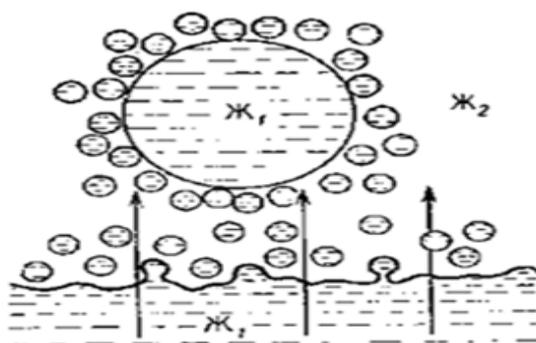


Рисунок 1.4 – Самопроизвольное образование ультрамикрорегетерогенных эмульсий

В ходе технологических операций на многих предприятиях, например, на маслоэкстракционных заводах, образуются СВ, которые представляют собой эмульсии, содержащие мелкие капли растительных масел в воде. Для очистки СВ перед их поступлением в городскую систему канализации и перед сбросом в водный объект, схожие СВ должны быть подвергнуты глубокой очистке, т.е. эмульсии должны быть разрушены.

Сточные воды, представляющие собой эмульсии, образуются во многих производственных процессах (рисунок 1.5).



Рисунок 1.5 – Некоторые из областей хозяйственной деятельности, где образуются сточные воды-эмульсии

Существует много способов и приемов для разрушения эмульсий:

- химическое разрушение;
- прибавление эмульгатора;
- адсорбционное замещение эмульгатора;
- термическое разрушение;
- механическое воздействие;
- действие электрического тока или электролитов.

Нарушение устойчивости эмульсий связано с процессами седиментации, коагуляции, слияния капель и диффузионного переноса вещества от малых капель к более крупным [9–13].

В процессах водоочистки устойчивость тонкодисперсных систем или эмульсий, к которым относятся многие СВ, играет большое значение. Чем неизменнее тонкодисперсная система, тем продолжительнее она будет находиться в состоянии термодинамического равновесия, что в дальнейшем затрудняет очистку. Поэтому вопрос нарушения устойчивости таких систем и, соответственно, очистки СВ, является довольно сложной задачей. В промышленности возможно использование ряда приемов для изменения устойчивости тонкодисперсных систем:

- центрифугирование;
- коагуляция;
- снижение электрокинетического барьера путем введения в систему электролитов;
- изменение поверхностного натяжения жидкости;
- адсорбция.

Выбор метода зависит от конкретных производственных условий.

В коллоидных системах на поверхности раздела фаз имеется избыток свободной энергии по сравнению с соответствующей объемной энергией самих фаз, обусловленный различием молекулярных взаимодействий в обеих фазах.

Избыточная энергия молекул поверхностного слоя гетерогенной (неоднородной) системы называется свободной поверхностной энергией F , Дж. Она пропорциональна площади раздела фаз и поверхностному натяжению:

$$F = \sigma \cdot S,$$

где σ – поверхностное натяжение или избыток свободной энергии, приходящийся на 1 см^2 поверхности раздела фаз; S – площадь поверхности раздела, см^2 . Этим и определяются свойства дисперсных систем. Системы с большим запасом свободной энергии, согласно второму закону термодинамики, неравновесны, термодинамически неустойчивы, в них будут самопроизвольно протекать процессы, приводящие к равновесию и сопровождающиеся уменьшением запаса свободной энергии, которая всегда стремится к минимальному значению ($F \rightarrow \min$).

Из соотношения $F = \delta S \rightarrow \min$ следует, что F_{\min} может быть достигнуто за счет уменьшения поверхности раздела фаз ($S \rightarrow \min$) и поверхностного натяжения ($\delta \rightarrow \min$) при постоянной поверхности раздела.

Скорости самопроизвольного разрушения коллоидных систем за счет коагуляции или коалесценции могут быть различными. В системах с небольшим поверхностным натяжением на границе раздела фаз коагуляция идет очень медленно, практически незаметно. Такие системы называют агрегативно-устойчивыми.

Таким образом, первый путь приводит в конечном итоге к разрушению коллоидных систем и переходу их в качественно отличную грубодисперсную систему.

Второй путь, приводящий к уменьшению поверхностного натяжения, позволяет стабилизировать систему, т.е. увеличить срок ее устойчивости (жизнеспособности).

1.2. Образование маслосодержащих сточных вод и их влияние на водные экосистемы

Маслосодержащие сточные воды образуются больше всего в производствах масложировой продукции [14–18].

К этому виду промышленности относятся производства, указанные на рисунке 1.6.

В ходе получения и рафинации сточные воды образуются в количестве до 1,5 м³/т масла [19].

В состав жиросодержащих стоков входят также взвешенные вещества, что усложняет дальнейшую биохимическую очистку стоков.



Рисунок 1.6 – Виды промышленности, являющимися источниками образования маслосодержащих сточных вод

Предварительное очищение стоков от жиров и масел осуществляют с помощью следующих методов (рисунок 1.7) [20,21]:

Характерные показатели, определяющие загрязненность стоков предприятий масложировой промышленности, указаны в таблице 1.4 [19, 22–26].



Рисунок 1.7 - Предварительная очистка стоков от жиров и масел

Готовой продукцией маслоэкстракционных заводов являются различные растительные масла и кормовые продукты [20]:

– *Гидрогенизационные* заводы вырабатывают жиры пищевые гидрированные.

– *Маргариновые* заводы вырабатывают маргарин, жиры кулинарные и кондитерские.

– Майонезные заводы производят различные виды майонеза.

– *Заводы натуральных моющих средств.* В качестве сырья используют: саломас, технические животные жиры и др. Продукция - моющие средства.

– *Олифоваренные заводы,* используют растительные масла, жирные кислоты и др. Продукция – олифы.

Таблица 1.4 – Состав стоков предприятий масложировой промышленности

| Показатели | Ед. изм. | Значения |
|-------------------------------|---------------------|-----------|
| t, °С | °С | 25-65 |
| Прозрачность по шрифту | - | <1 |
| Взвешенные вещества | мг/дм ³ | 2000 |
| рН | - | 6-12 |
| Сl ⁻ | мг/дм ³ | 2400 |
| SO ₄ ²⁻ | мг/дм ³ | 3000 |
| ПАВ | мг/дм ³ | 5 |
| БПК ₅ | мг/Одм ³ | 140-10000 |
| ХПК | мгО/дм ³ | 500-15000 |
| Жиры | мг/дм ³ | 20-500 |

Масложировые сточные воды являются высококонцентрированными сложными в очистке стоками.

Жиры и масла при попадании в водные объекты оказывают негативное воздействие на флору и фауну водных экосистем, поскольку подвергаются биоокислению, вызывают загнивание и эвтрофикацию [27,28].

Предельно допустимая концентрация (ПДК) масел и жиров для рыбохозяйственных водных объектов установлена в пределах 0,05 мг/дм³. Для водоемов культурно-бытового использования ПДК = 0,3 мг/дм³ [29].

1.3. Производство растительных масел в мире

В последние годы в мире увеличивается производство растительных масел (рисунок 1.8) [30].

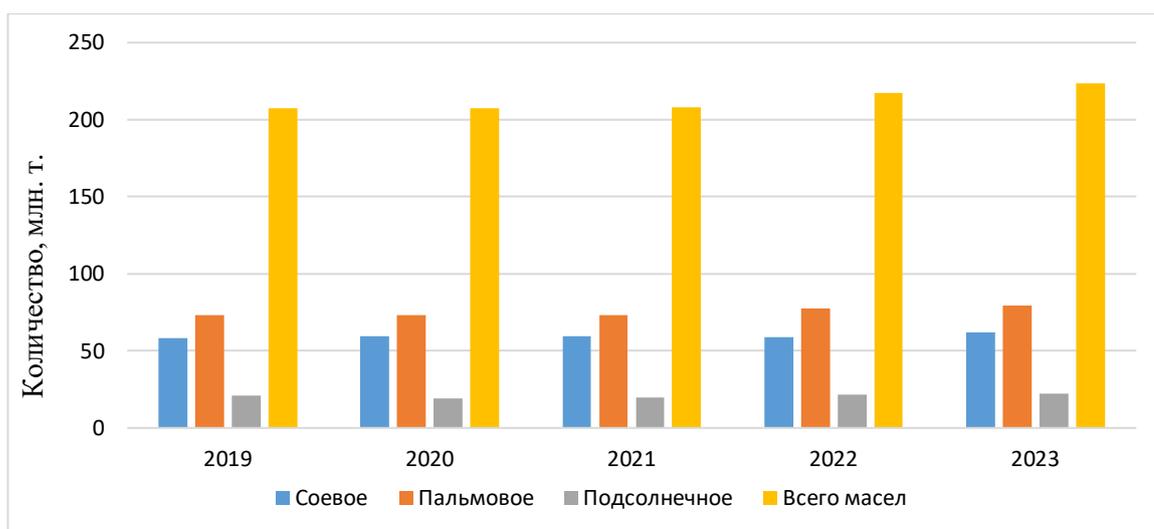


Рисунок 1.8 – Производство растительных масел в мире

Широко используемыми в мире маслами являются пальмовое и соевое масла.

Наиболее распространенной масленичной культурой в нашей стране является подсолнечник. Благодаря мощной корневой системе подсолнечник способен использовать воду, недоступную многим культурным растениям, что позволяет выращивать его в рискованных климатических зонах.

Подсолнечное масло, самое распространенное в России и на Украине, в структуре мирового производства составляет 9,9%. В 2023 году самым распространенным "промышленным" растительным маслом было пальмовое.

В нашей стране растительное масло относится к продуктам первой необходимости. На внутреннем рынке доля подсолнечного масла, по данным 2021 года, составляла 55,65%; 30,18% и 8,41% приходилось на пальмовое и соевое масла, соответственно (рисунок 1.9) [31].

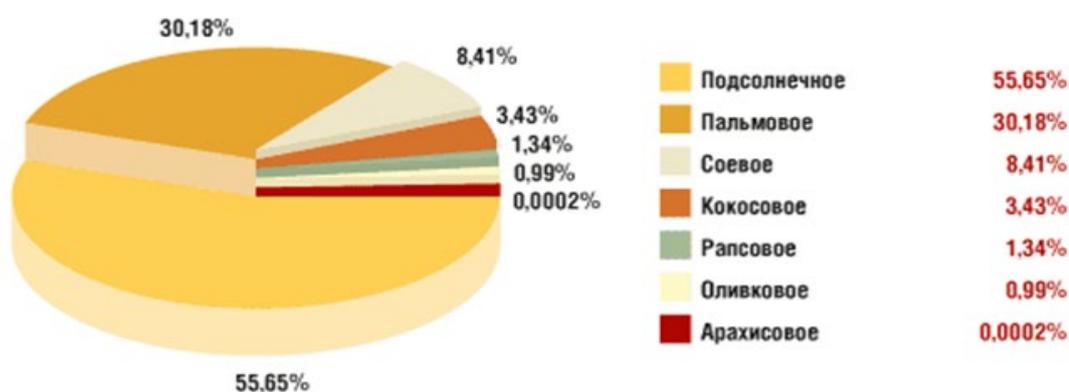


Рисунок 1.9 – Доля различных растительных масел на Российском рынке

В 2022 году российскими предприятиями было выпущено 7,9 млн. т нерафинированных растительных масел, что на 30,6% выше по сравнению с результатами 2021 года. Среднегодовой прирост производства нерафинированных растительных масел за период 2017-2022 гг. составил 5,5% [32].

1.4. Загрязнение водных объектов в Белгородской области

Известно, что около 80% возбудителей различных заболеваний поступают в организм человека с водой. Из этого следует чрезвычайно важное значение водных объектов для человечества. Тем не менее, в качестве воды в них часто является далеко не безопасным. Это можно проиллюстрировать на примере Белгородской области (рисунок 1.10) [33–37]. На протяжении последних лет в водные объекты региона поступает ежегодно большое

количество вод, требующих очистки, что приводит к повсеместному загрязнению водных ресурсов.

Из-за недостаточной эффективности очистки в водные объекты вместе со сточными водами привносятся тысячи тонн экологически опасных загрязнений [38].



Рисунок 1.10 – Сброс сточных вод в водные объекты, млн м³

Следствием этого является загрязнение рек и водоемов выше допустимого уровня (рисунок 1.11). Так, качество воды в р. Дон на протяжении многих лет принадлежит к категории «грязная». Река Северский донец, являющаяся крупнейшим притоком р. Дон, исток которой расположен в Белгородской области, повсеместно имеет качество воды, классифицирующееся как «грязная».

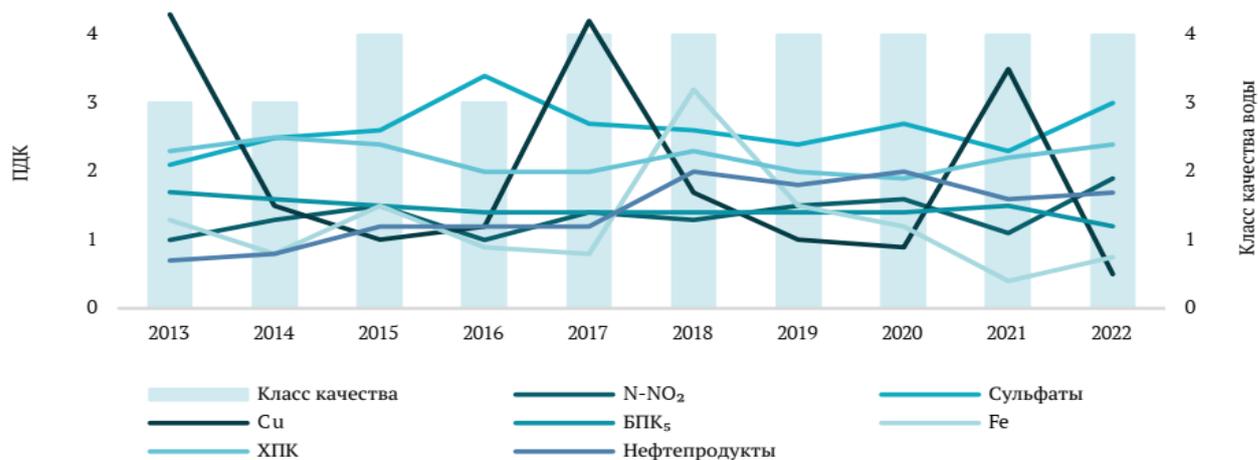


Рисунок 1.11 – Среднегодовые концентрации отдельных загрязнителей р. Дон, ниже г. Ростова-на-Дону [37]

В реках отмечается превышение нормативных требований по таким ингредиентам, как PO_4^{3-} , $\text{N}_{\text{общ}}$, жиры, нефтепродукты, тяжелые металлы и др. Качество воды по санитарно-эпидемиологическим показателям также не соответствует нормативным требованиям. По некоторым другим рекам данные представлены в таблице 1.5 [39].

Таблица 1.5 – Качество воды водных объектов Белгородской области

| №к п/п | Водный объект, створ | УКИЗВ*, качество воды |
|-----------|--|--------------------------|
| 1 | р. Ворсклица | 3,15, очень загрязненная |
| 2 | Белгородское водохранилище, 989 км от устья р. Северский Донец | 3,8, очень загрязненная |
| 3 | Белгородское водохранилище (р. Разумная) | 3,93, очень загрязненная |
| 4 | р. Нежеголь, г. Шебекино | 2,26, загрязненная. |
| 5 | р. Лопань | 4,04, грязная |
| 6 | р. Оскол, 430 км от устья | 3,58, очень загрязненная |

УКИЗВ* - удельный комбинаторный индекс загрязненности воды

Загрязненность воды необратимо влияет на здоровье населения в худшую сторону, что подтверждается ростом численности заболеваний эндокринной, сердечно-сосудистой, пищеварительной и других систем организма, а также заболеваниями инфекционного характера.

Приведенные примеры свидетельствуют о критической необходимости совершенствования технологий очистки сточных вод.

1.5. Основы сорбционной очистки сточных вод

Адсорбция является одним из эффективнейших методов извлечения разнообразных загрязняющих веществ, в том числе и масел, из водных сред [40].

Распространенными и хорошо зарекомендовавшими себя в этом плане являются углеродные сорбенты. Они характеризуются высокой

карбонизацией (до 95 %), высокой пористостью (до 75 %) и имеют гидрофобные свойства.

Суммарный объем пор для углеродных сорбентов доходит до 0,88 см³/г. В зависимости от размеров поры подразделяют на микропоры ($S_{уд}$ до 1000 м²/г), переходные ($S_{уд}$ до 100 м²/г), макропоры ($S_{уд}$ до 2 м²/г) [41–43].

Химический состав (или химическое средство) оказывает сильное влияние на процесс извлечения загрязнений. Так, например, гидрофобные сорбенты должны хорошо сорбировать гидрофобные вещества из воды.

Вид и конструкция аппаратуры, используемой в процессах адсорбции, зависит от производственных условий, экологических требований и экономических возможностей [44].

Адсорбция в первую очередь обусловлена поверхностной энергией, которая облегчает притяжение частиц, имеющих свободную поверхность, к другим частицам, находящимся поблизости. Это явление широко используется во многих биологических, химических, физических и природных системах, находя повседневное применение в различных промышленных процессах. Однако возможность долгосрочного применения адсорбции часто зависит от стоимости производства адсорбента [45].

Адсорбция в жидкой фазе протекает через ряд стадий: массоперенос в жидкой фазе; диффузный процесс адсорбата на границе раздела фаз твердой и жидкой; диффузия адсорбата в порах сорбента; реакция между адсорбирующей поверхностью и сорбируемым веществом.

Разнообразные явления, такие, как осаждение на поверхности, комплексообразование, ионный обмен, связи ковалентные и кулоновские, взаимодействие Ван-дер-Ваальса или водородные связи, наряду с другими обуславливают взаимодействие между адсорбентом и адсорбатом [38].

Для определения механизма адсорбции необходимы специфические исследования. С помощью термодинамических параметров адсорбции возможно определить характер адсорбции – физическая или химическая (энтальпию адсорбции, наличие мультислоев) или хемосорбцию с

образованием новых химических связей, что происходит только на монослоях и является необратимым [46].

Анализ pH раствора адсорбата до и после адсорбции может указывать на механизм катионного обмена (если ионы гидроксония обмениваются, pH раствора снижается, в противном случае можно количественно определить различные ионы или ионную силу раствора). На примере катионов было показано, что гидратная сфера важна для процесса адсорбции. Дегидратация катиона может выступать движущей силой процесса адсорбции. Когда в процессе связывания с поверхностью происходит потеря молекул воды из гидратной оболочки, этот механизм называется внутрисферным комплексообразованием. При внешнесферном комплексообразовании сохраняется гидратная оболочка, а взаимодействия адсорбент-адсорбат происходят посредством водородных связей или имеют дальнедействующую электростатическую природу [45–47].

Ключевые параметры процесса адсорбции – это тип сорбционного процесса, количество добавки адсорбента, концентрация загрязняющего вещества, pH, длительность адсорбции, наличие мешающих примесей, температура среды, дисперсность сорбционного материала, распространение пор в адсорбенте. Экспериментальные данные анализируются с использованием множества давно существующих изотерм адсорбции и кинетических моделей. Эти математические обработки в основном отслеживают тип адсорбции (хемосорбция или физисорбция) и ее кинетику.

В литературе нет четкого определения понятия «хемосорбция». Это связано с представлением о высокой энергии активации процесса адсорбции и зачастую о «прочной» связи между сорбатом и сорбентом.

Физисорбция предполагает одно или несколько более слабых притяжений (например, водородную связь), иммобилизирующих сорбат. Однако некоторые молекулы могут иметь от шести до многих более Н-связей, образующихся одновременно с поверхностью, при этом общая энергия связи высока [48].

Изотермическое моделирование является надежным инструментом прогнозирования механизмов адсорбции и изучения взаимодействия адсорбентов с микроэлементами в равновесном состоянии. Моделирование изотерм также может дать количественную оценку и предоставить информацию об адсорбционной системе, такую как максимальная адсорбционная емкость, сила адсорбции и этап адсорбции. За прошедшие годы было предложено множество изотерм. Каждая модель представляет собой попытку преодолеть недостатки предыдущих моделей, поскольку они все имеют свои ограничения [49].

Модель Ленгмюра можно классифицировать как одну из первых изотермических моделей, в которых предполагается, что адсорбция адсорбента и адсорбата происходит идеальным образом. Кроме того, в этой схеме предполагается кинетический механизм адсорбции, в ходе которого осуществляется непрерывистая адсорбция ионов (молекул) на поверхности адсорбента при непрерывной десорбции с поверхности и незначительной скорости накопления. Еще одной гипотезой этой модели является обратимость адсорбции.

Другая известная и используемая модель – это модель, разработанная Г. Фрейндлихом. В ее основе лежит предположение, что в первую очередь заполняются более активные адсорбционные центры, а затем происходит снижение энергии адсорбции по экспоненте до тех пор, пока процесс адсорбции не завершится.

Соответственно, эта модель лучше всего подходит для изучения адсорбции, в которой участвуют сорбционные материалы с шероховатой гетерогенной поверхностью. Модель применима для исследования обратимых и неидеальных сорбционных процессов. Считается, что в этом изотермическом процессе теплота адсорбции и химическое сродство не обязательно должны распространяться на поверхности равномерно [45,47,49].

В ходе статической адсорбции при перемешивании сорбционное вещество в жидкой среде пребывает во взвешенном состоянии. При этом

перемещение элементарных объемов жидкости относительно поверхности сорбционного материала, которое содержится в этом объеме, не происходит [5,45,49]. В ходе перемешивания концентрация сорбционного вещества в объеме жидкости снижается за счет концентрирования его поверхностью сорбционного материала.

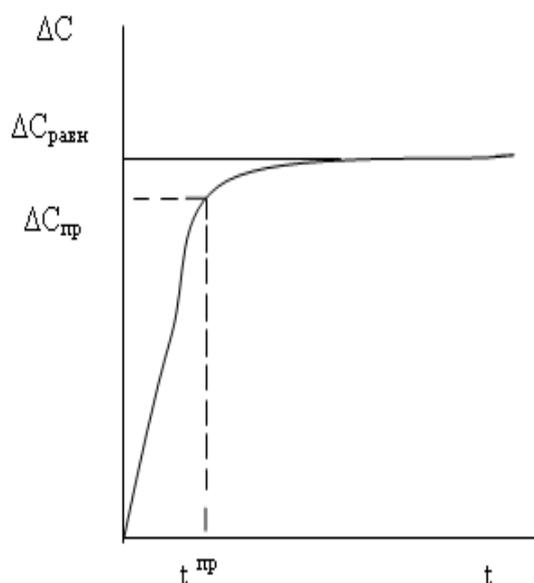


Рисунок 1.12 – График, показывающий продолжительность контакта жидкости с адсорбентом

С целью выяснения необходимой продолжительности взаимодействия адсорбционного материала с загрязненной жидкостью при сохранении динамического сорбционного равновесия необходимо проведение специальных экспериментов. При этом строится график в координатах $\Delta C = f(t)$. По оси O-X откладывается время, а по оси O-Y – величина $\Delta C = C_0 - C_t$, где C_0 – исходная концентрация, а C_t – конечная концентрация сорбционного вещества за период времени t (рисунок 1.12).

Предельная величина длительности контакта представляет собой такое значение, при котором между двумя последними определениями ΔC отсутствует существенное различие, т.е. C_t является практически постоянной, ее можно считать равной равновесной концентрации ($C_{\text{равн}}$). Период достижения практически полного равновесия ($t_{\text{пр}}$) должно быть равно величине $C_{\text{пр}} = C_0 - C_{t_{\text{пр}}}$, чтобы отношение $\Delta C_{\text{пр}}$ к $\Delta C_{\text{равн}}$ лежало в пределах 0,7–0,8 [50].

Адсорбционный материал извлекают из жидкой среды после того, как содержание сорбируемого вещества практически становится минимальной, т.е. после достижения равновесного состояния.

Адсорбент является перспективным, если он имеет ряд преимуществ, таких как низкая стоимость, высокая адсорбционная способность, высокая удельная поверхность, пористая структура, хорошая химическая и термическая

стабильность, доступность, простота десорбции и повторного использования, а также быстрая кинетика [51].

1.6. Очистка сточных вод маслоэкстракционных предприятий

В наш индустриальный век очистка вод является насущной необходимостью [52].

Очисткой является удаление вредных примесей из водных сред тем или иным способом. Для этой цели используются разнообразные способы, методы и приёмы [53–55] (рисунок 1.13).

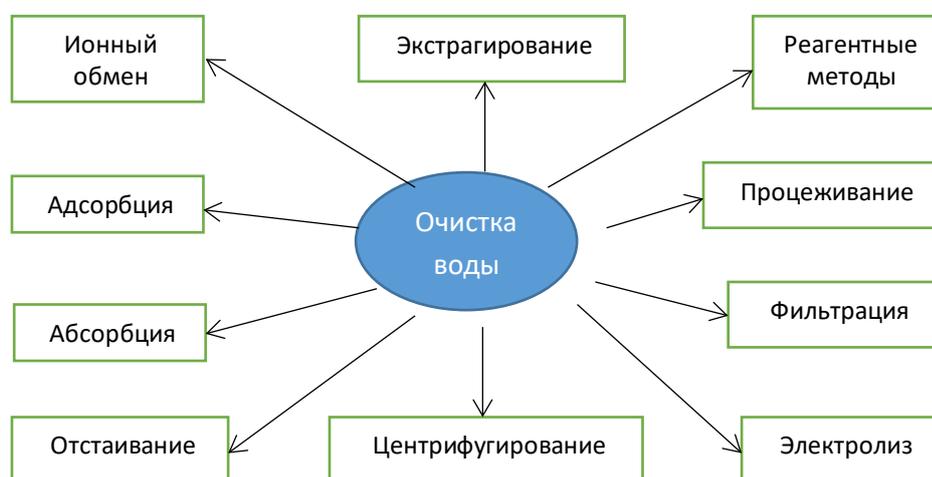


Рисунок 1.13 – Различные способы и методы очистки водных сред

Хотя перечень вариантов очистки СВ маслоэкстракционных предприятий достаточно широк, тем не менее, многие из них энергоёмки и экономически затратны. Поэтому поиск альтернативных методов весьма актуален [56, 57].

Для очистки жиросодержащих СВ используются метод флотации с коагуляцией [58, 59]. В качестве коагулянтов используют соли железа и алюминия. Недостатками этого способа являются большой расход дорогостоящих реагентов и содержание в очищаемой воде вторичных загрязнений [60].

Авторами [59] изучалась флокулирующая способность катионных полиэлектролитов в отношении жиросодержащих сточных вод. В результате проведенных исследований установлено, что достигаемая эффективность очистки по жиру составляет 65-94%, снижение ХПК – на 63-79%.

Процессы очистки жиросодержащих сточных вод флотацией описаны также в работах [61–63].

В настоящее время передовые методы окисления являются эффективным средством очистки сточных вод. Часто используются окисление озоном, электрохимическое окисление Фентона и другие методы. Они применяются для неселективного разрушения структуры органических загрязнителей за счет генерации окислительных активных форм, тем самым полностью минерализуя загрязнитель или образуя легкоразлагаемые продукты. Однако большинство этих технологий имеют жесткие условия реакции, а избыточный объем очистки воды приведет к увеличению затрат энергии, что ограничивает их применение. Возможным вариантом дешевой водоочистки являются биологические методы, в частности анаэробная обработка, которая может превращать опасные соединения в менее токсичные и экологически безопасные побочные продукты [64].

Отношение биохимической потребности в кислороде (БПК) к химической потребности в кислороде (ХПК) является индикаторным параметром, позволяющим определить, могут ли биологические процессы эффективно выполняться в качестве метода водоочистки. Для надлежащего применения этих процессов рекомендуется, чтобы соотношение БПК/ХПК для аэробных или анаэробных процессов было больше 0,6. СВ при переработке растительного масла содержат большое количество липидов, что приводит к тому, что соотношение БПК/ХПК ниже 0,6. Это влечет к ингибированию микроорганизмов, что является проблемой при очистке СВ при переработке растительного масла [65].

В работе [66] очистка жиросодержащих СВ осуществлялась в 3 стадии методами коагуляции, нейтрализации и флокуляции. В этом

исследовании были исследованы природные флокулянты, являющиеся альтернативой полиакриламиду (ПАМ), поскольку ПАМ представляет опасность для питьевой воды и водных организмов. Согласно полученным результатам, модифицированный крахмал является эффективным коагулянтом, способный конкурировать с ПАМ, но требует дальнейшей доработки.

Мембранная фильтрация является широко используемым методом очистки сточных вод, но эффективность процесса может снижаться из-за загрязнения мембраны, поэтому необходима периодическая очистка [67].

Адсорбционный метод очистки сточных вод приобрел популярность благодаря своей большей селективности и меньшей стоимости по сравнению с другими методами. Кроме того, метод адсорбции имеет такие преимущества, как легкодоступный, недорогой и многоразовый [68].

1.7. Сорбционные материалы для очистки сточных вод

Традиционно эффективным и часто используемым сорбентом является активированный уголь [69]. Однако активированные угли дороги, а необходимость их регенерации неизбежно удорожает процесс водоочистки. В связи с этим исследователи все чаще обращают внимание на различные сорбционные материалы природного, включая растительного, и антропогенного происхождения, которые могут быть использованы для очистки СВ. Так, авторами работ [70–73] описаны случаи использования различных отходов (войлочно-валяльного производства, льняной костры, природных глин, шелухи от переработки зерновых культур и др.).

Для очистки природных и СВ в качестве нейтрализующих агентов, фильтрующих материалов, адсорбентов и ионообменников часто отдают предпочтение природным материалам. В качестве примера можно выделить цеолиты, известняк, алюмосиликаты, доломит, магнезит и др. Авторами [74] установлена высокая эффективность удаления ионов металлов из вод

используя молотый брусит; в работе [75] исследована возможность извлечения ионов металлов с помощью композиционного материала, состоящего из древесных опилок с нанесенными на них бентонитовыми глинами, причем, древесные опилки в этом случае играют роль каркаса. Использование подобных недорогих сорбентов делает привлекательным создание водооборотных систем на гальванических производствах.

Известны также способы использования для очистки СВ от соединений металлов модифицированных базальтовых сорбентов и других минералов [76, 77].

Высокая эффективность очистки многокомпонентных сточных вод достигнута с помощью различных фитоминеральных сорбентов [78, 79].

Используются также способы очистки воды методами фитотехнологий [80].

Композиционные сорбенты и комбинированные способы очистки показывают высокие результаты по удалению загрязнителей из водной среды [81].

Среди адсорбирующих материалов наноструктурированные адсорбенты показали гораздо более высокую эффективность и более высокую скорость адсорбции при очистке воды благодаря небольшому размеру и большой площади поверхности. Однако наноструктурированные адсорбенты для очистки сточных вод имеют недостаток, заключающийся в том, что для удаления наноструктурированного адсорбентного материала из раствора требуется дополнительная стадия разделения [68].

Эфиры лигнина добавляли в ксантановую матрицу для получения адсорбирующих материалов. Установлено, что все адсорбент достигает равновесного состояния через 90 с, извлекая более 60% общего количества масла. Предполагается, что процесс адсорбции масла происходит в три этапа: адсорбция молекул масла на поверхности материалов, диффузия в поры и адсорбция на внутренней поверхности материалов [82].

СВ завода по производству оливкового масла подвергали очистке методом флотации и коагуляции с использованием *Moringa oleifera*.

Физико-химический анализ ОМВ показал высокие уровни исходной химической потребности в кислороде (ХПК) с концентрацией около 230,4 г/л, мутности и полифенолов с начальной концентрацией около 5,4 г/л. После флотации содержание полифенолов, мутность и ХПК снизились на 16,6%, 50% и 31,2% соответственно. Мутность, взвешенные вещества, ХПК, полифенолы и нитраты были удалены посредством флотации и коагуляции *Moringa oleifera* с процентным содержанием около 83%, 74,5%, 57,6%, 65,6% и 73,3% соответственно. Корреляционный анализ главных компонентов между параметрами удаления загрязнений показывает, что все отклонения относятся к первому компоненту, при этом рН, концентрации нитратов, полифенолов, ХПК и мутности положительно коррелируют. Предлагаемый процесс очистки, может применяться во многих отраслях промышленности благодаря своим уникальным характеристикам, включая низкую стоимость и экологически чистый подход [83].

В работе [84] проводились исследования эффективности использования отходов шерсти крупного рогатого скота при удалении отработанных машинных и растительных масел из сточных вод при различных технологических условиях. Время равновесного удаления составляет 10 минут для обоих масел при 100% удалении при начальной концентрации масла 50 г/л. Шерсть крупного рогатого скота являются хорошим адсорбентом нефти с адсорбционной способностью 52,20 г/г для растительного масла и 28,49 г/г для отработанного моторного масла. Повышение температуры снижает съём масла со 100 % при 25–30 °С до 93 % при 60 °С для отработанного моторного масла и со 100 % при 25 °С до 85 % при 60 °С для растительного масла. Эти результаты показывают потенциал шерсти крупного рогатого скота как адсорбента.

Однако, не смотря на множество способов, описанных в научной литературе, разработка эффективных и недорогих сорбционных материалов, пригодных к использованию их в очистке жиросодержащих СВ, является актуальной задачей.

Одним из таких материалов является крупнотонный обход производства сахара – сатурационный осадок.

Выводы

- Исследования литературных источников показывают, что эмульсии являются распространенным загрязнителем водных объектов. Эмульсии различаются по степени дисперсности, устойчивости и фазовому составу, на устойчивость эмульсий влияют различные физические и химические факторы, такие как температура, присутствие электролитов, поверхностно-активных веществ.

- Эмульсии наносят значительный вред водным экосистемам, поскольку плохо поддаются разрушению, влияют на воздухообменные процессы, вызывают эвтрофикацию.

- Водные объекты Белгородской области являются достаточно загрязненными по многим показателям, в частности, в реках отмечается превышение нормативных требований по таким ингредиентам, как PO_4^{3-} , $\text{N}_{\text{общ}}$, жиры, нефтепродукты, тяжелые металлы и др.

- Для очистки водных сред от эмульсий используется широкий спектр способов очистки. Традиционно, одним из наиболее эффективных и широко используемых является адсорбционный. Вследствие того, что многие промышленные сорбенты имеют высокую стоимость, поиск недорогих и эффективных сорбционных материалов является актуальной задачей.

- Современный подход к организации промышленного производства требует минимизации отходов. Поэтому использование крупнотоннажных промышленных отходов, таких как сатурационный осадок производства сахара из сахарной свеклы, для производства сорбентов, позволит снизить антропогенную нагрузку на окружающую среду.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Объекты исследований

Объектами исследований являлись:

1) модельные воды, содержащие рафинированные растительные масла, такие как подсолнечное, оливковое и соевое. Данные масла были выбраны как наиболее широко используемые в нашей стране.

2) Рафинированные растительные масла: подсолнечное, горчичное, касторовое и льняное. Указанные масла были выбраны в силу того, что они имеют заметные различия в молекулярной структуре и процентному содержанию преобладающих жирных кислот, входящих в их состав.

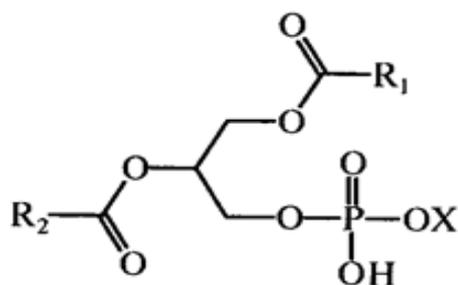
3) Карбонатный шлам производства сахара из сахарной свеклы, исходный и модифицированный при различных температурах.

2.1.1. Растительные масла

Основными химическими компонентами растительных масел являются триглицериды карбоновых («жирных») кислот. Кислоты в их составе могут быть как одинаковыми, так и разными. Различные масляные виды имеют характерный набор жирных кислот, структура которых оказывает влияние на их физические и химические свойства [85].

Кроме того, в результате разрушения растительных тканей, вместе с триглицеридами извлекаются другие вещества (рисунок 2.1), многие из которых являются очень ценными пищевыми компонентами: фосфорсодержащие вещества (такие, как фосфолипиды), пигменты (каротин, ксантофилл, хлорофилл, госсипол и др.), токоферолы, воски, фитостерины, гликопротеины, свободные жирные кислоты и другие. Содержание перечисленных веществ в масле может достигать большего количества. Так, фосфолипиды обнаруживаются в нерафинированных маслах в количестве: до

6% – в соевом, до 3% – в кукурузном, до 1,2% – в подсолнечном, до 0,1 – в оливковом [86, 87].



Фосфолипид

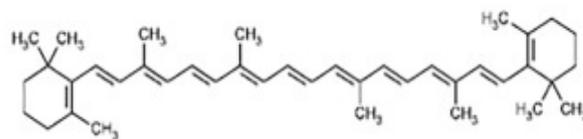
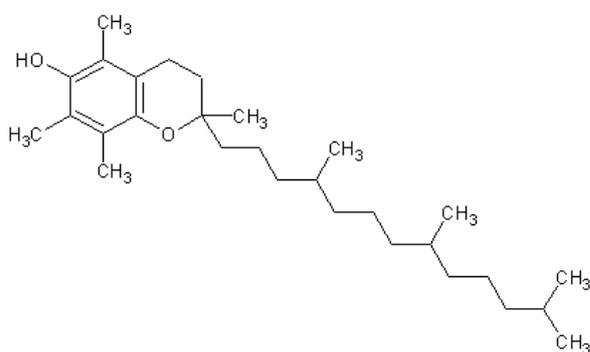
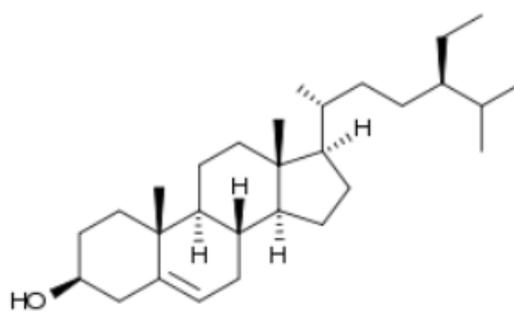
 β -каротин α -токоферол β – ситостерол (фитостерин)

Рисунок 2.1 - Минорные компоненты растительных масел

В процессе обработки и хранения, состав масла претерпевает изменения: увеличивается содержание полярных соединений, появляются окиссоединения, альдегиды, кетоны, эфиры жирных кислот, низкомолекулярные жирные кислоты и др., в результате контакта жирных кислот с металлическими емкостями образуются железистые мыла [88, 89].

Сырые масла очищаются для удаления нежелательных второстепенных компонентов, которые делают масла непривлекательными для потребителей. Во время очистки цель состоит в том, чтобы минимизировать повреждение нейтрального масла и потерю ценных второстепенных компонентов. Рафинирование позволяет удалить значительный процент сопутствующих веществ, но небольшие их количества остаются в составе масел [87].

Поскольку фосфолипиды и продукты окисления масел являются природными поверхностно-активными веществами, это делает возможным эмульгирование растительных масел в воде.

Подсолнечное масло – это растительное масло, которое получают из семян масличных сортов подсолнечника масличного. Считается самым распространённым видом растительных масел в России, которая занимает лидирующие позиции по его производству в мире [90].

Подсолнечное масло (в сыром виде) имеет приятные запах и вкус. Плотность при 10 °С 920-927 кг/м³, температура застывания от –16 до –19 °С, точка температуры дымления 232 °С – у рафинированного, нерафинированного – 107 °С, кинематическая вязкость при 20 °С 60,6-10-6 м²/с [90].

В ранние годы культивирования этого сорта соотношение жирных кислот было следующим: не более 35% олеиновой кислоты и около 50-55% линолевой.

В последние годы широко используются высокоолеиновые гибриды, с содержанием олеиновой кислоты в масле свыше 85% и низким содержанием линолевой кислоты [91].

Оливковое масло получают из плодов оливы европейской (лат. *Olea europaea*). Отличается очень высоким содержанием эфиров олеиновой кислоты. Цвет от буровато-желтого до зеленовато-желтого, обладает легкой горчинкой [92–94].

Температура застывания оливкового масла – 0-6 °С, йодное число 72-89, число омыления 185-200, точка температуры дымления 232 °С - у рафинированного, нерафинированного – 107 °С, плотность при 20 °С – 914-918 кг/м³; вязкость при 20 °С – 0,0713-0,0899 Па·с; показатель преломления при 20 °С – 1,466-1,471 [92–94].

Соевое масло – это растительное масло в жидком виде, которое получают из семян сои (лат. *Glycine max*).

Соевое масло имеет температуру застывания от -15 до -18 °С, йодное число 120-141, кинематическая вязкость при 20 °С $(59-72) \cdot 10^{-6}$ м²/с. Число омыления 189-195. Плотность при 15 °С – 0,923 [95].

В мировом производстве растительных масел соевое масло занимает ведущее место. Его применяют в рафинированном виде в пищу. Высокая температура начала дымообразования соевого масла позволяет использовать его для жарки [85, 88].

Горчичное масло получают из семян горчицы (лат. *Sinápis*). Имеет коричневатого- или зеленоватого-желтый цвет, обладает характерным запахом. Для непосредственного употребления в пищу предназначается масло высшего и 1-го сортов с кислотным числом, соответственно, не более 1,5 и 2,3.

Температура застывания от -8 до -16 °С, йодное число 92–107 (иногда до 122), плотность при 15 °С 923 кг/м³, показатель преломления 1,470-1,474. Отличается высокими пищевыми качествами, устойчиво к окислению, не прогоркает при длительном хранении [85, 96].

Льняное масло получают из семян льна (лат. *Línium usitatíssimum*), известно своими ценными пищевыми свойствами. Цвет светло-желтый, иногда коричневатый. При нагревании выше 270 °С дает хлопьевидный осадок.

Плотность при 15 °С 935 кг/м³, показатель преломления 1,480-1,487, кинематическая вязкость при 20 °С $15,5 \times 10^{-6}$ м²/сек, йодное число 175–204, температура застывания -27 до -16 °С [96, 97].

Касторовое масло получают из семян клещевины (*Rícínus commúnus*). Цвет почти отсутствует, масло невысыхающее, имеет высокую кинематическую вязкость (при 50 °С более $110 \cdot 10^{-6}$ м²/сек) и плотность (при 15 °С 950—974 кг/м³), в отличие от остальных жирных масел растительных – хорошую растворимость в спирте и плохую в бензине, что обусловлено высоким содержанием рицинолевой кислоты. Наличие гидроксильных групп и двойных связей делает масло пригодным для многих химических реакций и модификаций.

Более 70% касторового масла состоит из тририцинолеинов (рисунок 2.2), большая часть остального – сложные эфиры дирицинолеата, содержащие дополнительную ацильную группу, полученную из олеата, линолеата, линолената, пальмитата, стеарата [98–100].

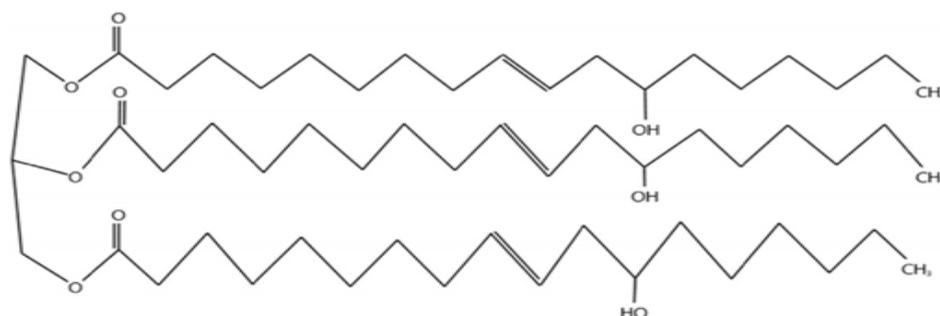


Рисунок 2.2 – Структура тририцинолеина

В таблице 2.1 приведены наиболее типичные жирные кислоты для выбранных растительных масел и их процентное содержание.

Таблица 2.1 – Содержание жирных кислот в растительных маслах

| Масло | Жирные кислоты | Количество, % |
|--------------|----------------|---------------|
| 1 | 2 | 3 |
| Подсолнечное | Олеиновая | 61.0-82.1 |
| | Линолевая | 8.7-21.9 |
| | Пальмитиновая | 3.8-6.3 |
| Оливковое | Олеиновая | 54-83.0 |
| | Линолевая | 3.5-21.0 |
| | Пальмитиновая | 7.0-10.0 |
| Соевое | Олеиновая | 17.7-29.0 |
| | Линолевая | 49.8-57.1 |
| | Пальмитиновая | 2.5-13.3 |
| Горчичное | Олеиновая | 8.0-38.0 |
| | Линоленовая | 6.3-18.0 |
| | Эруковая | 33.7-53.0 |
| Льняное | Олеиновая | 12.0-36.0 |
| | Линолевая | 14.0-30.0 |
| | Линоленовая | 35.0-67.0 |
| Касторовое | Рицинолевая | более 89 |
| | Линолевая | до 4.2 |
| | Олеиновая | до 3.0 |

Из представленных данных видно, что, хотя подсолнечное, оливковое и соевое масла имеют отличия в процентном содержании жирных кислот, они довольно близки по составу. Типичными кислотами, входящими в состав триглицеридов вышеуказанных масел, являются олеиновая (мононенасыщенная, $C_{17}H_{33}COOH$), линолевая (с двумя изолированными двойными связями, $C_{17}H_{31}COOH$) и пальмитиновая (одноосновная насыщенная $C_{15}H_{31}COOH$) (рисунок 2.3).

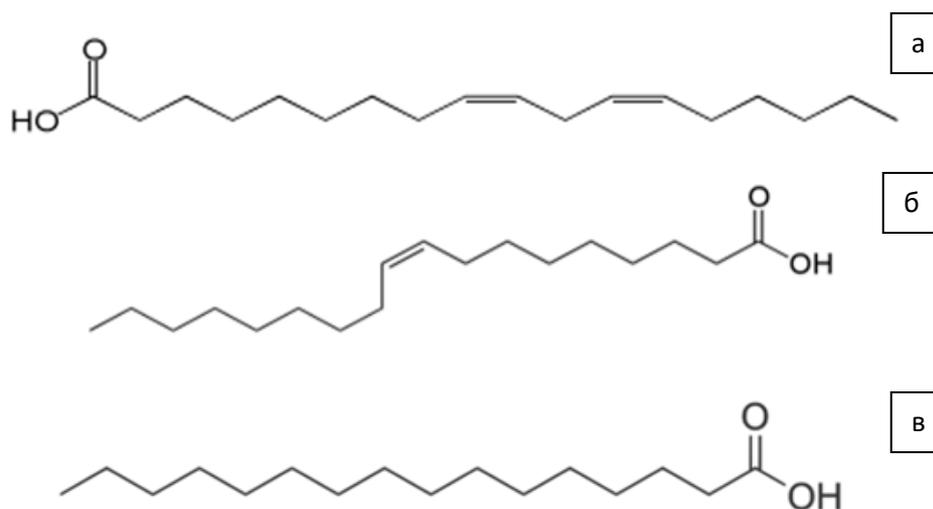


Рисунок 2.3 – Схематичное изображение молекул:

а – линолевой, б – олеиновой, в – пальмитиновой кислот

Горчичное, льняное, и, особенно, касторовое масла имеют больше отличий в наборе жирных кислот.

Как видно из таблицы 2.1, в горчичном масле присутствуют олеиновая, линоленовая (одноосновная карбоновая кислота с тремя изолированными двойными связями, $C_{17}H_{29}COOH$) и эруковая (одноосновная карбоновая кислота, имеет одну двойную связь $C_{21}H_{41}COOH$) кислоты, причем, процентное содержание последней доходит до 53% от всего количества жирных кислот. На рисунке 2.4 представлены структурные формулы линоленовой и эруковой кислот.

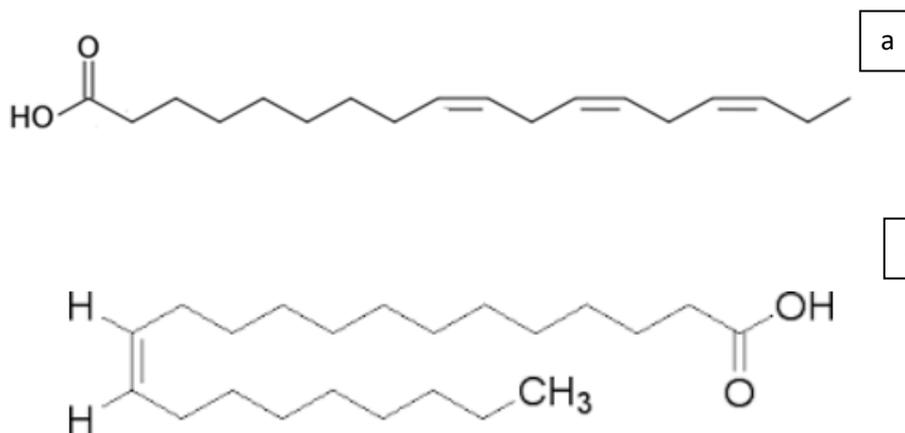


Рисунок 2.4 – Схематичное изображение молекул:

а – α -линоленовой, б – эруковой кислот.

В льняном масле более половины всех жирных кислот составляет линоленовая (рисунок 2.4, а) кислота, олеиновая и линолевая примерно поровну делят оставшиеся проценты между собой.

В касторовом масле главной жирной кислотой является рицинолеиновая (также рицинолевая, одноосновная ненасыщенная оксикислота, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) (рисунок 2.5).

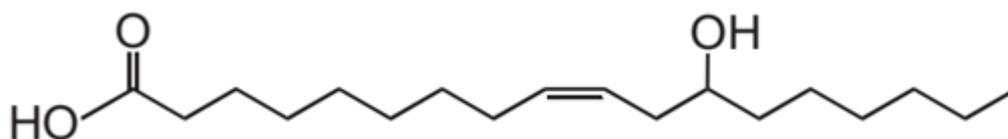


Рисунок 2.5 – Схематичное изображение молекулы рицинолеиновой кислоты

Имея дополнительную гидроксильную группу, эта кислота обладает большей гидрофильностью, чем остальные жирные кислоты, что обуславливает описанные выше физико-химические свойства касторового масла.

Таким образом, растительные масла можно охарактеризовать следующим образом:

- подсолнечное, оливковое, соевое – кислоты с длиной цепи без учета карбоксильной группы, в среднем, 17 атомов, в основном одна-две ненасыщенные связи;

- горчичное – почти полное отсутствие кислот с ненасыщенными связями, наибольшее процентное содержание у кислоты с длиной цепи в 21 атом углерода без учета карбоксильной группы;

- льняное – наиболее типичная длина углеродной цепи 17 атомов, три двойные связи в молекуле кислоты;

- касторовое - длина углеродной цепи 17 атомов, одна двойная связь, дополнительная гидроксильная группа.

2.1.2. Сатурационный осадок

При производстве сахара (из сахарной свеклы) образуется твердый отход сахарной промышленности (ОСП) – сатурационный осадок, который составляет в среднем 8-12% от всего веса перерабатываемой свеклы [101–104].

В территории Белгородской области расположено 6 заводов по производству сахара из сахарной свеклы (рисунок 2.6), каждый из которых образуется порядка 200 тыс. т сатурационного осадка в год. В настоящее время большая его часть вывозится в отвалы [104].

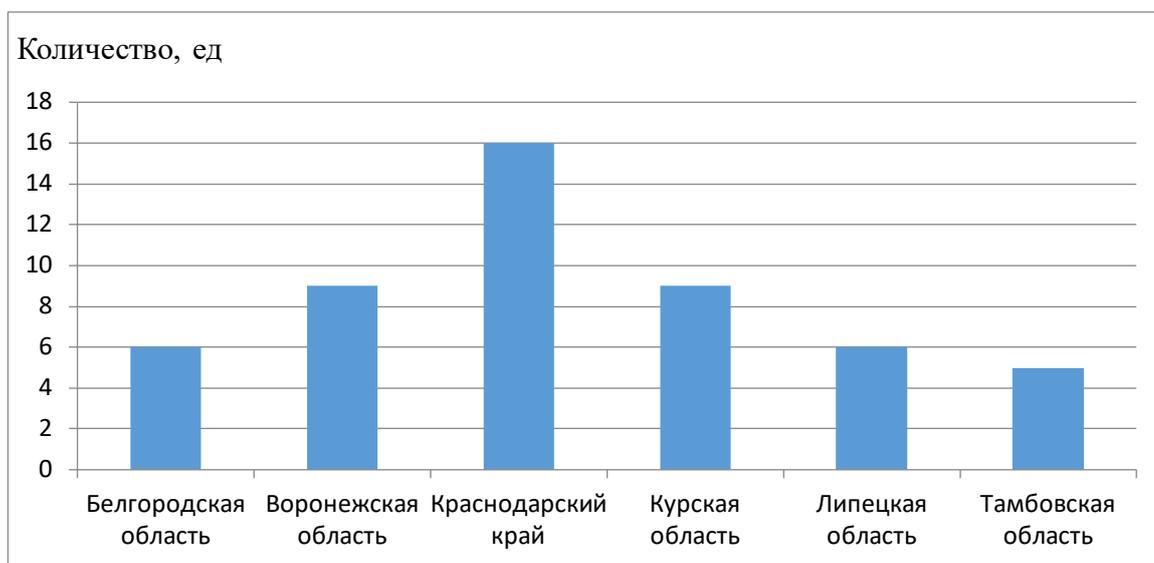


Рисунок 2.6. – Количество сахарных заводов в некоторых регионах РФ

Схема получения сахара и этап образования осадка представлены на рисунке 2.7.

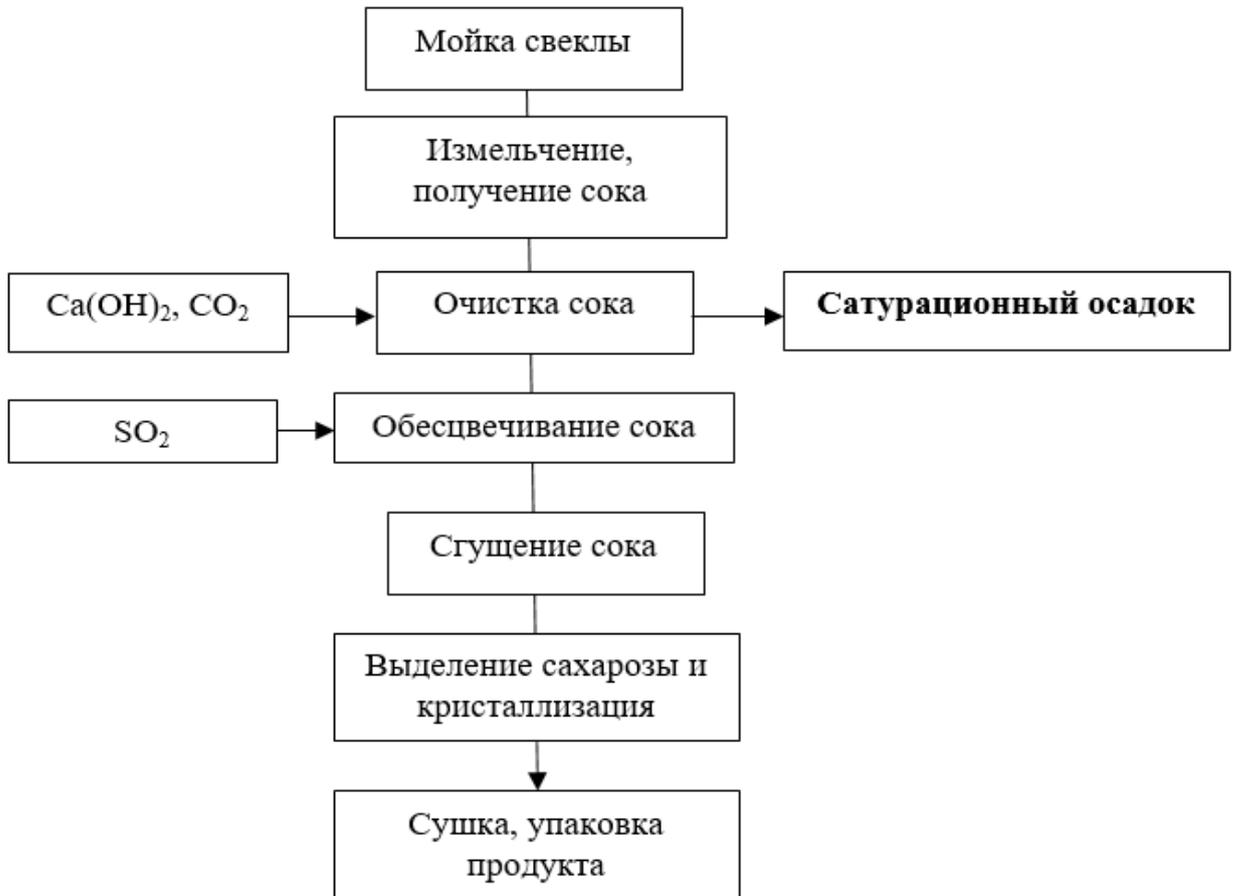
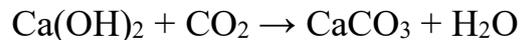


Рисунок 2.7 – Упрощенная схема производства сахара из сахарной свеклы

Основной составляющей сатурационного осадка является CaCO_3 , образующийся в результате реакции [104–107]:



В свежем сатурационном осадке содержится до 60 % влаги. После подсушивания на заводе влажность снижается до 20-30 % и сатурационный осадок становится рыхлой, легко рассыпчатой массой коричневого цвета.

Результаты анализа, химического состава сатурационного осадка Дмитротарановского сахарного завода (Белгородская область) по веществам, выполненного специализированной лабораторией в ОАО «Белгородгеология», представлен на рисунке 2.8 [104].

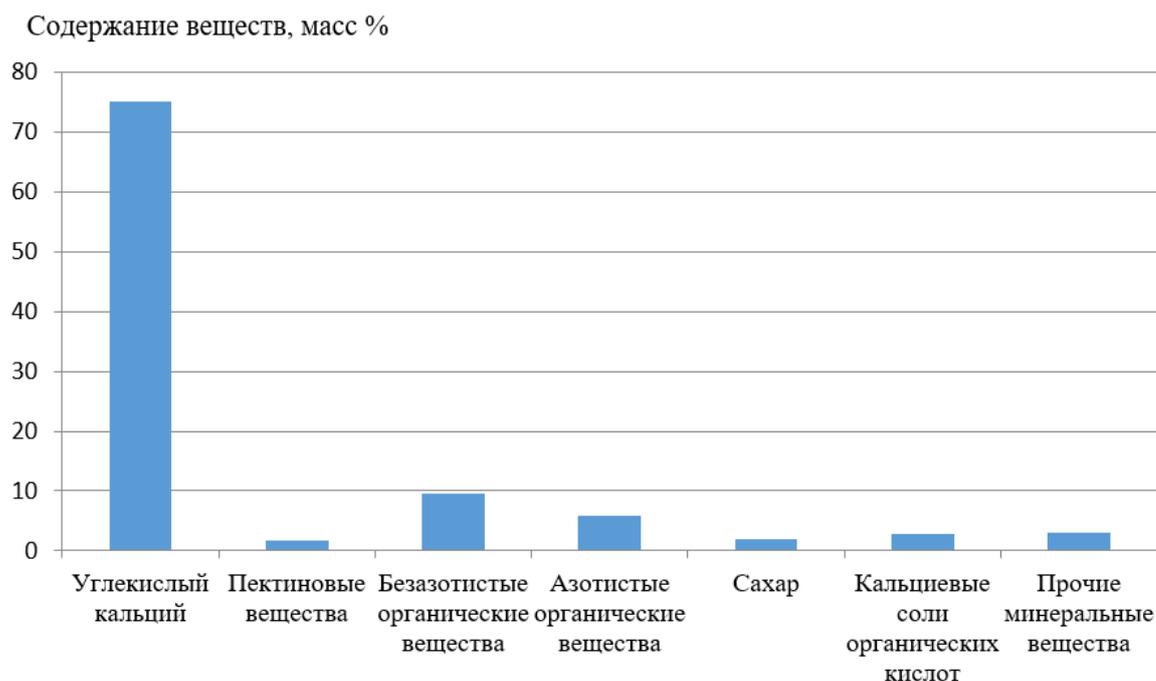


Рисунок 2.8. – Состав насыщенного осадка (Дмитротарановский сахарный завод)

Минеральный состав исходного насыщенного осадка представлен в основном CaCO_3 , наблюдаются примеси SiO_2 (рисунок 2.9). На рентгенограмме термически модифицированного насыщенного осадка фиксируются пики низкой интенсивности, принадлежащие углероду. Это хорошо согласуется с ранее проведенными исследованиями, согласно которым содержание углерода в термообработанном насыщенном осадке составляет около 2% масс [105, 108, 109].

В результате обжига насыщенного осадка при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ образуется тонкодисперсный порошок черного цвета, состоящий из частиц CaCO_3 , покрытых углеродными частицами. Общий вид насыщенного осадка, исходного и обожженного при разных температурах, показан на рисунке 2.10.

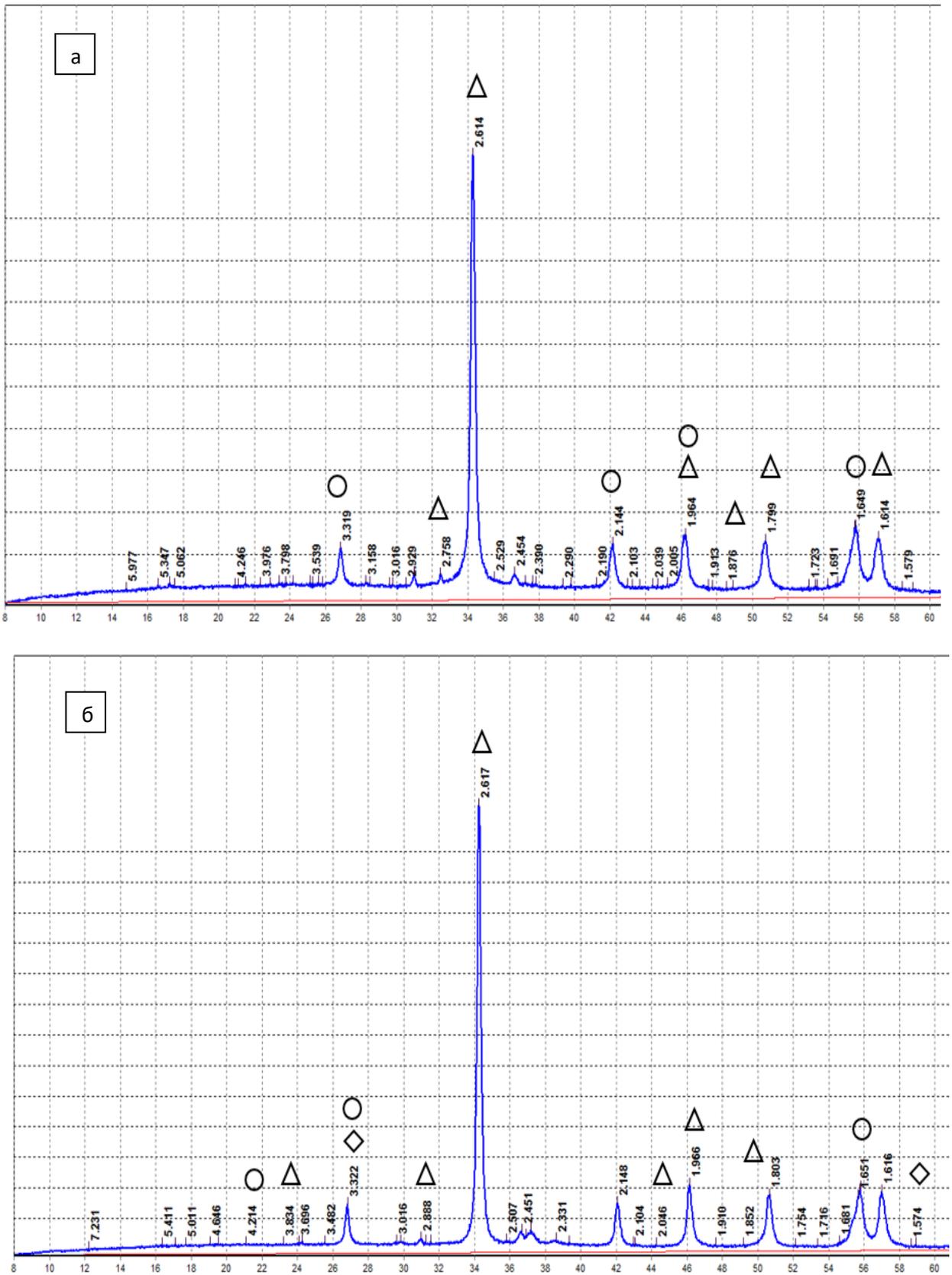


Рисунок 2.9 – Рентгенограммы исходного (а) и термически модифицированного при 600 °С сатурационного осадка (б), обозначения:

△ – CaCO₃, ○ – SiO₂, ◇ – C (углерод)



Рисунок 2.10 – Сатурационный осадок:

а – исходный, б – обожженный при 300 °С, в – 600 °С, г – 900 °С

Основная масса частиц материала имеет размер до 5 мкм (рисунок 2.11). С возрастание температуры обжига площадь удельной поверхности сатурационного осадка также увеличивается (таблица 2.2) [109].

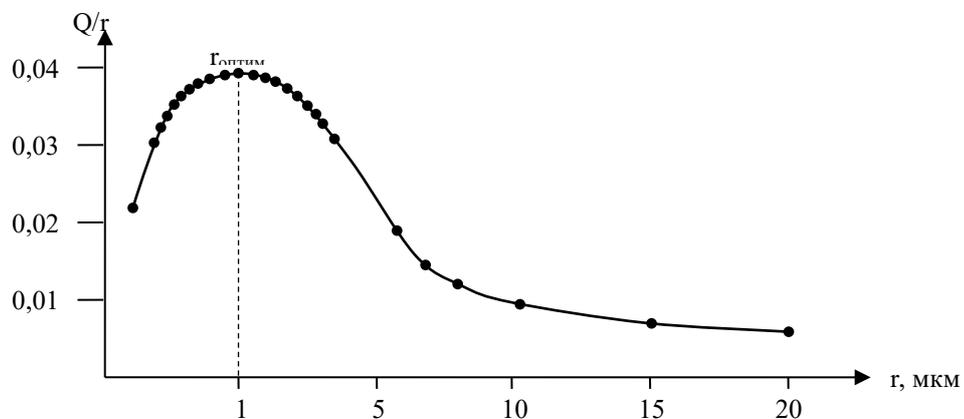


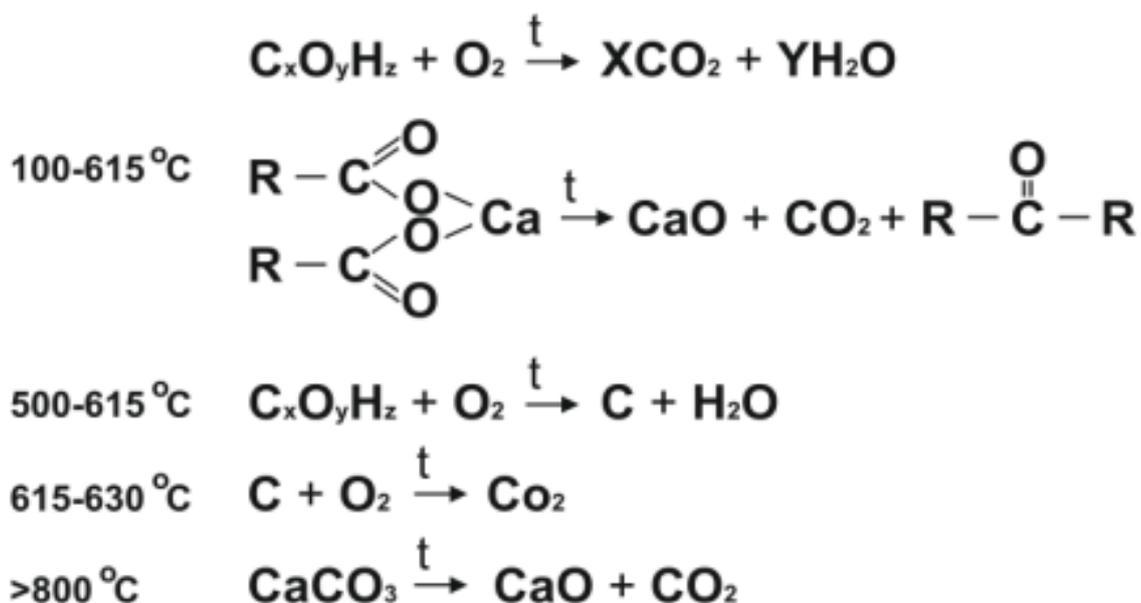
Рисунок 2.11 – Дифференциальная кривая диаметров частиц термически модифицированного ОСП

Таблица 2.2 – Изменение площади удельной поверхности ОСП после термообработки

| | Условия термообработки, °С | | | | | |
|-----------------|----------------------------|------|------|------|------|------|
| | без обработки | 500 | 530 | 560 | 590 | 620 |
| $S_{уд}, м^2/г$ | 54,0 | 60,0 | 65,0 | 71,0 | 82,0 | 82,0 |

Истинная плотность материала ОСП, обожженного при температуре 600 °С составляет 2720 кг/м³, насыпная 1320 кг/м³ [102].

Схемы вероятных реакций, протекающих при термообработке сатурационного осадка, приведены ниже.



В БГТУ им. В.Г. Шухова на кафедре промышленной экологии в 2002-2012 гг. при проведении исследований был установлен рациональный температурный интервал термообработки ОСП (580-600 °С), длительность термообработки составила 30 мин, при этом достигается максимальная удельная поверхность ОСП – 82 м²/г [109]. Поэтому в экспериментах использовался именно ОСП после термообработки при 600 °С (ОСП₆₀₀).

При обработке порошка концентрированной соляной кислотой происходит растворение CaCO_3 и в осадке остается чистый углерод.

Согласно проведенным исследованиям, ОСП_{600} содержит около 2 % углерода, 94-95% CaCO_3 , а также примеси песка и глины.

Доказано [102, 109], что поверхностный углеродистый слой является аморфным и включает соединения C_8 , C_{70} и C_{80} с кратными связями.

Методом низкотемпературной адсорбции азота установлено, что поверхность (удельная, $S_{\text{уд}}$) $\text{ОСП}_{600} = 82 \pm 0,2 \text{ м}^2/\text{г}$; объем пор: мезо-, $W_{\text{МЕ}} = 0,0146 \text{ см}^3/\text{г}$, макро-, $W_{\text{МА}} = 0,3971 \text{ см}^3/\text{г}$, суммарно, $W_{\Sigma} = 0,4117 \text{ см}^3/\text{г}$, что до 3 раз меньше W_{Σ} для КАД-йодного, БАУ и ДАК; макропоры преобладают в общем объеме пор ($0,397 \text{ см}^3/\text{г}$) [103].

Исследованию на атомно-силовом микроскопе MultimodeV (Veeco, США) подвергали частицы ОСП и ОСП_{600} с параметрами, указанными в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Параметры исследуемых частиц, нм

| № | ОСП | № п/п | ОСП | № п/п | ОСП_{600} | № п/п | ОСП_{600} |
|---|-----------|-------|------------|-------|--------------------|-------|--------------------|
| 1 | 40×40×40 | 4 | 7×100×100 | 7 | 5×100×100 | 10 | 12×300×300 |
| 2 | 1,5×20×20 | 5 | 8×150×150 | 8 | 4,5×50×50 | 11 | 10×200×200 |
| 3 | 5×60×60 | 6 | 12×200×200 | 9 | 1,2×50×50 | - | - |

На рисунке 2.12 показаны микрофотографии поверхности частичек ОСП , на рисунке 2.13 представлены микрофотографии поверхности ОСП_{600} , на рисунке 2.14 размеры выступающих частиц поверхности ОСП_{600} и ОСП .

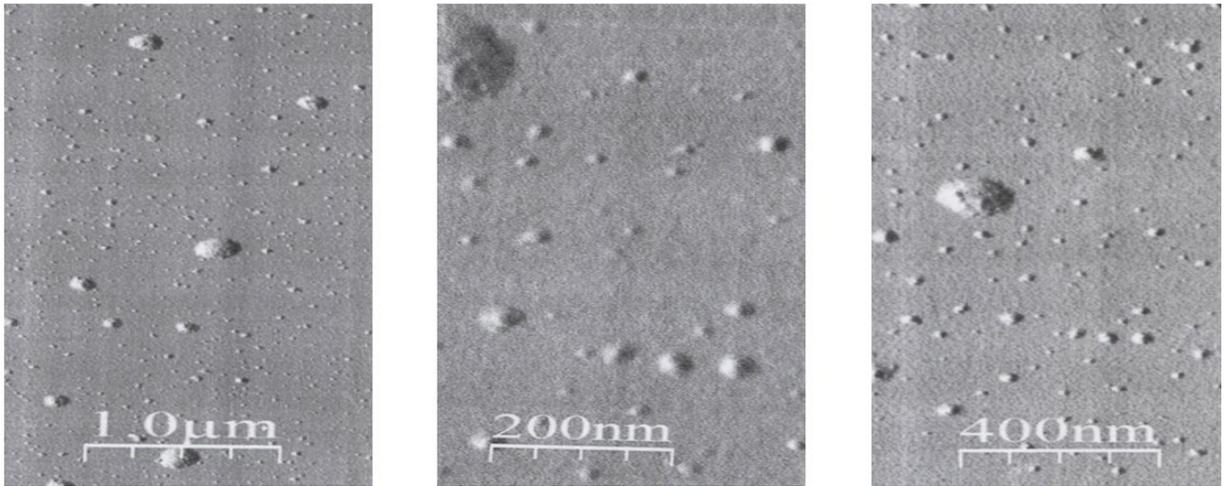


Рисунок 2.12 – Микрофотографии поверхности частиц ОСП при различном разрешении съемки

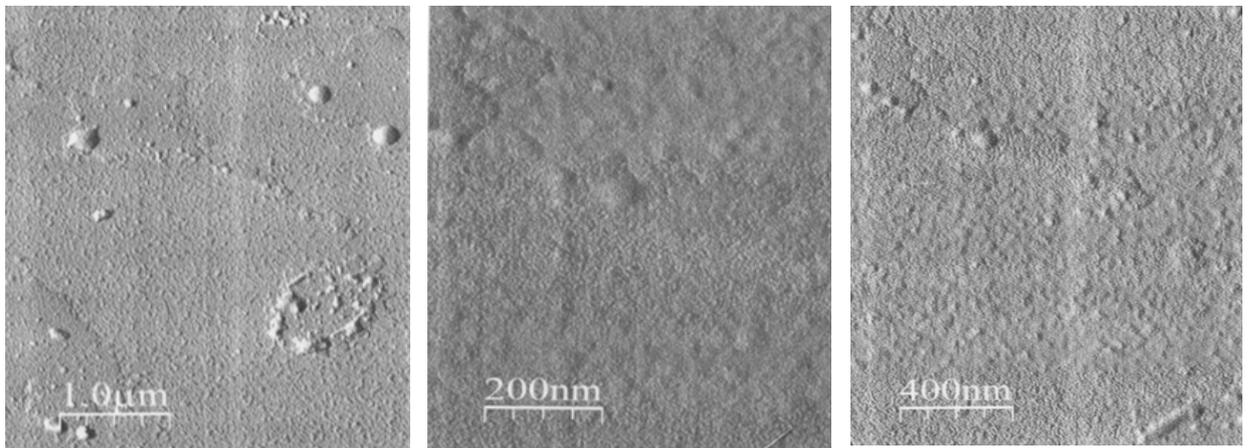


Рисунок 2.13 – Микрофотографии поверхности ОСП₆₀₀ при различном разрешении съемки

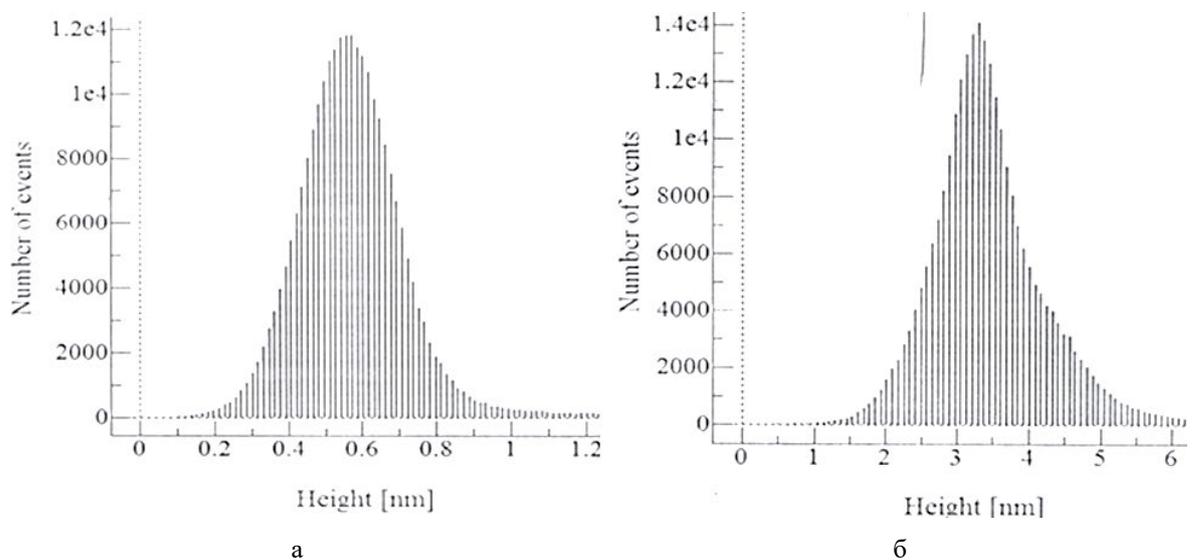


Рисунок 2.14 – Размеры выступающих частиц поверхности ОСП (а) и ОСП₆₀₀ (б)

Для получения более полной информации о строении ОСП, ОСП, и происходящих в ходе термообработки трансформациях, были изучены ИК-спектры этих материалов (рисунок 2.15).

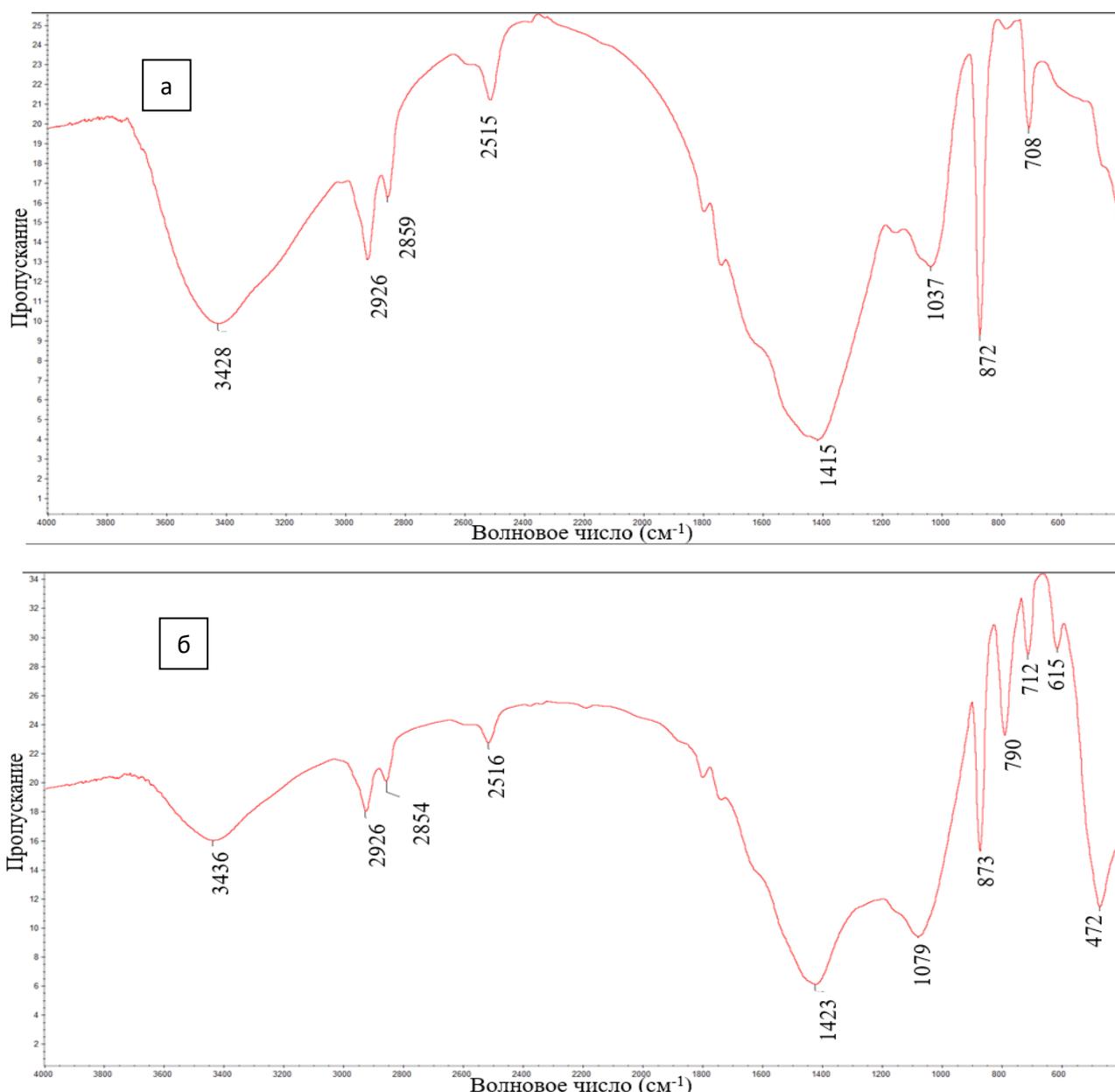


Рисунок 2.15 – ИК-спектры, а – ОСП, б – ОСП₆₀₀.

Поскольку ОСП имеет сложный химический состав, идентификация отдельных пиков на ИК-спектров довольно затруднительна. В то же время известно, что основным компонентом материала является CaCO_3 , присутствует некоторое количество SiO_2 , а также адсорбированные органические вещества в основном кислой природы. Поскольку

термообработка велась при температурах, не приводящих к разрушению CaCO_3 , его пики должны отчетливо фиксироваться на полученных спектрах. Карбонатному иону присущи четыре типа колебаний (рисунок 2.16) [110]. Известно, что температурное воздействие может оказать влияние на кристаллическую решетку карбоната кальция [111], кроме того, происходит деструкция органических веществ, кальциевых солей карбоновых кислот, что неизбежно влияет на внутри- и межмолекулярные взаимодействия в материале.

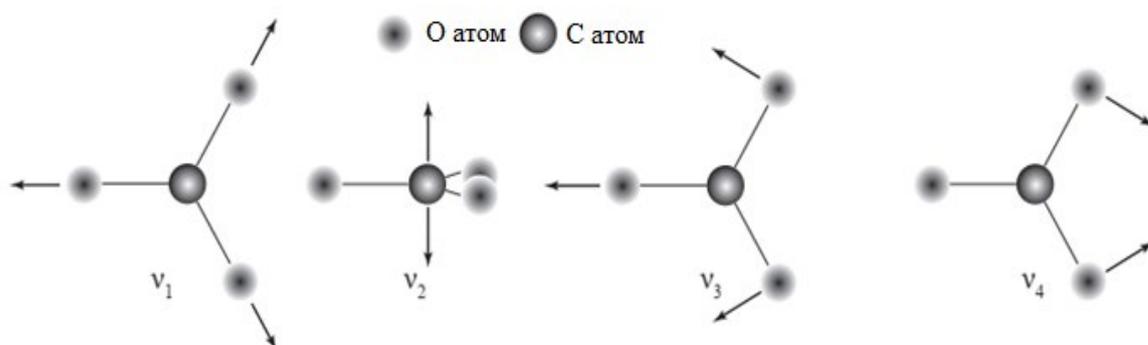


Рисунок 2.16 – Типичные колебания атомов карбонатного иона

Наиболее значимые пики, выделяющиеся на спектре ОСП (рисунок 2.15, а) следующие: 3428 см^{-1} , 2926 см^{-1} , 2859 см^{-1} , 2515 см^{-1} , 1415 см^{-1} , 1037 см^{-1} , 872 см^{-1} , 708 см^{-1} . На отображение пиков оказывает влияние присутствие различных веществ, поэтому необходимо учитывать, что их положение может отличаться от классических спектров чистых минералов и органических соединений.

Пики 708 см^{-1} , 872 см^{-1} , 1037 см^{-1} и 1415 см^{-1} можно отнести к сигналам, характерным для карбоната кальция. Поскольку пик 1415 см^{-1} довольно размыт, это указывает на аморфную структуру вещества. В то же время, пик 708 см^{-1} имеет четкие очертания, что характерно для кристаллической формы карбоната кальция, кальцита или арагонита. Пик 872 см^{-1} может использоваться для оценки степени кристалличности вещества, его четкие очертания указывают на кристаллическую фазу. Пик 1037 см^{-1} обычно не выражен на ИК-спектрах CaCO_3 , но может проявляться в присутствии сопутствующих веществ, влияющих на внутримолекулярные колебания и при

наличии дефектов в кристаллической решетке. Кроме того, эта область относится к проявлениям силикат-ионов, силанольных связей Si-O-Si, а также ассиметричным растягивающим колебаниям углеродного скелета C-C, что указывает на присутствие органических соединений [111–114].

Пик 1415 см^{-1} имеет небольшое раздвоение на вершине, что характерно для арагонита, кроме того, пик, характерный для кальцита, обычно расположен при более низких волновых числах (около 1390 см^{-1}) [111].

Широкий пик между 3650 см^{-1} и 3250 см^{-1} указывает на присутствие –ОН групп, адсорбированных ассоциатов воды и гидратов. Пики 2926 см^{-1} и 2859 см^{-1} указывают на линейные алифатические цепочки, входящие в состав органических веществ, пик 2926 см^{-1} также характерен для растягивающих колебаний C-H, что соответствует адсорбированным органическим соединениям [112, 115].

ИК-спектр ОСП600 имеет некоторые отличия в количестве и интенсивности пиков. Отмечаются пики, характерные для карбоната кальция: пик симметричной деформации CO_3^{2-} (712 см^{-1}), пик ассиметричной деформации CO_3^{2-} (876 см^{-1}), Симметричное растяжение O-C-O (1063 см^{-1}), ассиметричное растяжение CO_3^{2-} (1415 см^{-1}) [116].

Определить пики, принадлежащие колебаниям углерода, образовавшегося в ходе карбонизации органических соединений, довольно затруднительно, поскольку колебания молекул угольного вещества зависят в большой степени от сил притяжения и отталкивания нековалентной природы внутри и между молекулами, причем совокупная энергия этих взаимодействий может превышать энергию ковалентной связи [117]. В целом, колебания углеродного скелета обычно отражаются в области $750\text{--}720\text{ см}^{-1}$, также, как и некоторые типы взаимодействия углерода с кислородом [114].

Пик 3436 см^{-1} на спектре ОСП уменьшился в сравнении с пиком 3428 см^{-1} на спектре ОСП из-за дегидроксилирования в ходе термообработки.

Увеличение пика 1079 см^{-1} можно объяснить повышением количества силанольных групп, что также отражается появлением пика 790 см^{-1} и пика

742 cm^{-1} , которые относятся к вибрационным симметричным колебаниям [113].

Пик 1423 cm^{-1} на спектре ОСП имеет более четкие очертания, чем пик 1415 cm^{-1} на спектре ОСП, что указывает на переход арагонита в кальцит под воздействием температуры [111].

Смещение пика 708 cm^{-1} на 712 cm^{-1} после температурной обработки указывает на присутствие арагонита [117], а снижение интенсивности пиков под воздействием термообработки 872 (873) cm^{-1} и 708 (712) cm^{-1} характерно для всех кристаллических модификаций карбоната кальция.

Таким образом, можно заключить, что карбонат кальция в ОСП присутствует сразу в нескольких модификациях: аморфной и кристаллической, в форме кальцита. Под воздействием высокой температуры часть кальцита и аморфного углерода переходят в арагонит.

С целью сравнения рельефно-структурных изменений, происходящих при термической обработке насыщенного осадка и подтверждения высказанных предположений о трансформациях карбоната кальция, на рисунках 2.17-2.19 представлены микрофотографии поверхности ОСП и ОСП при разных температурах обжига и разном увеличении.

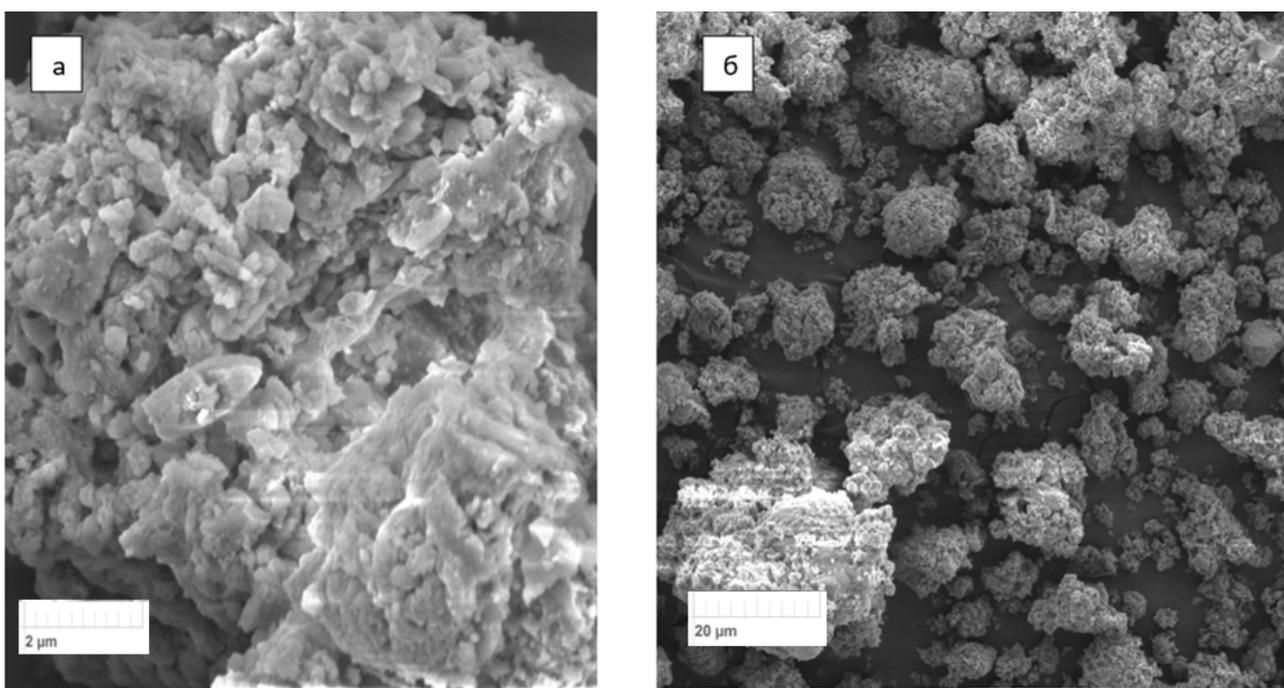


Рисунок 2.17 – Микрофотографии исходного насыщенного осадка

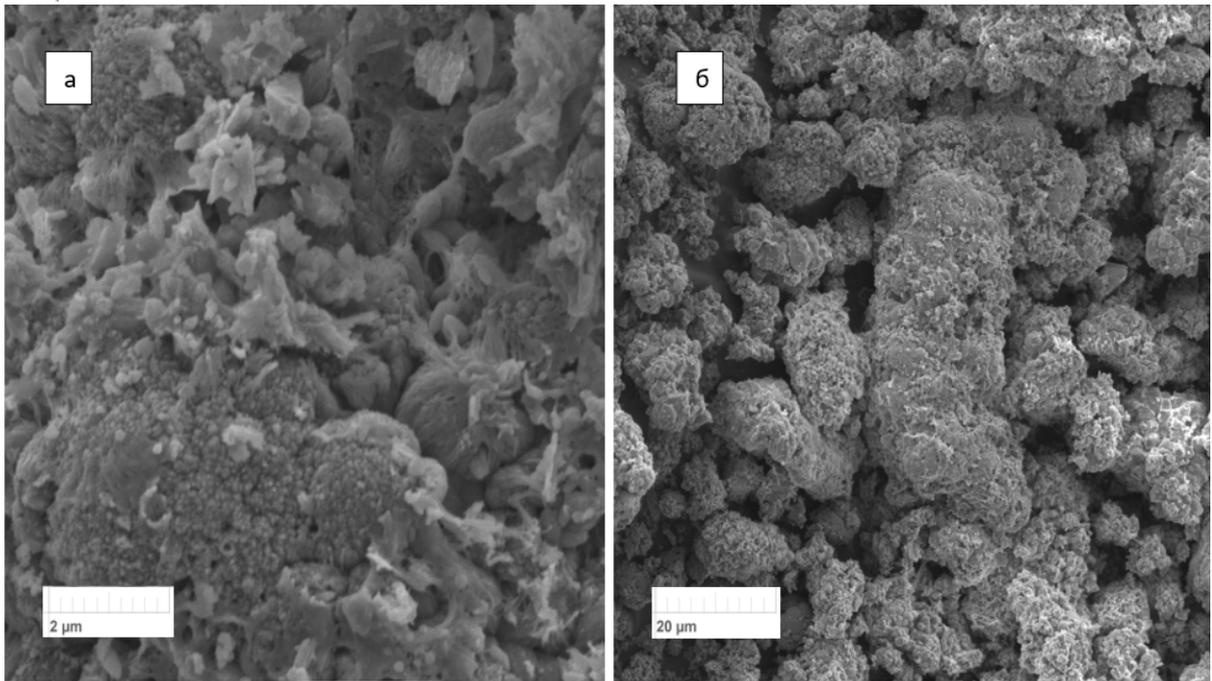


Рисунок 2.18 – Микрофотографии термически модифицированного насыщенного осадка при температуре обжига 600 °С

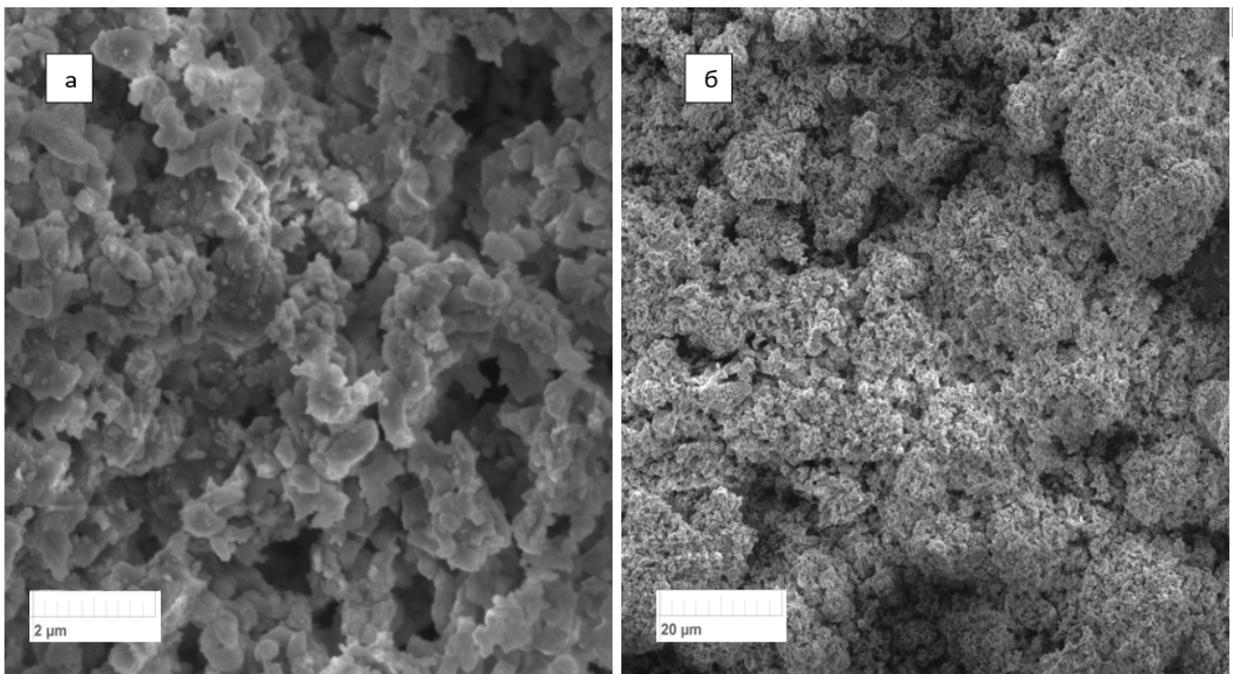


Рисунок 2.19 – Микрофотографии термически модифицированного насыщенного осадка при температуре обжига 900 °С

На микроснимке ОСП видно присутствие кристаллов вытянутой формы, характерной для арагонита. Но материал неоднороден, есть также аморфные группы вещества, вероятно, относящиеся к некристаллическому карбонату

кальция и адсорбированным органическим соединениям. После термообработки тонкие продолговатые структуры на снимке неразличимы, поверхность частиц выглядит более рыхлой, с округлыми очертаниями. Наиболее развитая структура поверхности отмечается у ОСП₆₀₀ и ОСП₉₀₀. В ходе термообработки происходит растрескивание кристаллов, формирование аморфного углеродного слоя.

Для сравнения на рисунке 2.20 представлены микрофотографии поверхности частиц природного мела.

Дисперсность всех исследуемых материалов – менее 0,005 мм.

Из представленных микроснимков видно, что поверхность частиц осадка является достаточно рыхлой, частицы представляют собой округлые неровности, сложенные из пластинчатых углеродных слоев, образующих прочную вторичную структуру.

Пластинчатые углеродные слои имеют размеры в пределах 3-4 нм и являются активными адсорбционными центрами.

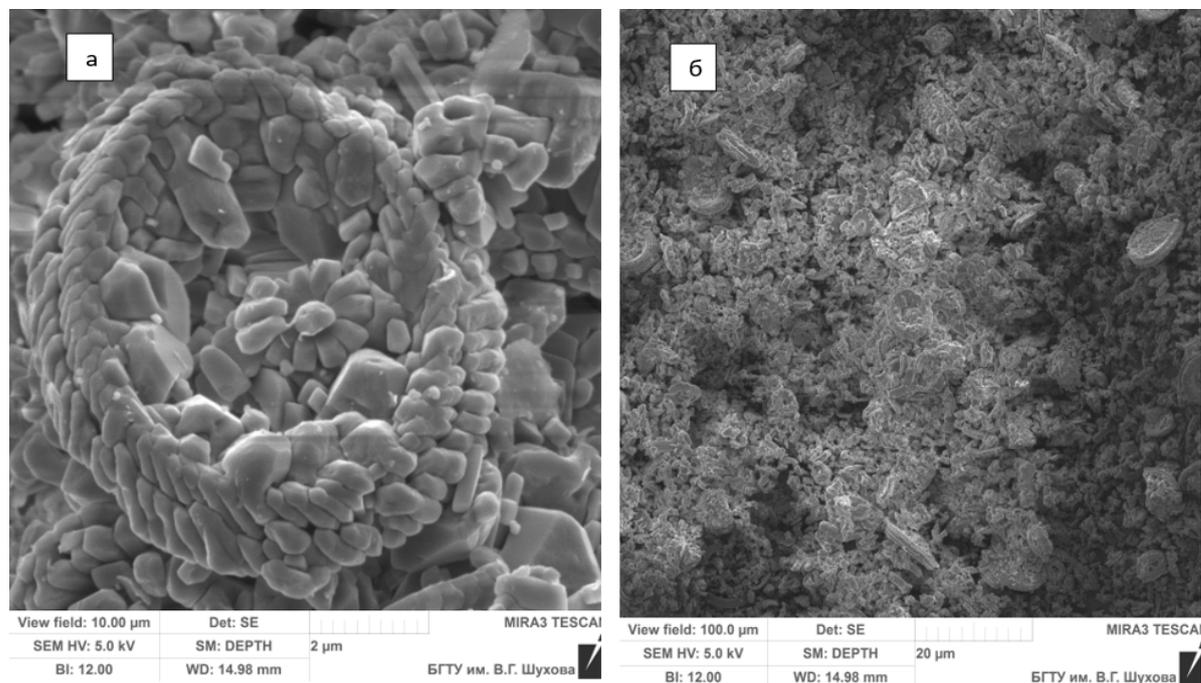
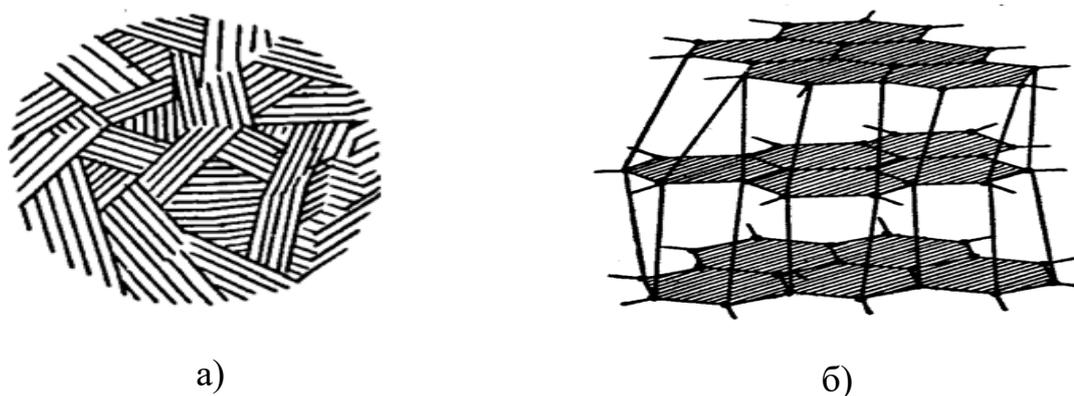


Рисунок 2.20 – Микрофотографии природного мела

Строение кристаллитов, образующих карбоновый слой на поверхности частиц сорбционного материала, изображено на рисунке 2.21 [118].



а) б)
Рисунок 2.21 – Строение углеродного слоя:

а – первичная схема строения углеродной частицы, б – пространственное строение кристаллита

Углерод по своей природе является гидрофобным веществом, вследствие чего поверхность полученного сорбционного материала также приобретает гидрофобные свойства (рисунок 2.22), что имеет важное значение при взаимодействиях с загрязняющими веществами в сточных водах.

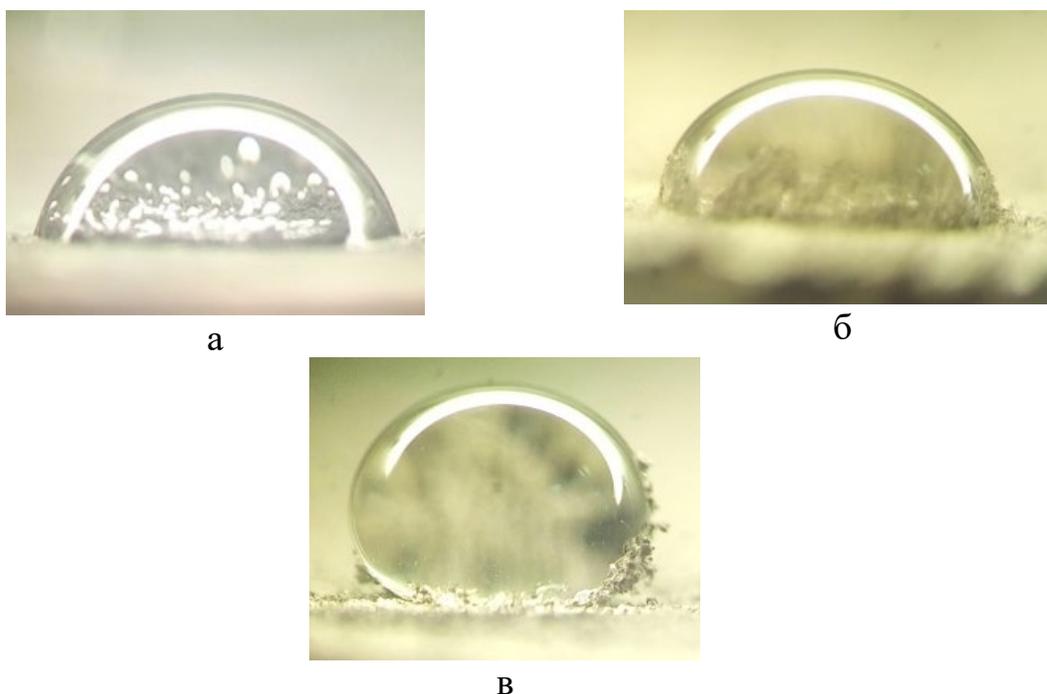


Рисунок 2.22 – Капля воды на поверхности: а – OСП₂₀₀, б – OСП₄₀₀, в – OСП₆₀₀

Как видно из фотографий, капля воды на поверхности OСП₆₀₀ образует угол больше 90° , что является свидетельством гидрофобности материала. При этом, материал, обожженный при более низких температурах, гидрофобными свойствами не обладает.

2.1.3. Модельные эмульсии

Модельные эмульсии готовили следующим способом: к дистиллированной воде добавляли пищевое растительное масло, емкость закрывали крышкой и ставили на электронное встряхивающее устройство на 12 часов [119]. Поскольку растительные масла имеют в своем составе не только триглицериды кислот, но также небольшое количество таких примесей, как продукты их гидролиза, окисления, фосфолипиды (в подсолнечном масле содержание последних до 1,2%, в соевом до 2% [120], являющихся природными ПАВ, при интенсивном смешивании их с водой образуются устойчивые эмульсии, которые не расслаиваются продолжительное время.

После эмульгирования различных концентраций растительных масел строился калибровочный график значений мутности в единицах NTU (Nephelometric Turbidity Unit, нефелометрические единицы мутности) в зависимости от количества растительного масла в воде.

2.2. Методы исследований

Влажность материала, рН водной вытяжки определяли в соответствии со стандартными методиками [121–122].

Получение термически модифицированного сатурационного осадка (ОСП₆₀₀) проводили в соответствии с методикой, разработанной на кафедре промышленной экологии БГТУ им. В.Г. Шухова г. Белгород [102].

Определение исходной и остаточной мутности эмульсий проводили на турбидиметре HI 98703 [123].

Показатель химического потребления кислорода (ХПК) в модельных эмульсиях определяли с помощью фотометрического анализатора ХПК «Эксперт-003-ХПК» по ГОСТ 31859-2012 Вода. Метод определения химического потребления кислорода.

Определение ζ -потенциала дисперсных частиц/капель в жидкости осуществляли с помощью лазерного анализатора Zetatrac методом электрофореза [124–125].

Определение краевого угла смачивания

Краевой угол смачивания (θ) образуется между каплей жидкости и твердой поверхностью, на которую капля нанесена (рисунок 2.23).

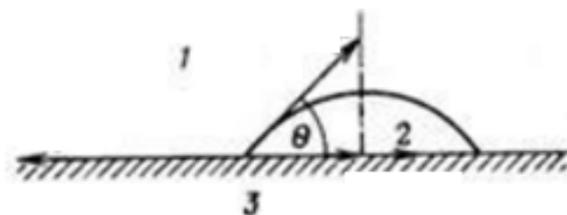


Рисунок 2.23 – Краевой угол смачивания: 1 – газовая фаза, 2 – жидкая, 3 – твердая, θ

Форма капли, а, следовательно, и величина краевого угла, зависят от степени сродства жидкой и твердой фазы. В случае слабого взаимодействия, капля будет иметь более шарообразную форму, краевой угол составит более 90° , при сильном – растекаться по поверхности, угол θ будет менее 90° . Если исследования проводятся с использованием воды в качестве жидкой фазы, поверхность будет являться гидрофобной или гидрофильной, соответственно.

Определение краевого угла смачивания осуществляли методом визуального наблюдения, нанося каплю на твердый материал, впрессованный в парафинированную пластинку.

Определение работы адгезии. Адгезия – это молекулярная сила притяжения между разнородными материалами. Сила притяжения определяется поверхностной энергией материала. Чем выше поверхностная энергия, тем больше молекулярное притяжение. Чем ниже поверхностная энергия, тем слабее силы притяжения.

Практическая адгезия связана с величиной механической силы или количеством энергии, которую необходимо приложить, чтобы разъединить материалы. Работу адгезии определяли, как обратимую термодинамическую

работу, необходимую для отделения границы раздела от состояния равновесия двух фаз на расстояние, равное бесконечности. Данное определение было дано французским ученым А. Дюпре.

Расчет проводили по формуле [126]:

$$W_{т-ж} = \sigma_{ж-г} (1 + \cos \theta);$$

где $\sigma_{ж-г}$ – значение поверхностного натяжения на границе жидкость/газ, Н/м;

θ – величина краевого угла смачивания, град.

Определение теплоты смачивания. Явление смачивания твердого тела жидкостью имеет экзотермический эффект из-за уменьшения поверхностной энергии [127]. Теплоту можно определить экспериментально, для чего была использована формула [128]:

$$Q = \Delta H / \omega,$$

где ΔH – теплота смачивания единицы массы твердого тела мДж/г, ω – удельная поверхность твердого тела, м²/г.

Теплоту смачивания единицы массы твердого тела определяли при помощи калориметра (ЛОИП С 200).

Очистка модельных эмульсий сорбционным материалом. 100 см³ эмульсии растительного масла вносили в коническую колбу вместимостью 250 см³, затем добавляли расчетную навеску ОСП₆₀₀. Смесь перемешивали (рисунок 2.24) в течение заданного времени, затем она отстаивалась.

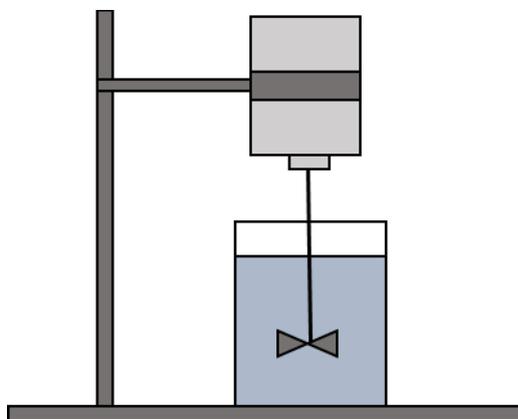


Рисунок 2.24 – Лабораторная установка для очистки модельных сточных вод

Определение маслосорбционной емкости из водо-масляной эмульсии.

Для определения сорбционной емкости по методу избыточной адсорбции Γ , мг/г – массы компонента, удаляемого из раствора, известное количество сорбционного материала добавляли в колбу с эмульсией. Очистку проводили способом, описанным выше, после чего определялось остаточное содержание масла в воде [38, 109]. Для расчета величины адсорбции использовали следующую формулу:

$$\Gamma = (C_n - C_k) * V/m;$$

где C_n – начальная концентрация ионов в растворе, мг/л;

C_k – конечная концентрация ионов в растворе после равновесия, мг/л;

V – объем раствора, л;

m – масса навески, г.

В ходе исследований использовались также рентгенофазовый, термогравиметрический, адсорбционный и лазерно-гранулометрический методы анализа [129, 130].

Микрофотографии и данные об элементном составе материалов были получены с использованием электронного микроскопа TESCAN MIRA3 LMU.

Выводы

- Показано, что растительные масла представляют собой сложные по составу природные композиции. Наибольшая доля в составе выбранных пищевых масел принадлежит олеиновой, линолевой, линоленовой, пальмитиновой, стеариновой кислотам. Кроме триглицеридов кислот, природные пищевые масла содержат небольшое количество таких примесей, как продукты их гидролиза, окисления, фосфолипиды, являющихся природными ПАВ, поэтому при интенсивном смешивании водой способны образовывать устойчивые эмульсии, которые не расслаиваются продолжительное время.

- Полученный ранее в БГТУ им. В.Г. Шухова сорбционный материал имеет развитую поверхность, покрытую углеродными пластинками размерами 2-4 нм, вследствие чего проявляет хорошие сорбционные свойства в отношении различных загрязнителей. Установлено, что карбонат кальция в ОСП присутствует сразу в нескольких модификациях: аморфной и кристаллической, в форме кальцита. Под воздействием высокой температуры часть кальцита и аморфного углерода переходят в арагонит. Поскольку термически модифицированный при 600 °С материал является гидрофобным, высказано предположение, что его можно использовать для извлечения растительных масел из модельных и сточных вод.

- В работе использованы классические методы исследований: определение исходной и остаточной мутности эмульсий проводили на турбидиметре HI 98703, использовали также интегральный показатель загрязненности (ХПК), рентгенофазовый, термогравиметрический, адсорбционный и лазерно-гранулометрический анализы, микроскопические исследования, инфракрасная (ИК) спектроскопия.

ГЛАВА 3. КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОДООЧИСТКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕКАРБОНАТНОГО СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

3.1. Обоснование возможности применения ОСП₆₀₀ для очистки маслосодержащих сточных вод

При проведении предварительных экспериментальных исследований была установлена возможность использования ОСП₆₀₀ для очистки сточных вод, загрязненных широким спектром поллютантов [131–133]. В качестве гипотезы было высказано предположение о потенциальной возможности использования сорбционного материала для очистки СВ, которые содержат эмульгированные растительные масла.

В виду того, что существует вероятность стабилизации эмульсии тонкодисперсными твердыми частицами [5], представляло интерес исследовать взаимодействие частиц ОСП₆₀₀ с эмульсиями исследуемых масел.

При введении в систему исследуемого материала наблюдался эффект слипания и осаждения частиц (рисунок 3.1), следовательно, ОСП₆₀₀ проявляет сорбционные свойства в отношении эмульсий растительных масел.

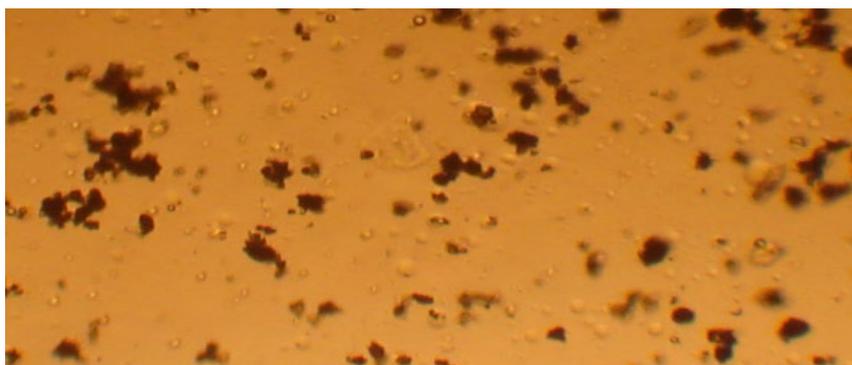


Рисунок 3.1 – Взаимодействие исследуемого сорбционного материала с эмульсией оливкового масла

Были проведены исследования с применением инфракрасной спектроскопии. Результаты, представленные на рисунке 3.2 показывают, что

происходит извлечение масел материалом ОСП₆₀₀ из модельных эмульсий, поскольку на ИК-спектре шлама водоочистки присутствуют пики, характерные для карбоновых кислот. ИК-спектр ОСП₆₀₀ приведен в п. 2.1.3 работы.

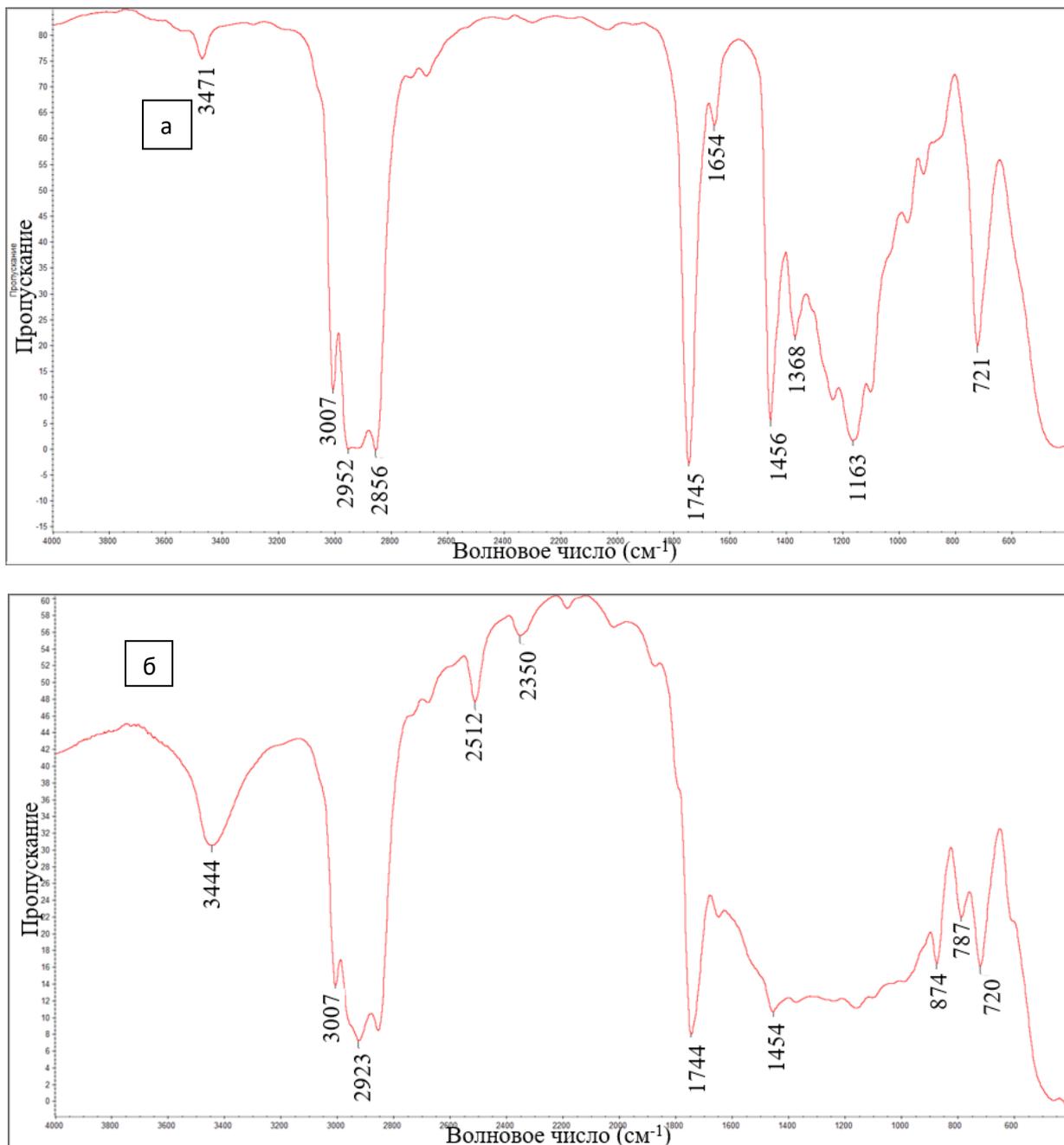


Рисунок 3.2 – Инфракрасные спектры:

а – подсолнечное масло, б – ОСП₆₀₀ с адсорбированным подсолнечным маслом

При исследовании механизмов взаимодействия сорбционного материала с эмульсиями растительных масел необходимо было установить наличие или отсутствие коагуляционных процессов в модельной среде. Устойчивость коллоидной системы может быть нарушена путем добавления сильного электролита. В качестве последнего был выбран KCl, поскольку он является стандартным реагентом, часто используемым в практике коллоидной химии. При добавлении KCl в количестве 0,3 моль/л эффекта коагуляции капель масла в эмульсии не наблюдалось, что свидетельствует об отсутствии явлений электролитной коагуляции в исследуемой системе.

Для выбора рациональных условий ведения процесса очистки с помощью ОСП₆₀₀ проводились последующие исследования.

3.2. Исследование зависимости эффективности очистки маслосодержащих эмульсий сатурационным осадком от температуры обжига

Известно, что термообработка сырья при различных температурах позволяет получить сорбционные материалы, отличающиеся по своим физико-химическим свойствам и сродству к поллютантам. В некоторых случаях более целесообразно проводить обжиг при низких температурах, оставляя часть исходных веществ карбонизованными не полностью. Так, в случае отхода маслоперерабатывающей промышленности, термообработка при 400 °С является оптимальной для извлечения углеводов из водных сред. При более высокой температуре обжига гидрофобные свойства материала ухудшаются, и эффективность извлечения гидрофобных жидкостей снижается [134–137].

В связи с этим было важно уточнить температурный диапазон обжига сатурационного осадка, при котором достигается наибольшая эффективность извлечения растительных масел из эмульсий.

Для выявления целесообразности температурной обработки сатурационного осадка проводили очистку модельных маслосодержащих эмульсий сатурационным осадком исходным, не подвергавшимся температурной обработке (ОСП), и сатурационным осадком, обожженным при температурах 300 (ОСП₃₀₀), 600 (ОСП₆₀₀) и 900 (ОСП₉₀₀) градусах Цельсия. Длительность обжига во всех случаях составляла 30 минут. Для экспериментов была взята фракция сорбционных материалов с размером частиц менее 80мкм. Исследования проводили с модельными эмульсиями масел подсолнечного, оливкового и соевого, концентрация всех масел в эмульсиях до очистки составляла 500 мг/дм³, температура водной среды 20±0,5°С.

К 100 см³ модельной эмульсии добавляли по 1 г сорбционного материала, после 10-минутного перемешивания содержимое реакционных ёмкостей отстаивали и в осветлённой жидкости определяли остаточную мутность (NTU).

Результаты исследований представлены на рисунке 3.3.

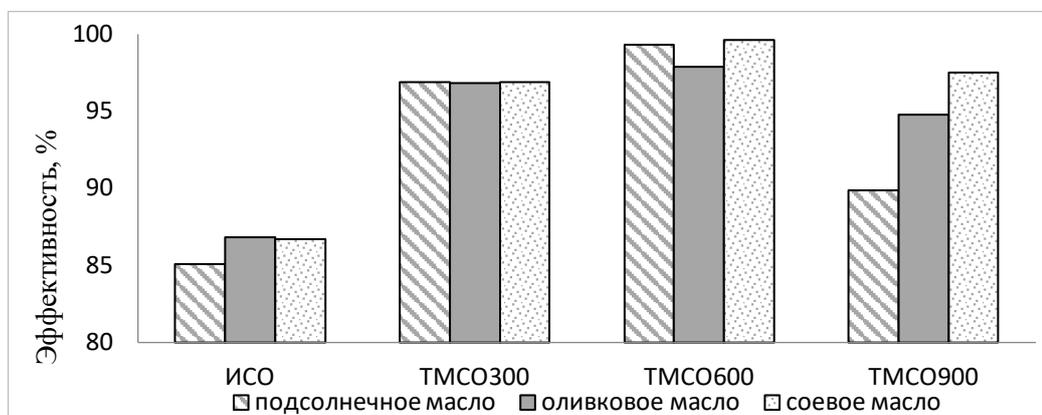


Рисунок 3.3 - Зависимость эффективности очистки модельных эмульсий от температуры обжига ОСП

Максимальное снижение мутности и соответственно, максимальная эффективность очистки для эмульсий всех масел наблюдается при их очистке с помощью ОСП₆₀₀. Так, в этом случае для эмульсии подсолнечного масла наблюдается остаточная мутность 0,40 NTU, в то время как ОСП₃₀₀ она

составляет 1,8 NTU, а для ОСП – 8,7 NTU, что больше по сравнению с мутностью после ОСП₃₀₀ в 4,5 раз, а по сравнению с ОСП в 21,8 раз.

Примечательно, что при очистке с помощью ОСП₉₀₀ эффективность извлечения масел по сравнению с ОСП₆₀₀ снижается, а остаточная мутность эмульсии после очистки увеличивается. Так, остаточная мутность при очистке с помощью ОСП₉₀₀ в 15 раз выше по сравнению с мутностью при очистке с помощью ОСП₆₀₀, хотя по сравнению с ОСП мутность этой эмульсии ниже в 1,48 раз.

Аналогичные результаты получены для эмульсий, содержащих оливковое и соевое масла. Таким образом, максимальная эффективность очистки и, соответственно, наиболее низкая мутность очищенных эмульсией наблюдается при использовании ОСП₆₀₀.

Для более глубокого выяснения механизма и процессов, протекающих при очистке маслосодержащих эмульсий, исследовали кинетику изменения общей электропроводности в эмульсиях с помощью моста переменного тока типа Р577, совмещенного с осциллографом С 9-52.

Измерения проводили в соответствии с инструкцией к прибору.

Для работы были приготовлены эмульсии подсолнечного масла в воде с содержанием масла 400 мг/дм³. Эмульсия была помещена в стеклянные цилиндры вместимостью 0,5 дм³ для наблюдения. В один из цилиндров добавили ОСП₆₀₀ в концентрации 10 г/дм³. После интенсивного перемешивания цилиндр с исходной эмульсией и цилиндр с эмульсией после добавления сорбционного материала оставляли в покое для наблюдения. Через определенные промежутки времени измеряли электрическое сопротивление осветленной части эмульсий в цилиндрах с помощью моста переменного тока. Для того, чтобы отбор проб жидкости для измерения сопротивления не оказывал влияния на процесс осветления эмульсий, измерительные электроды опускали прямо в цилиндры (рисунок 3.4).

Общую электропроводность эмульсий, которая обратно пропорциональна сопротивлению раствора, рассчитывали по формуле:

$$K=1/R,$$

где R – сопротивление раствора (эмульсии), Ом;

K – электропроводность, Ом⁻¹.

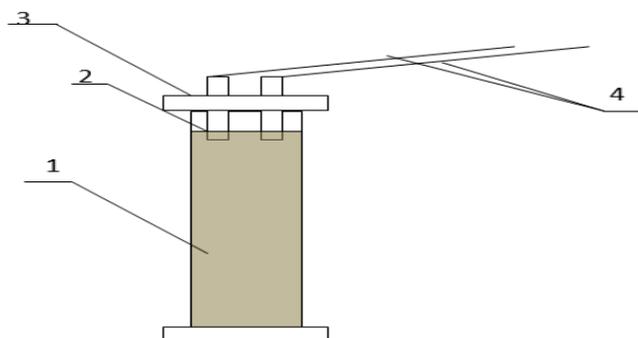


Рисунок 3.4 – Установка для измерения общего электрического сопротивления. 1 – цилиндр с эмульсией, 2 – угольные электроды, 3 – платформа – держатель электродов, 4 – электрические провода.

Из результатов исследований, представленных на рисунке 3.5 а, б, следует, что электропроводность дисперсной системы «масло в воде» намного ниже, чем у такой же, но в присутствии сорбционного материала. Частицы масла препятствуют прохождению электрического тока в среде и создают электрическое сопротивление.

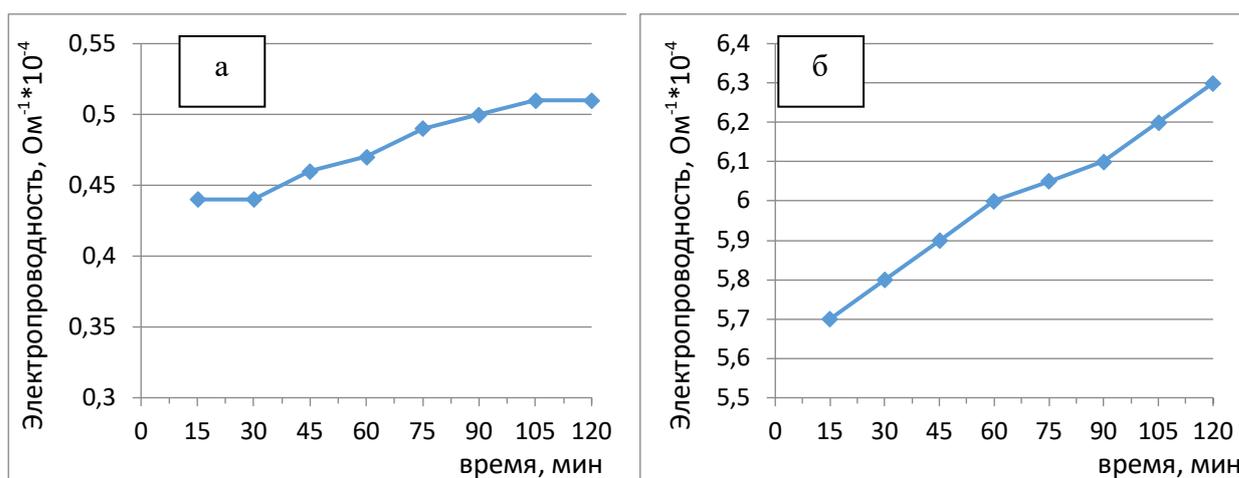


Рисунок 3.5 – Изменение электропроводности водных дисперсных систем в зависимости от времени:

а) масло в воде, б) масло в воде в присутствии ОСП₆₀₀ ($m = 1$ г/100 см³)

При этом, у системы «а» изменения электропроводности во времени незначительны, что связано с высокой устойчивостью тонкодисперсной эмульсии, естественное расслоение которой происходит очень медленно. В то же время, при добавлении ОСП₆₀₀ электропроводность системы быстро возрастает, что обуславливается адсорбцией частиц масла на поверхности твердого вещества, вследствие чего электрическое сопротивление среды снижается и приближается к показателю чистой дистиллированной воды ($12,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot 10^{-4}$).

На рисунке 3.6 (а) показана микрофотография эмульсии оливкового масла, на которой видно, что максимальный диаметр капель оливкового масла в воде не превышает 0,05 мм.

На микрофотографии (рисунок 3.6, б) показана эмульсия оливкового масла через 10 мин после добавления ОСП₆₀₀. На рисунке видно, что после добавления ОСП₆₀₀ происходит образование объемных рыхлых хлопьев осадка.

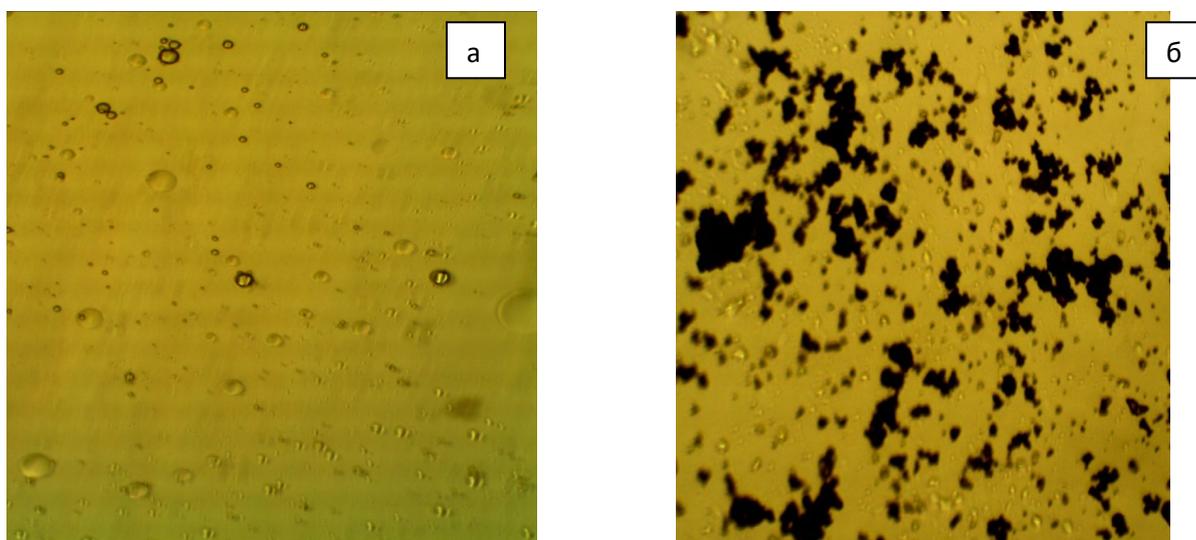


Рисунок 3.6 – Эмульсия оливкового масла (а) и оливкового масла через 10 мин после добавления ОСП₆₀₀ (б). Увеличение в 80 раз

Рисунок 3.7 иллюстрирует стеклянные цилиндры с исходной эмульсией оливкового масла (а), эмульсией сразу после внесения порошка ОСП₆₀₀ (б) и очищенной эмульсией (в).

На рисунке 3.8 показаны в порядке сравнения цилиндр с исходной и очищенной эмульсиями.

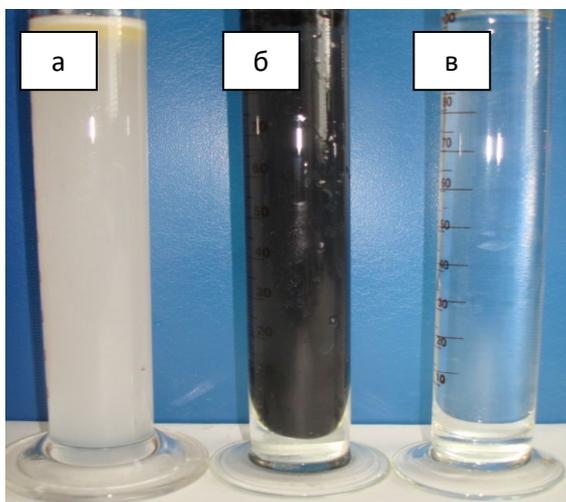


Рисунок 3.7 – Цилиндры с модельной эмульсией оливкового масла: а – исходная; б – с добавлением ОСП₆₀₀; в – очищенная

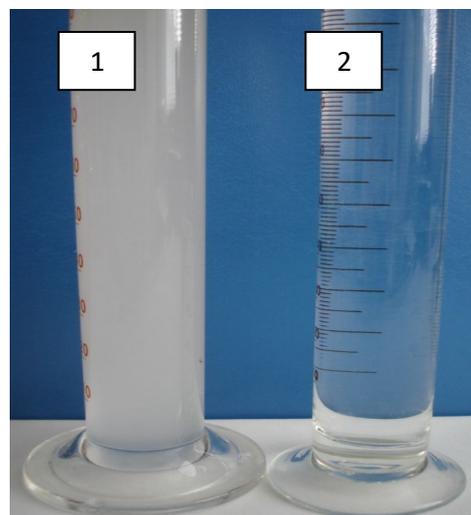


Рисунок 3.8- Исходная (1) и очищенная (2) модельные эмульсии оливкового масла

На представленных выше фотографиях видны различия, замечаемые невооруженным глазом, между исходной и прошедшей очистку при помощи сорбционного материала эмульсиями. Черный цвет содержимого цилиндра с добавленным сорбционным материалом соответствует цвету ОСП₆₀₀.

3.3. Сравнение эффективности очистки маслосодержащих эмульсий при использовании для их очистки измельченного мела и ОСП₆₀₀

Поскольку основным компонентом ОСП₆₀₀ является карбонат кальция, были проведены исследования для сравнения эффективности очистки маслосодержащих эмульсий измельченным мелом и полученным сорбционным материалом.

Для исследований готовили модельные эмульсии, содержащие подсолнечное, оливковое и соевое масла с концентрацией 500 мг/дм³.

Распределение частиц используемых материалов по размерам представлено на рисунках 3.9-3.12 и в таблицах 3.1-3.6.

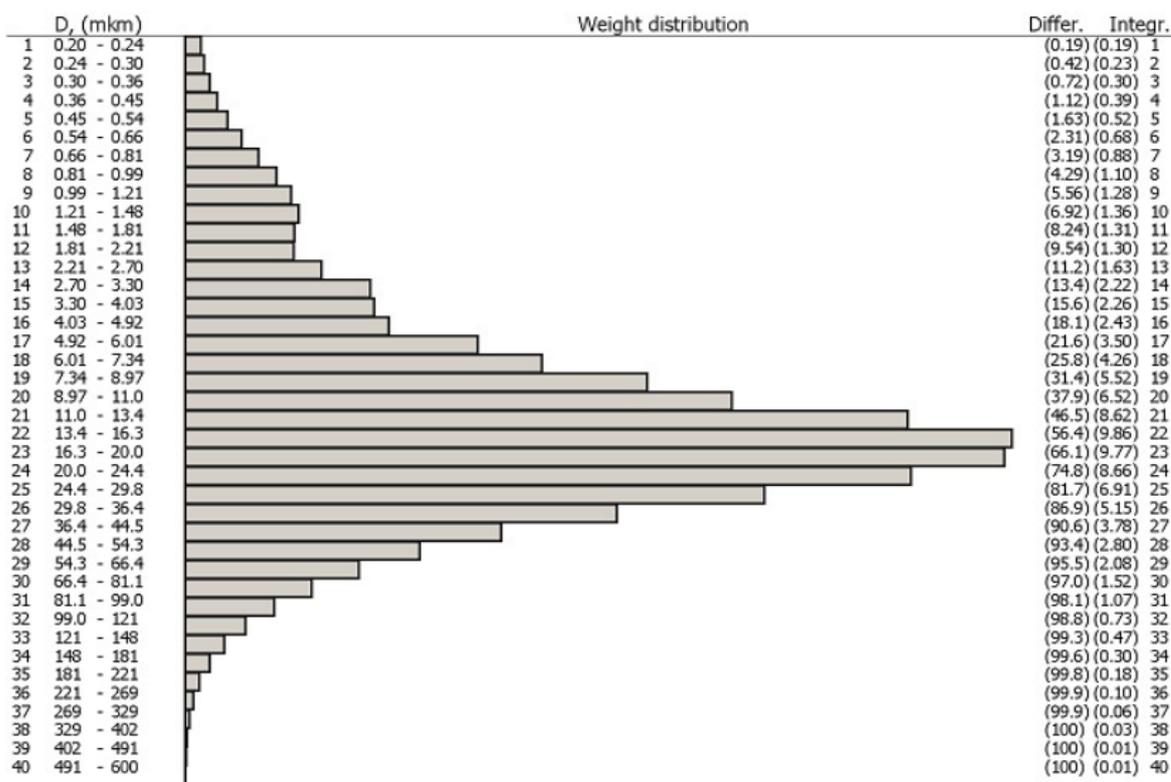


Рисунок 3.9 – Распределение частиц ОСП по размерам

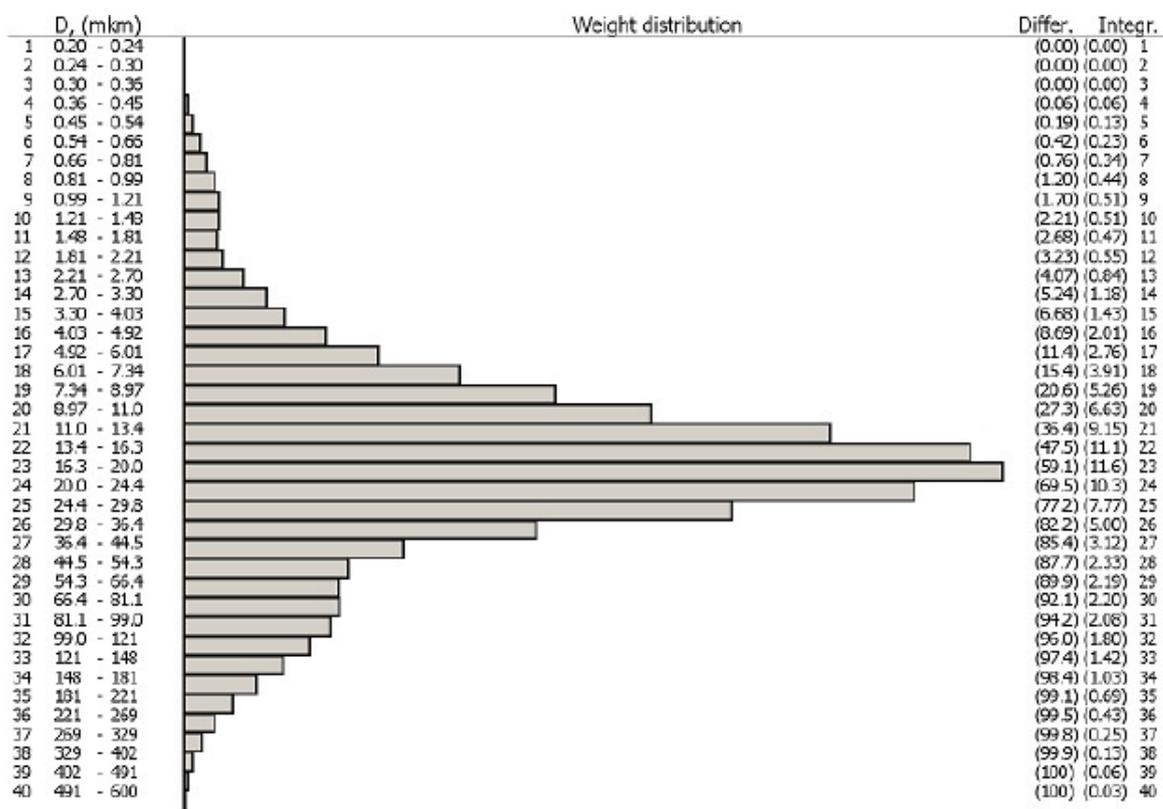
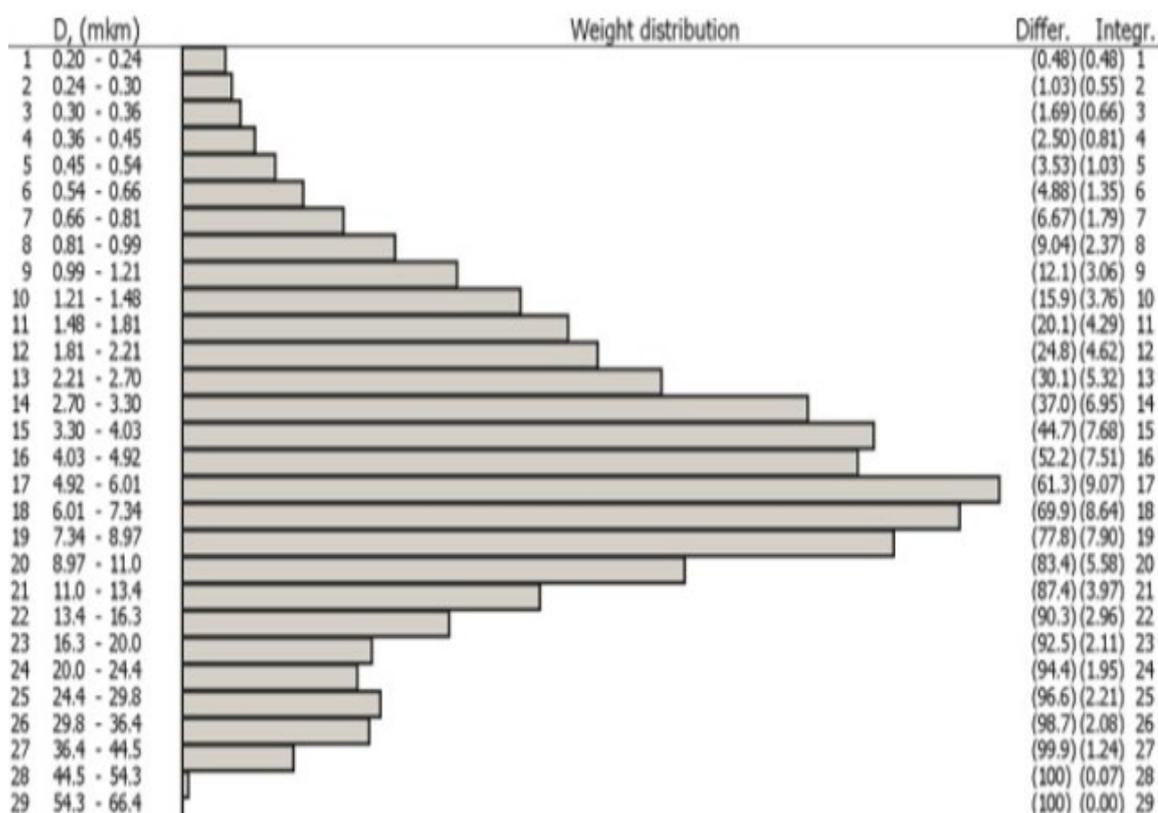
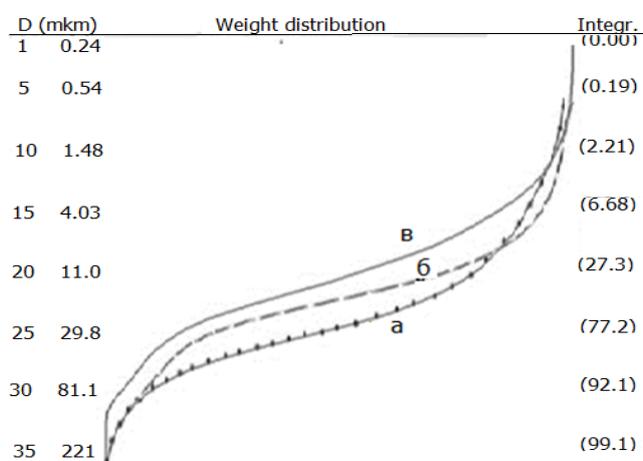


Рисунок 3.10 – Распределение частиц ОСП₆₀₀ по размерам

Рисунок 3.11 – Распределение частиц CaCO₃ по размерамРисунок 3.12 – Интегральные кривые распределения по размерам частиц OSP (а), OSP₆₀₀ (б) и CaCO₃ (в)Таблица 3.1 – Таблица соотношения между размерами частиц OSP₆₀₀ (D, мкм) и величиной весовой фракции (P, %)

| | | | | | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| D, | 0,20 | 2,35 | 5,52 | 8,57 | 11,6 | 14,4 | 17,7 | 21,9 | 28,5 | 43,1 | 0,20 |
| МКМ | | | | | | | | | | | |
| P, % | 0,0 | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 40,0 | 50,0 | 60,0 | 70,0 | 80,0 | 90,0 | 100 |

Таблица 3.2 – Таблица соотношения между весовыми фракциями (P, %) и размерами частиц (D, мкм)

| | | | | | | | | | | | | |
|--------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| P, % | 4,3 | 18,3 | 34,7 | 66,2 | 81,9 | 88,8 | 92,4 | 96,5 | 98,2 | 99,3 | 4,30 | 18,3 |
| D, мкм | 1,0 | 5,0 | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 40,0 | 50,0 | 75,0 | 100 | 150 | 300 | 600 |

Таблица 3.3 – Таблица соотношения между размерами частиц ОСП₆₀₀ (D, мкм) и величиной весовой фракции (P, %)

| | | | | | | | | | | | |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| D, мкм | 0,20 | 5,44 | 8,78 | 11,7 | 14,3 | 17,1 | 20,3 | 24,8 | 33,4 | 67,2 | 0,20 |
| P, % | 0,0 | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 40,0 | 50,0 | 60,0 | 70,0 | 80,0 | 90,0 | 100 |

Таблица 3.4 – Таблица соотношения между весовыми фракциями (P, %) и размерами частиц (D, мкм)

| | | | | | | | | | | | | |
|--------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|
| P, % | 2,0 | 8,9 | 21,4 | 59,2 | 77,5 | 83,9 | 86,8 | 91,2 | 94,3 | 97,5 | 1,2 | 8,9 |
| D, мкм | 1,0 | 5,0 | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 40,0 | 50,0 | 75,0 | 100 | 150 | 300 | 600 |

Таблица 3.5 – Таблица соотношения между размерами частиц ОСП₆₀₀ (D, мкм) и величиной весовой фракции (P, %)

| | | | | | | | | | | | |
|--------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| D, мкм | 0,2 | 1,06 | 1,8 | 2,69 | 3,58 | 4,66 | 5,85 | 7,35 | 9,74 | 16,0 | 600 |
| P, % | 0,0 | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 40,0 | 50,0 | 60,0 | 70,0 | 80,0 | 90,0 | 100 |

Таблица 3.6 – Таблица соотношения между весовыми фракциями (P, %) и размерами частиц (D, мкм)

| | | | | | | | | | | | | |
|--------|-----|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| P, % | 9,2 | 52,9 | 81,2 | 92,5 | 96,7 | 99,4 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| D, мкм | 1,0 | 5,0 | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 40,0 | 50,0 | 75,0 | 100 | 150 | 300 | 600 |

Длительность перемешивания сорбционных материалов с эмульсиями 10 мин, температура водной среды 20±0,5 °С. Результаты исследований представлены на рисунке 3.13.

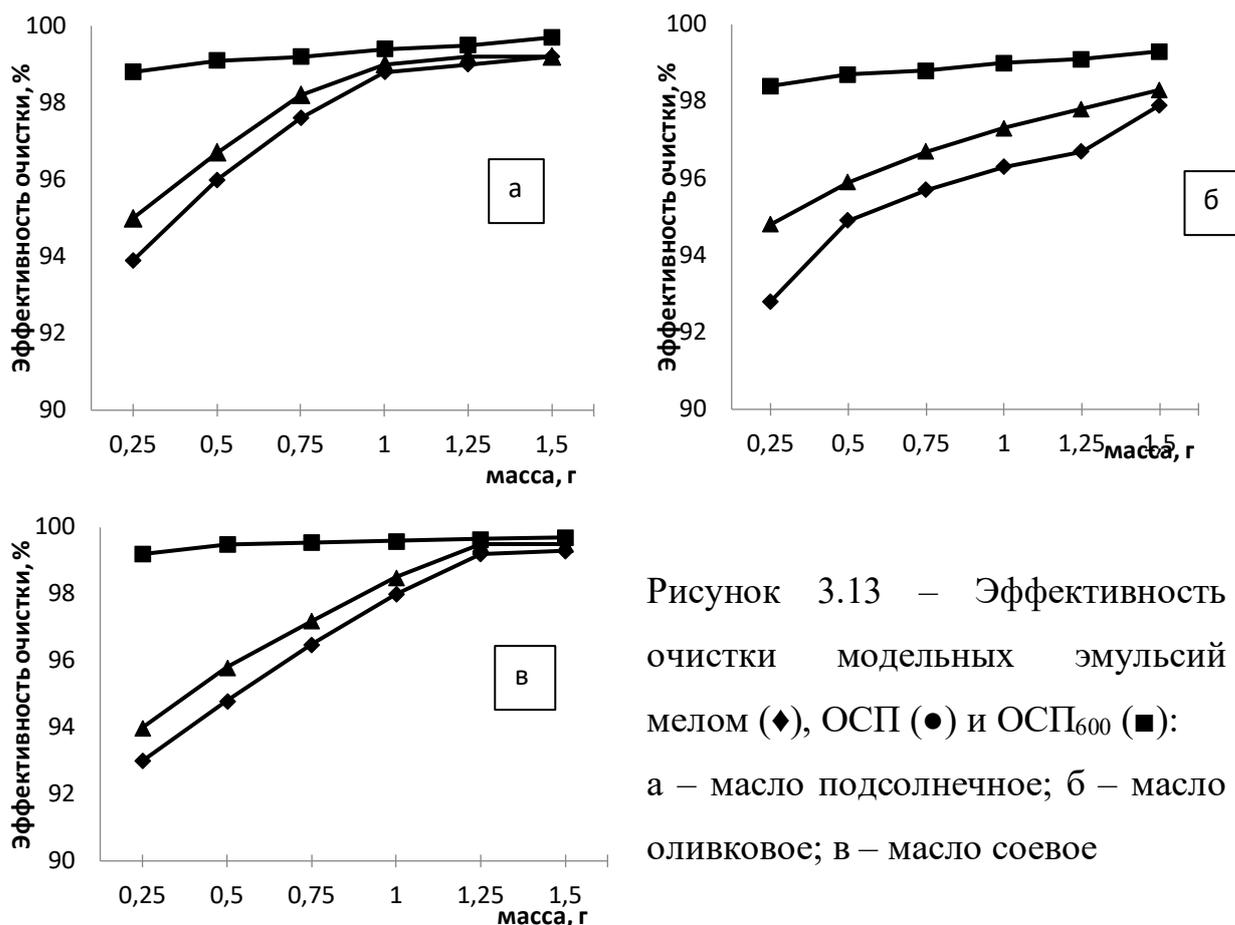


Рисунок 3.13 – Эффективность очистки модельных эмульсий мелом (◆), ОСП (●) и ОСП₆₀₀ (■): а – масло подсолнечное; б – масло оливковое; в – масло соевое

Из результатов исследований видно, что при использовании ОСП₆₀₀ достигается высокая эффективность очистки для всех исследуемых эмульсий, в то время как при добавлении ОСП и мела показатели водоочистки намного ниже. Это указывает на важную роль углеродного слоя на поверхности сорбционного материала при взаимодействии с эмульсиями растительных масел.

Расчет значений работы адгезии, проведенный в соответствии с п. 2.2. для ОСП₆₀₀ и ОСП₃₀₀, объясняет это явление.

Адгезию обычно характеризуют работой, которую необходимо затратить, чтобы разделить две соприкасающиеся фазы.

Согласно литературным данным [138], поверхностное натяжение воды составляет 72,8 мН/м², а оливкового масла 32,0 мН/м².

Как видно из расчетов (таблица 3.7), адгезия масла к поверхности сорбционного материала отличается незначительно. В то же время, заметно

меняется адгезия воды. Поскольку в эмульсии молекулы воды конкурируют с каплями масла при взаимодействии с сорбционным материалом, снижение работы адгезии ОСП/вода означает, что эффективность присоединения масла относительно молекул воды возрастает, следовательно, эффективность очистки увеличивается.

Таблица 3.7 – Расчетные значения работы адгезии

| Взаимодействующие фазы | Краевые углы смачивания | Расчетная работа адгезии |
|------------------------|-------------------------|--------------------------|
| ОСП400/вода | 75 ° | 91,7 мН/м ² |
| ОСП400/масло | 30 ° | 59,7 мН/м ² |
| ОСП600/вода | 101 ° | 58,8 мН/м ² |
| ОСП600/масло | 21 ° | 61,57 мН/м ² |

3.4. Влияние концентрации ОСП₆₀₀ на снижение ХПК в модельных эмульсиях

Доза адсорбента является очень важным параметром, влияющим на адсорбцию примесей из сточных вод, поскольку она способна влиять на количество активных адсорбционных центров. Увеличение количества адсорбента и числа адсорбционных участков на поверхности адсорбента обычно увеличивает процент удаления загрязнителя.

Для исследования подходящего синтезируемого материала важно установить равновесное соотношение адсорбента и адсорбата, чтобы спрогнозировать его поведение при различных рабочих параметрах.

В характеристике качества сточных вод большое значение имеет ХПК - химическое потребление кислорода, мгО/дм³. ХПК является интегральным показателем, характеризующим общую загрязненность сточной воды

химическими веществами, которые могут быть подвергнуты окислению. Значение ХПК так важно потому, что, находясь в воде, химические вещества окисляются содержащимся в воде растворенным кислородом, таким образом уменьшая его концентрацию в воде. Происходит обеднение воды кислородом, что приводит к ухудшению условий существования водной флоры и фауны, а в критических случаях приводят к гибели гидробионтов. Поэтому в наших исследованиях представляло интерес изучить процесс снижения ХПК в ходе очистки при внесении в модельные эмульсионные системы $ОСП_{600}$.

К модельным эмульсиям, содержащим подсолнечное и оливковое масла с исходными значениями $ХПК_{исх}$, равными 2043 и 2197 мгО/дм³, соответственно, добавляли $ОСП_{600}$ в количестве от 0,5 до 3,0 г/дм³. После 10-ти минутного перемешивания содержимое отстаивалось и проводили определение остаточного значения ХПК с серной кислотой. Итоги экспериментов представлены на рисунке 3.14.

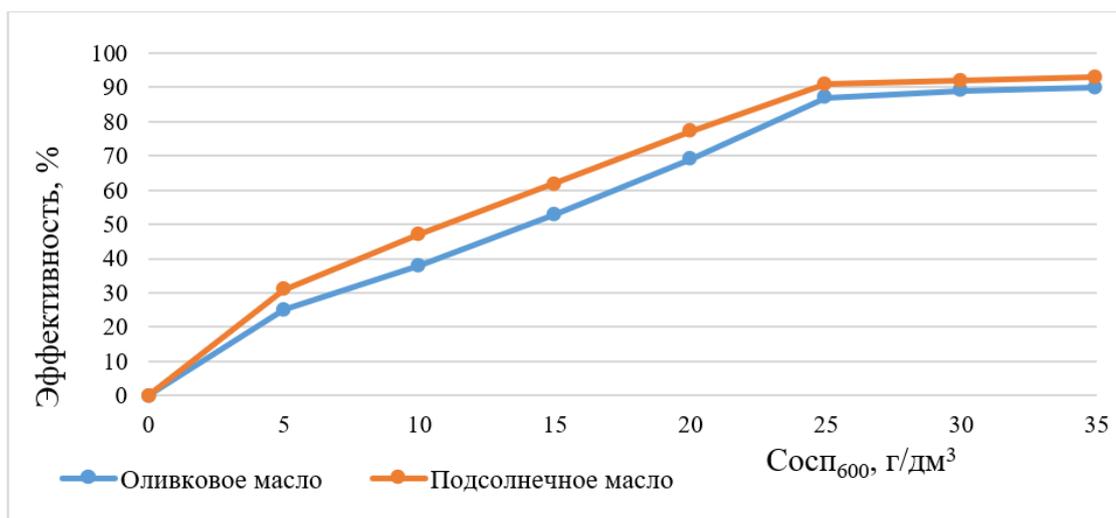


Рисунок 3.14 – Эффективность очистки модельных эмульсий при помощи $ОСП_{600}$.

Выявлено, что рациональной дозой добавки сорбционного материала к эмульсии установленных концентраций, является 25 г/дм³. При дальнейшем увеличении дозы сорбента значения ХПК уменьшается незначительно. Следовательно, при использовании $ОСП_{600}$ необходимы предварительные

испытания для установления рациональной дозировки сорбционного материала, исходя из концентраций масел в стоках.

3.5. Влияние pH среды на эффективность очистки маслосодержащих эмульсий

Фактор pH также является ключевым параметром водоочистки. Начальный pH сильно влияет на явление адсорбции, поскольку может изменять поверхностный заряд адсорбента, диссоциацию функциональных групп на активных центрах адсорбента, степень ионизации и даже химическую структуру молекул загрязнителя. Скорость адсорбции изменяется в зависимости от pH среды, что определяет электростатическую природу взаимодействующих веществ.

Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал), присутствующий на поверхности дисперсных частиц, препятствует их слипанию, утяжелению и оседанию. Для нарушения динамического равновесия системы, необходимо добиться снижения значения электрокинетического потенциала частиц. В этом случае большое влияние на ζ -потенциал оказывает pH среды. Поэтому представляло интерес исследовать влияние pH маслосодержащих эмульсий на эффективность очистки.

К маслосодержащим эмульсиям добавляли ОСП₆₀₀, pH среды регулировали с помощью HCl. Поскольку в кислой среде протекает растворение ОСП₆₀₀ процесс очистки длился 5 минут. Результаты представлены на рисунке 3.15 [139].

Как видно из рисунка 3.15, максимальная эффективность очистки для всех исследуемых эмульсий наблюдается при pH=6. Очевидно, в этом случае происходит снижение ζ -потенциала дисперсных частиц, что позволяет им сближаться с поверхностью сорбционного материала [103].

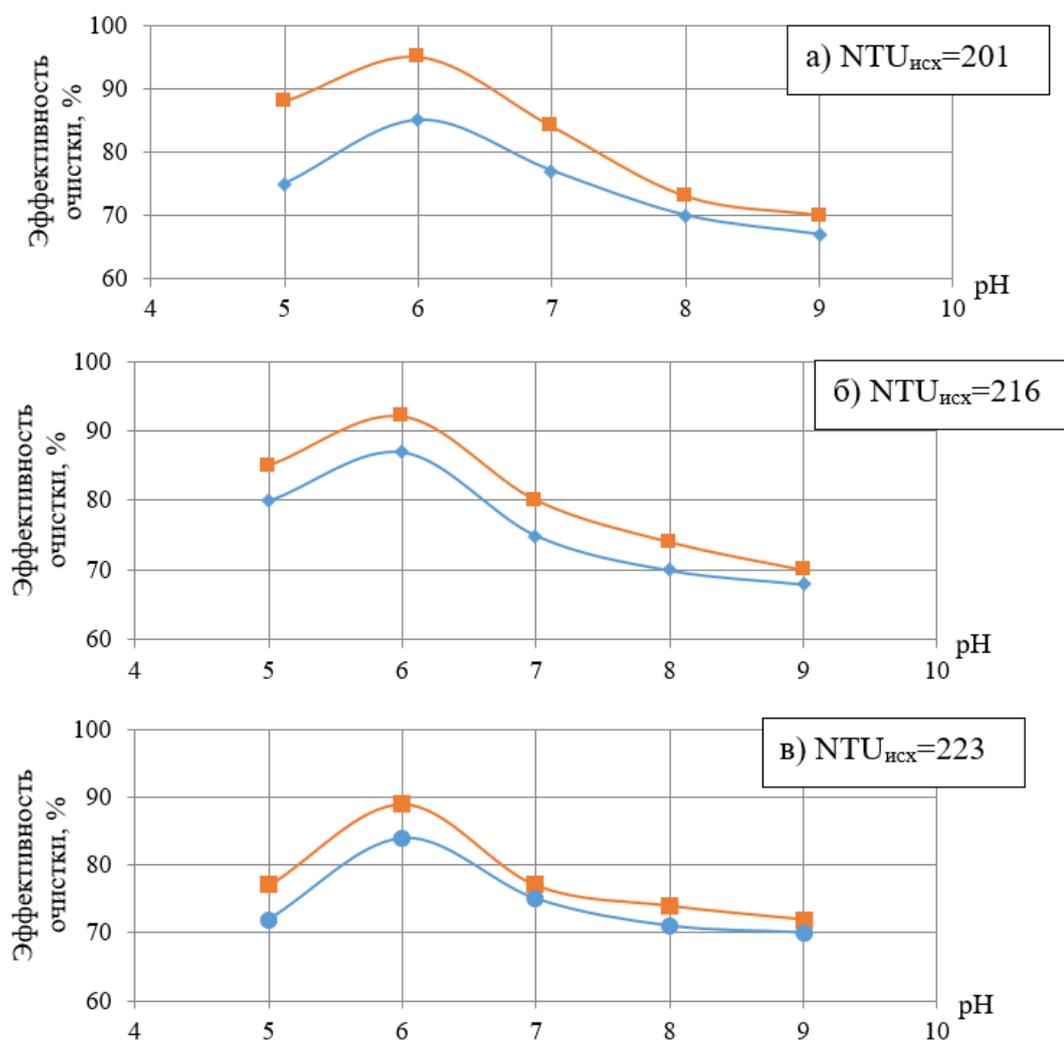


Рисунок 3.15 – Влияние pH среды на эффективность очистки эмульсии, содержащей: а) подсолнечное, б) оливковое и в) соевое масло. Обозначения:

● - $C_{осп600} = 7 \text{ г/дм}^3$, ■ - $C_{осп600} = 10 \text{ г/дм}^3$, $\tau = 10 \text{ мин}$.

3.6. Влияние длительности отстаивания на эффективность очистки

К модельным эмульсиям, содержащим подсолнечное и оливковое масла с концентрацией 400 мг/дм^3 с известной мутностью (подсолнечного 154 NTU , оливкового 158 NTU), добавляли навеску ОСП (7 г/дм^3). Смесь встряхивали в течение заданного времени, затем отстаивали в отстойных цилиндрах. В отстоянной жидкости определяли остаточную мутность эмульсии на турбидиметре HI 98703 [131]. В ходе экспериментов исследовали зависимость

эффективности очистки от длительности отстаивания обработанных масляных эмульсий (рисунок 3.16).

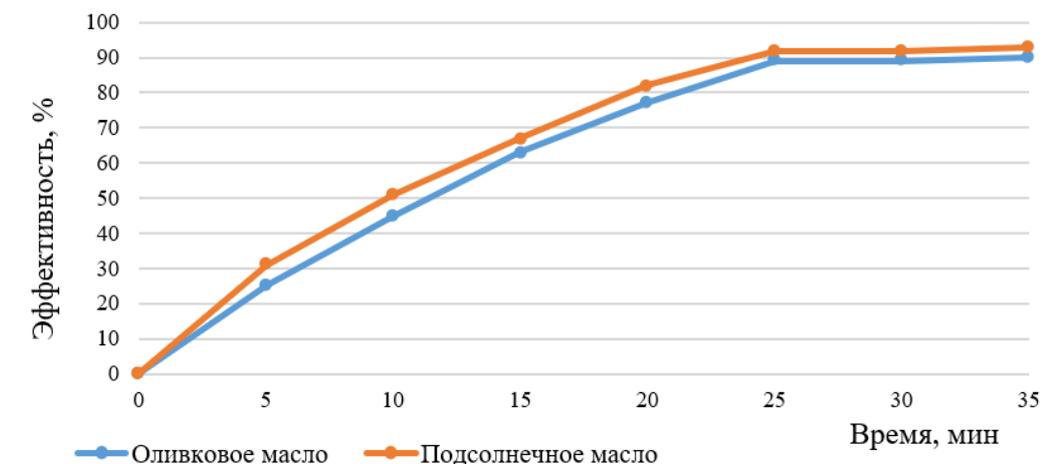


Рисунок 3.16 – Влияние времени взаимодействия с сорбционным материалом на эффективность очистки модельных эмульсий

В результате исследований было установлено, что в течение первых 25-ти минут после внесения сорбционного материала наблюдается быстрое снижение мутности эмульсий. После указанного временного отрезка скорость извлечения масел из водных сред замедляется, после 40 минут изменений мутности практически не происходит. Таким образом, рациональным временем очистки модельных вод будет 25-35 минут.

3.7. Влияние температуры среды на устойчивость модельных эмульсий и эффективность очистки

Как уже упоминалось, сточные воды маслоэкстракционных комбинатов представляют собой эмульсию типа «масло в воде». Чем меньше размеры капель масла, тем устойчивее эмульсия. Очистка стоков представляет собой разрушение подобных эмульсий и отделение масляной фазы от водной.

Повышение температуры в коллоидной системе может привести к ее дестабилизации, поэтому было проведено исследование влияния роста температуры на устойчивость эмульсий растительных масел (рисунок 3.17).

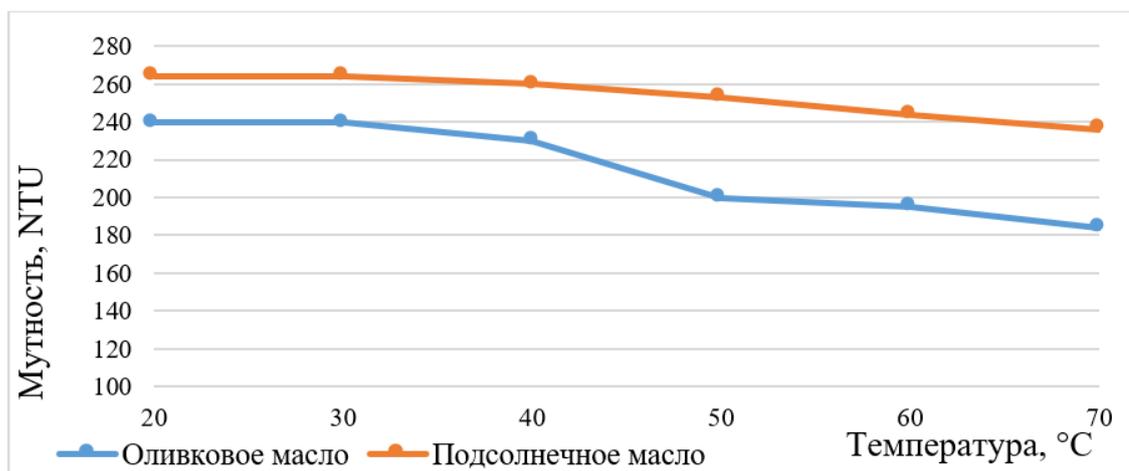


Рисунок 3.17 – Зависимость мутности от температуры среды

Выявлено, что эмульсии растительных масел являются устойчивыми даже при довольно высоком воздействии температуры, поэтому очистку маслосодержащих СВ путем высокотемпературной обработки следует признать нерациональной в текущих условиях.

Многие научные исследования показали, что адсорбционные свойства материалов в большинстве случаев зависят от температуры. Процесс адсорбции является эндотермическим, если число адсорбционных центров возрастает с повышением температуры. Существует другие адсорбционные системы, в которых с повышением температуры происходит снижение адсорбционной способности, что указывает на экзотермический процесс адсорбции.

Однако из-за увеличения молекулярной подвижности при более высоких температурах адсорбционная емкость может снижаться. Кроме того, более высокие температуры могут даже привести к разрушению активных центров адсорбции на поверхности сорбента, что уменьшит взаимодействие с адсорбатом.

Нами исследовалось влияние повышенных температур на хлопьеобразование и осветление эмульсии подсолнечного масла в присутствии ОСП₆₀₀. К эмульсии с концентрацией масла 250 мг/дм³ добавляли ОСП₆₀₀ в количестве 2 г на дм³.

После перемешивания эмульсий с добавленным сорбционным материалом реакцию смесь быстро нагревали до температур в интервале 40 °С – 70 °С и помещали в стеклянные цилиндры для наблюдения за хлопьеобразованием и осветлением. В результате наблюдений было выявлено, что осветление (рисунок 3.18) начинается тем скорее, чем выше температура эмульсии.

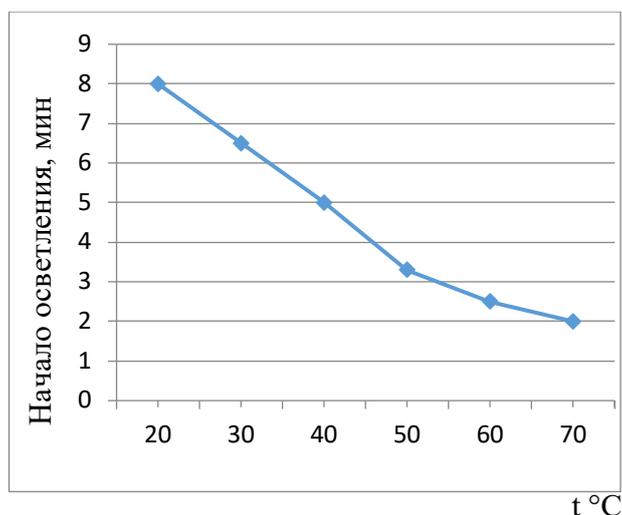


Рисунок 3.18 – Влияние температуры на сроки начала осветления эмульсий в присутствии ОСП₆₀₀

Как видно из рисунка 3.19, повышение температуры эмульсии от 20 до 40°С приводит к снижению мутности во всех пробах [131].

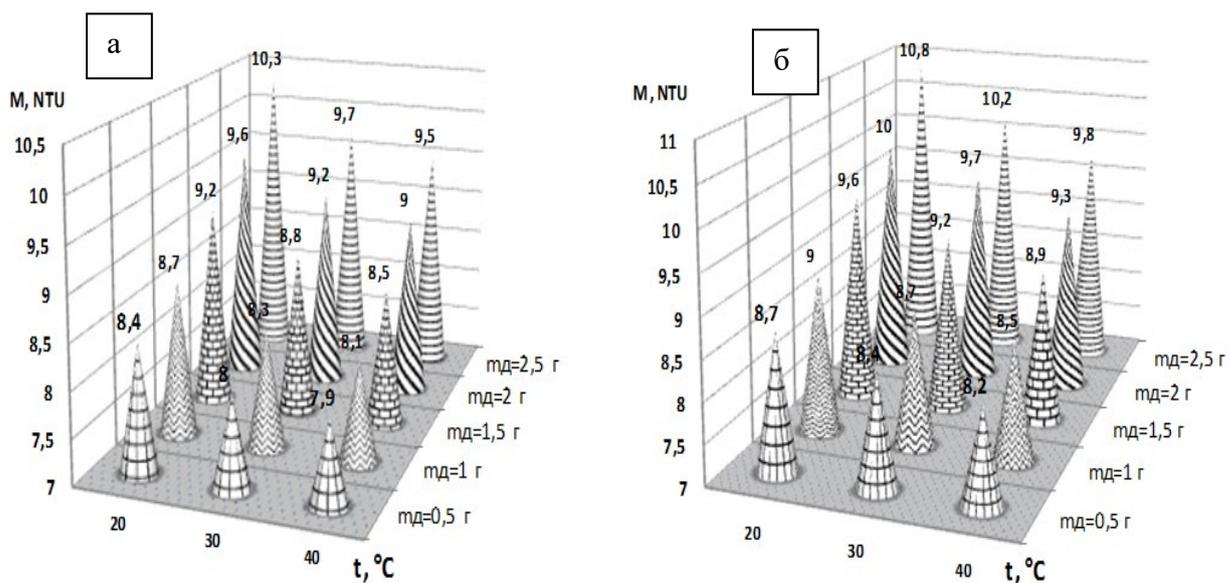


Рисунок 3.19 - Влияние температуры на осветление эмульсии (отстаивание 1 час): а – подсолнечного масла, б - оливкового

Это говорит об улучшении сорбционных свойств ОСП при повышении температуры. Вероятно, при повышении температуры среды происходит снижение адсорбционно-сольватного фактора и хлопьеобразование идет за счет взаимодействия частиц ОСП₆₀₀ с адсорбированными каплями масла.

3.8. Зависимость эффективности очистки от дисперсности сорбционного материала

В ходе экспериментов исследовали зависимость эффективности очистки от дисперсности частиц ОСП₆₀₀. Эмульсии содержали соевое масло в количестве 0,4 мг/дм³, добавка ОСП₆₀₀ составляла 10 г/дм³.

Исходя из полученных результатов (рисунок 3.20), видно, что лучшие показатели эффективности очистки у фракции с наименьшим диаметром. Это связано с тем, что частицы меньшего размера имеют большую удельную поверхность в сравнении с крупными фракциями, следовательно, больше активных центров, которые могут принимать участие во взаимодействии с эмульгированным веществом.

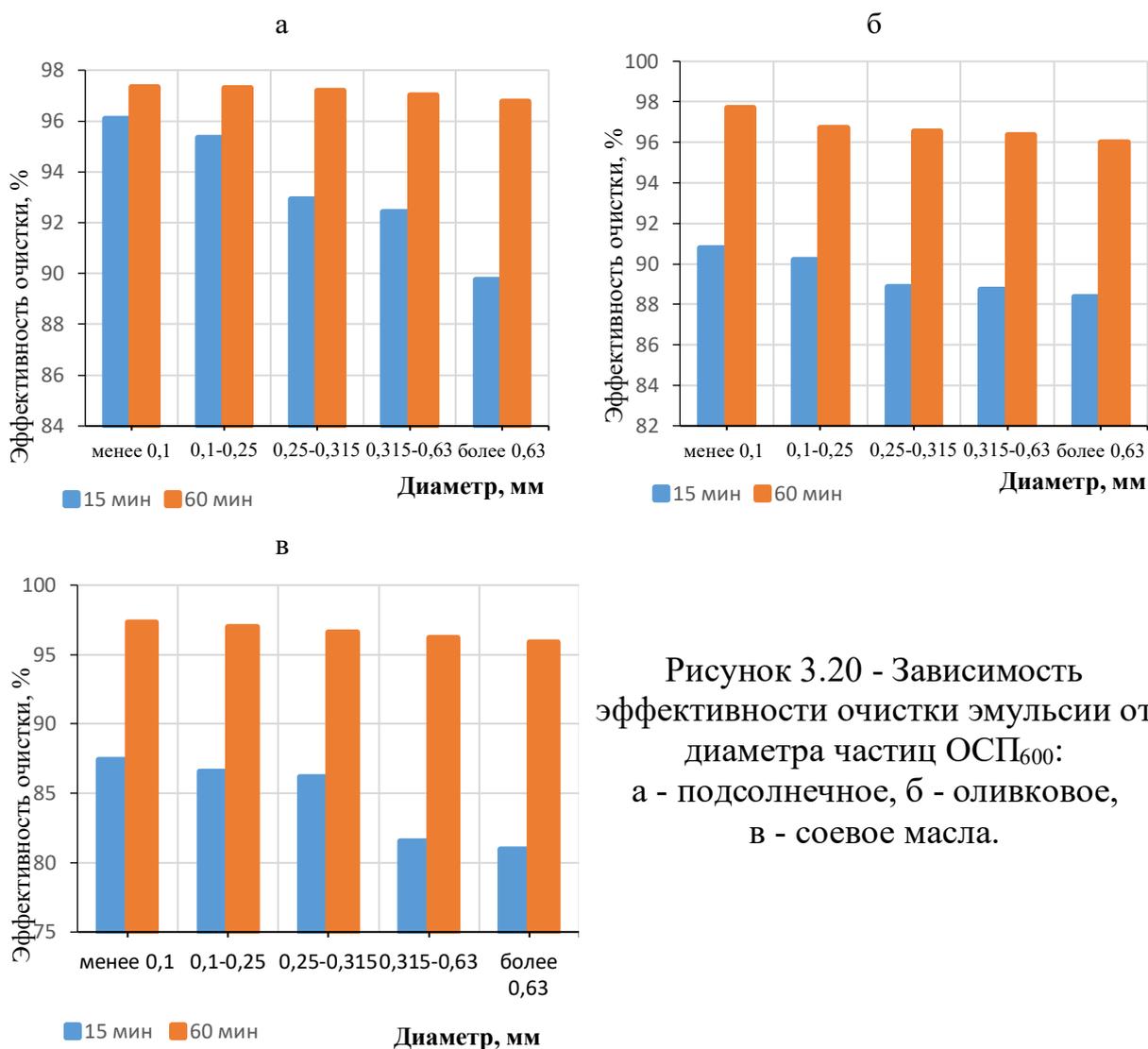


Рисунок 3.20 - Зависимость эффективности очистки эмульсии от диаметра частиц ОСП₆₀₀:
а - подсолнечное, б - оливковое,
в - соевое масла.

3.9. Исследование процесса очистки модельных эмульсий в динамических условиях

Часто условия производства (например, дефицит производственных площадей под размещение громоздких смесителей и отстойников) диктуют необходимость проведения процесса очистки в динамических условиях. Для того, чтобы очищаемая жидкость могла свободно продвигаться по адсорбционной колонне, частицы сорбционного материала должны иметь размеры от 1,5 до 5 мм. В противном случае мелкие частицы будут забивать пространство между отдельными частицами сорбционного материала, что будет препятствовать проникновению, очищаемой жидкости через слой сорбента. Поэтому для реализации процесса очистки в динамических условиях порошок ОСП₆₀₀ был подвергнут гранулированию с помощью лабораторной установки.

Гранулы были получены размером от 8 до 12 мм (рисунок 3.21), использовавшиеся в дальнейшем для очистки модельной эмульсии в динамических условиях.



Рисунок 3.21 – Гранулированный ОСП₆₀₀

Внешний вид лабораторной сорбционной колонки представлен на рисунке 3.22. Диаметр колонки – 1,8 см, высота слоя гранул сорбционного материала – 6 см. Скорость пропускания модельной эмульсии регулировали с помощью лабораторного зажима.

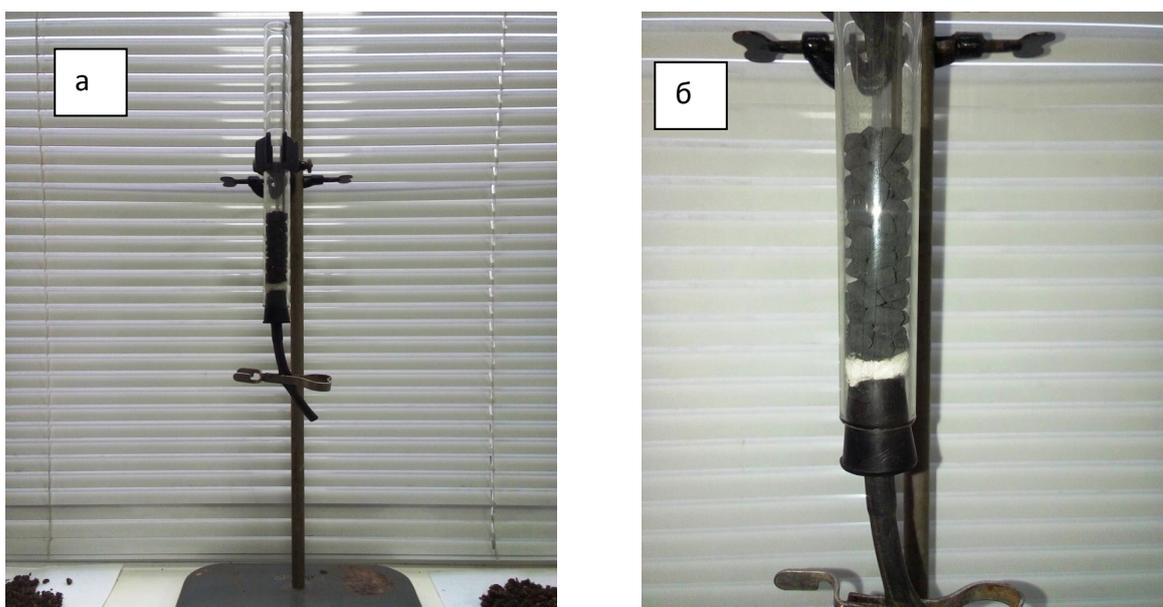


Рисунок 3.22 – Лабораторная сорбционная колонка:
а – общий вид; б – колонка с сорбционными гранулами.

Были проведены исследования по влиянию высоты адсорбционного слоя и скорости протекания жидкости на эффективность очистки модельных эмульсий (рисунок 3.23).

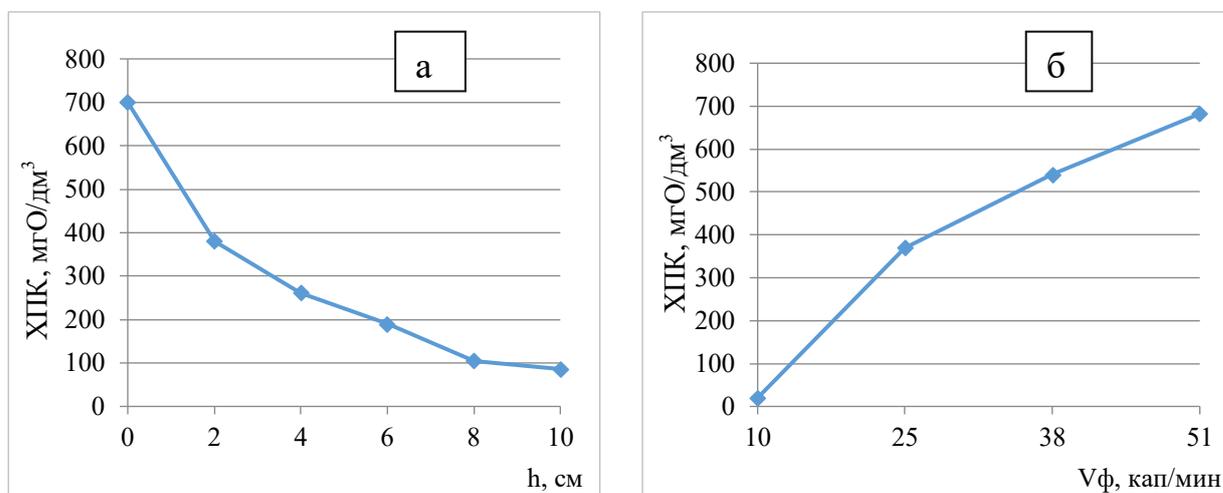


Рисунок 3.23 – Зависимость эффективности очистки модельных эмульсий подсолнечного масла в воде от:

- а) высоты адсорбционного слоя (скорость фильтрования 10 капель/мин),
б) скорости протекания жидкости (h = 16 см)

В ходе исследований было установлено, что эффективность очистки (по снижению параметра ХПК) увеличивается при снижении скорости протекания эмульсии через слой сорбционного материала и с увеличением высоты сорбционного слоя.

3.10. Исследование суспензионного эффекта в эмульсиях

В водной среде, с мельчайшими твердыми частицами, часто возникает суспензионный эффект, который выражается в различии между значениями рН суспензии и фильтрата:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_c - \text{pH}_\phi,$$

где pH_c и pH_ϕ – значения рН суспензии и фильтрата соответственно [5].

Значение ΔpH дает возможность судить о знаке заряда на поверхности дисперсных частиц [38].

Суспензионный эффект исследовали на модельных эмульсиях. К эмульсии добавляли навески ОСП₆₀₀, после 10 мин встряхивания измеряли рН с помощью рН-метра. Затем после фильтрования через бумажный фильтр определяли рН в фильтрате. Данные исследований представлены в таблице 3.8 и на рисунке 3.24.

Таблица 3.8 – Значения рН в суспензиях и фильтратах

| Масло подсолнечное. $\text{pH}_{\text{исх}} = 6,46$. $V = 100$ мл | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Масса ОСП ₆₀₀ , г, $\tau=30$ мин. | 1 | 2 | 3 | 4 |
| рН суспензии | 10,63 | 10,81 | 10,90 | 10,96 |
| рН фильтрата | 10,45 | 10,64 | 10,68 | 10,69 |
| ΔpH | 0,18 | 0,17 | 0,22 | 0,27 |
| Масло оливковое. $\text{pH}_{\text{исх}} = 6,38$. $V = 100$ мл | | | | |
| Масса ОСП ₆₀₀ , г, $\tau=30$ мин. | 1 | 2 | 3 | 4 |
| рН суспензии | 10,59 | 10,77 | 10,80 | 10,89 |
| рН фильтрата | 10,45 | 10,56 | 10,60 | 10,65 |
| ΔpH | 0,14 | 0,21 | 0,20 | 0,23 |
| Соевое масло. $\text{pH}_{\text{исх}} = 6,22$. $V = 100$ мл | | | | |
| Масса ОСП ₆₀₀ , г, $\tau=30$ мин. | 1 | 2 | 3 | 4 |
| рН суспензии | 10,35 | 10,67 | 10,79 | 10,88 |
| рН фильтрата | 10,33 | 10,57 | 10,67 | 0,71 |
| ΔpH | 0,02 | 0,10 | 0,12 | 0,17 |

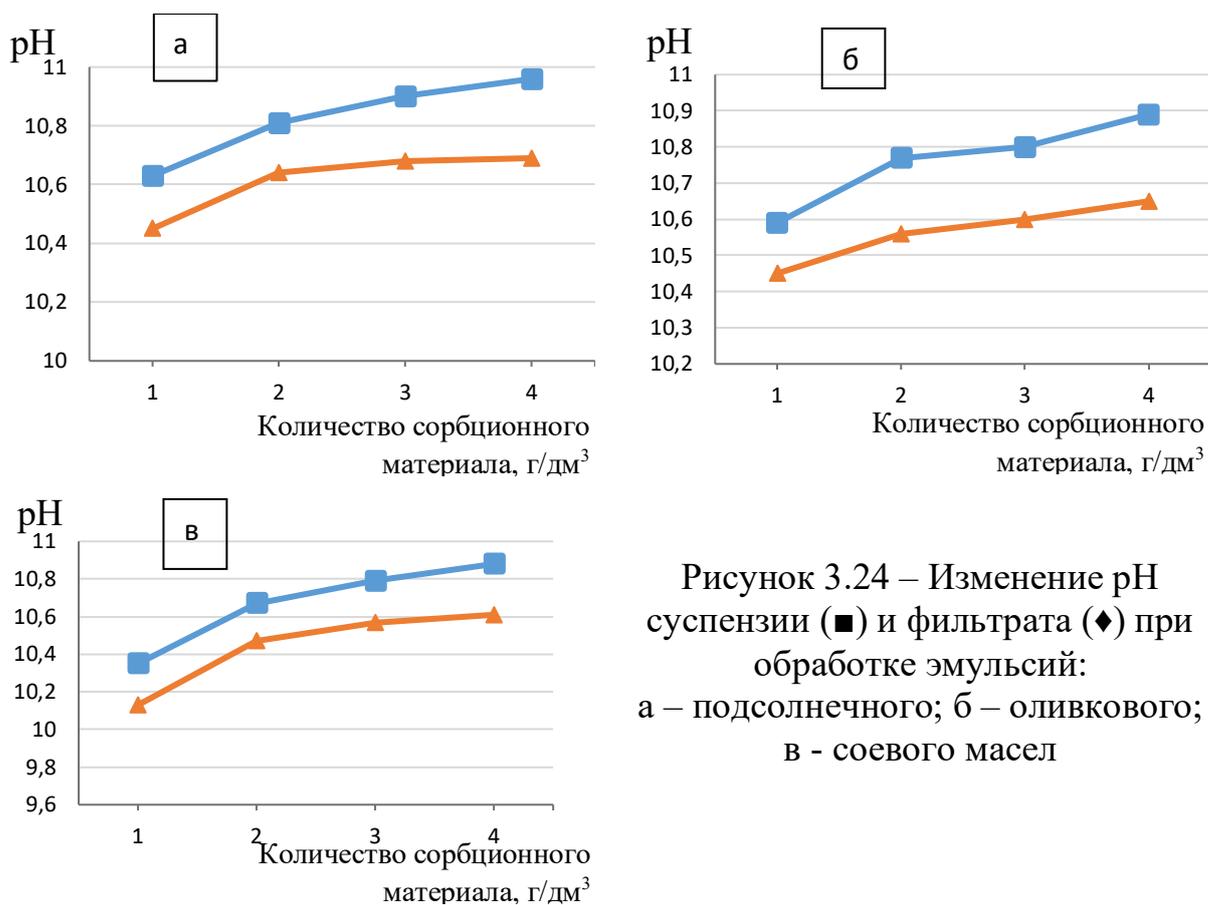


Рисунок 3.24 – Изменение рН суспензии (■) и фильтрата (◆) при обработке эмульсий:
а – подсолнечного; б – оливкового; в - соевого масел

Результаты исследований показывают, что комплекс мицелла масла+ОСП₆₀₀ в исследуемой системе в изучаемых эмульсиях имеет положительный заряд.

3.11. Взаимодействие масел с поверхностью сорбционного материала

Как было описано в пункте 2.1.1, в различных видах масел содержатся триглицериды разных кислот, отличающихся друг от друга размерами цепи, наличием или отсутствием двойных связей, их количеством. Представляло интерес исследовать влияние химического строения молекулы жирной кислоты на эффективность улавливания частиц масла из эмульсий.

Была проведена серия экспериментов с подсолнечным, льняным, касторовым и горчичным маслами, поскольку они имеют заметные различия в процентном содержании и химическом строении жирных кислот.

Результаты исследований эффективности очистки модельных вод от различных масел представлены в таблице 3.9. и на рисунке 3.25. Температура раствора – 20 °С, время взаимодействия – 10 минут. Эффективность очистки оценивали по изменению мутности среды.

Таблица 3.9 – Эффективность очистки различных видов масляных эмульсий при помощи ОСП₆₀₀

| № п/п | Масло | Добавка ОСП ₆₀₀ , г/дм ³ | Эффективность очистки, % |
|-------|--------------|---|-----------------------------|
| 1 | Подсолнечное | 10 | 93,8 |
| 2 | | 20 | 94,5 |
| 3 | Горчичное | 10 | 85,4 |
| 4 | | 20 | 89,2 |
| 5 | Касторовое | 10 | 93,1 |
| 6 | | 20 | 95,3 |
| 7 | Льняное | 10 | 90,3 |
| 8 | | 20 | 94,1 |

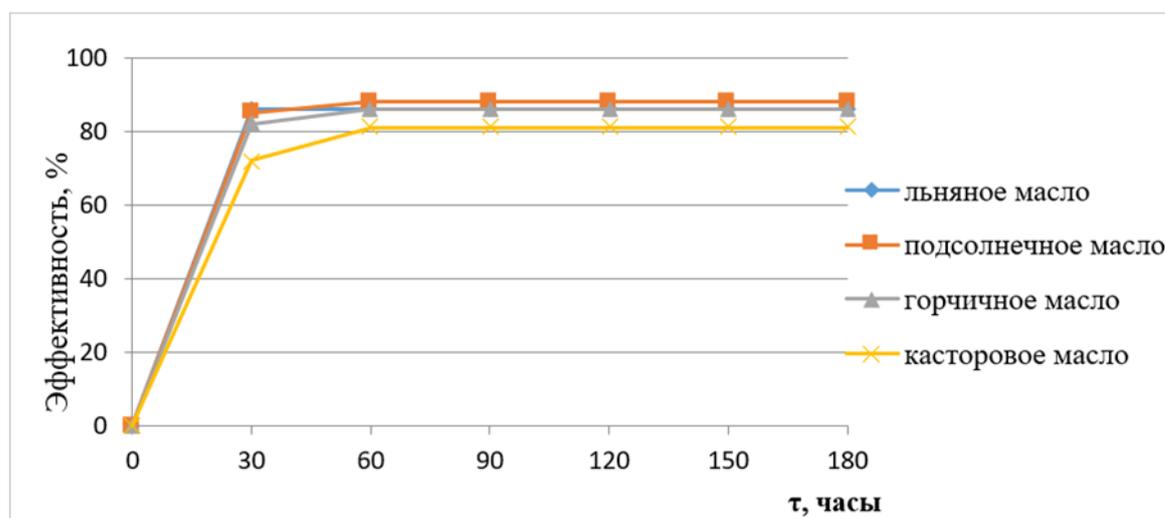


Рисунок 3.25 – Эффективность осветления масляных эмульсий в процессе отстаивания после перемешивания их с ОСП₆₀₀, $C_{\text{ОСП}} = 10 \text{ г/дм}^3$, $C_{\text{масел}} = 500 \text{ мг/дм}^3$

Как видно из представленных данных, эффективность очистки по исследуемым маслам близка. Немного хуже остальных извлекается касторовое масло, что можно объяснить большим сродством его к дисперсной

среде, что усложняет очистку при помощи сорбционного материала. Из этого следует, что процесс очистки модельных вод от растительных масел происходит благодаря гидрофобному взаимодействию.

3.12. Маслосорбционная способность сорбционного материала в отношении подсолнечного масла

Показатели маслосорбционной способности являются одной из важных характеристик сорбционных материалов, предназначенных для извлечения гидрофобных веществ из водных сред. Поскольку построение изотермы адсорбции для растительных масел не представляется возможным, маслосорбционная способность определяли по методу, описанному в работах ряда российских ученых [140–145]. Он заключается в определении массы сорбционного материала в сухом виде и после экспозиции в течение заданного времени в емкости с исследуемой жидкостью.

Для сравнения в литературе были найдены данные емкости по нефтепродуктам для материала, имеющего сходство с исследуемым в текущей работе (таблица 3.10) [38, 144, 146].

Таблица 3.10 – Показатели емкости сорбционных материалов по неполярным жидкостям

| Сорбционный материал | Сорбат | Емкость, г/г | Источник |
|--|----------------------------|--------------|--------------------------|
| ОСП ₆₀₀ | Подсолнечное масло | 1,49 | экспериментальные данные |
| | Оливковое масло | 1,50 | экспериментальные данные |
| | Соевое масло | 1,44 | экспериментальные данные |
| Материал на основе карбонатного шлама ТЭЦ | Нефть | 1,3 | [144] |
| Материал на основе органоминерального отхода водоочистки | Индустриальное масло И-20А | 1,52 | [146] |

Исходя из полученных данных видно, что маслосорбционная способность ОСП₆₀₀ имеет значение, близкое к органоминеральным сорбентам, полученным на основе

отходов различной природы другими исследователями Российской научной школы.

Представляло интерес исследовать величину маслосорбционной способности сорбционного материала при взаимодействии с эмульгированным подсолнечным маслом. Исследования проводили с модельными эмульсиями подсолнечного, соевого и оливкового масел с содержанием масел до 2000 мг/дм³.

Исследования процесса маслопоглощения проводили в статическом режиме по методике, описанной в главе 2 (рисунок 3.26).

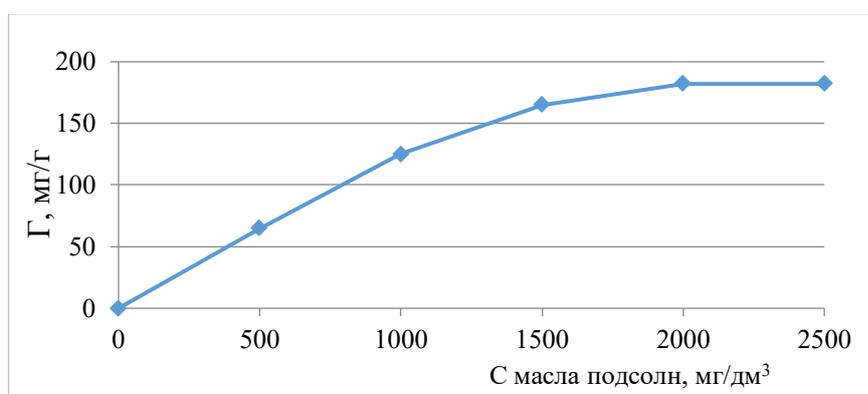


Рисунок 3.26 – Изотерма маслопоглощения подсолнечного масла на поверхности ОСП₆₀₀

Анализ полученных данных показал, что значения маслосорбционной способности из водно-масляной эмульсии для подсолнечного масла составляет 182 мг/г. Меньшее значение маслосорбционной способности при извлечении масел из водных сред объясняется конкурентным взаимодействием молекул воды с поверхностью сорбционного материала.

3.13. Взаимодействие сорбционного материала с эмульсиями растительных масел в присутствии СПАВ

В сточных водах большинства промышленных производств присутствуют СПАВ [109], поскольку они используются в качестве моющих средств при обмывке оборудования. Поверхностно-активные вещества

являются эффективными стабилизаторами масляных эмульсий и значительно повышают их устойчивость к расслаиванию и коагуляции [1, 4, 9]

В связи с этим были проведены исследования взаимодействия сорбционного материала с эмульсиями растительных масел в присутствии СПАВ [119, 147–148]. В качестве последнего был выбран лурилсульфат натрия, поскольку он обладает высоким значением гидрофильно-липофильного баланса [1] и широко используется для изготовления моющих средств [139].

Как видно из рисунка 3.27, добавление лаурилсульфата натрия в количестве $0,05 \text{ мг/дм}^3$ приводит к снижению среднего диаметра капель эмульсии (определение размеров капель эмульсии проводился на микроскопе марки Биолам, оборудованном измерительной линейкой). Так, в «чистой» эмульсии наибольший процент принадлежит к каплям с диаметром 24 мкм, в то время как при добавлении СПАВ больше всего капель насчитывается диаметром 3 мкм. Поскольку скорость седиментации частицы (капли) пропорциональна ее размеру, то меньший диаметр капель обуславливает повышенную устойчивость эмульсии, стабилизированной СПАВ [119].

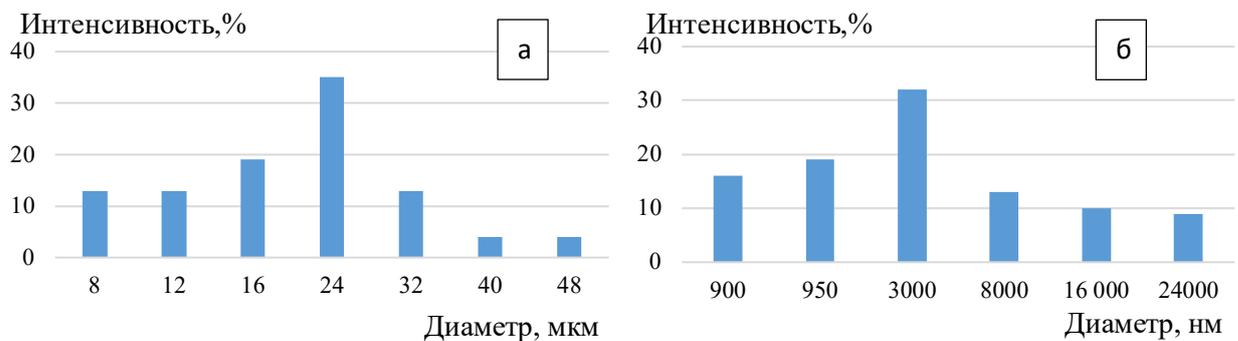


Рисунок 3.27 – Распределение капель по размерам а) в «чистой» эмульсии, б) в эмульсии со СПАВ

Результаты исследований влияния концентрации ПАВ на эффективность очистки маслосодержащих модельных стоков представлены на рисунках 3.28, 3.29. Исходная концентрация подсолнечного масла составила 500 мг/дм^3 . Эффективность очистки оценивалось по изменению значений ХПК (определенного арбитражным методом).

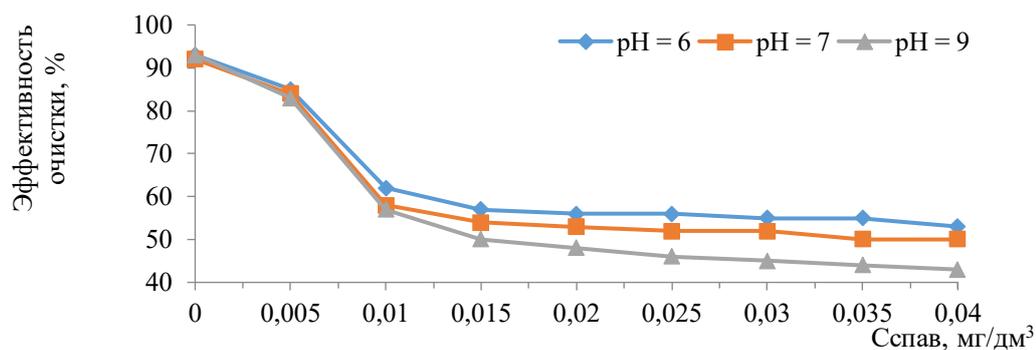


Рисунок 3.28 – Влияние концентрации СПАВ при различных рН на

эффективность очистки маслосодержащих модельных стоков

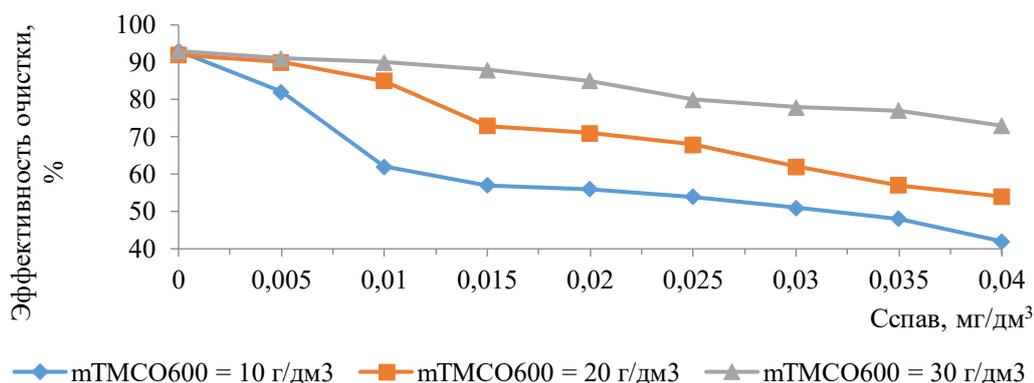


Рисунок 3.29 – Влияние концентрации СПАВ и массы добавки ОСП₆₀₀ на

эффективность очистки маслосодержащих модельных стоков

На рисунке 3.30 отображено влияние рН среды на эффективность очистки маслосодержащей эмульсии от подсолнечного масла в присутствии СПАВ.

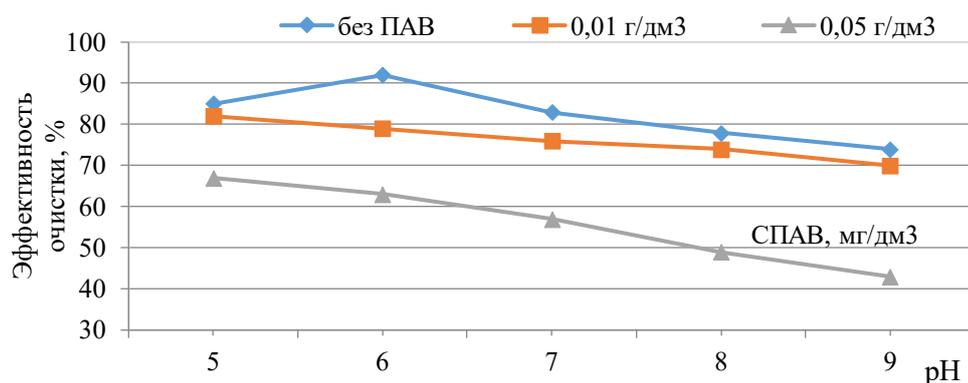


Рисунок 3.30 – Влияние рН среды на эффективность очистки

маслосодержащей эмульсии от подсолнечного масла в присутствии СПАВ

Из результатов исследований видно, что при повышении концентрации ПАВ эффективность очистки эмульсий снижается, но при низких

концентрациях ЛСН остается на уровне более 80%. Следовательно, при высоких концентрациях моющих средств в сточных водах использование этого сорбционного материала будет нерационально, но допустимо при небольшом содержании СПАВ в сточных водах.

При очистке эмульсий с содержанием СПАВ $0,01 \text{ мг/дм}^3$ и $C_{\text{масла}} 500 \text{ мг/дм}^3$ рациональной добавкой сорбционного материала является $25\text{-}30 \text{ г/дм}^3$.

Наиболее эффективная очистка таких эмульсий происходит при pH 5-6. В связи с этим представляло интерес изучить особенности изменения электрокинетического потенциала и исследуемых системах [149].

Известно, что частицы масла в воде имеют низкое значение ζ – потенциала ввиду почти полного отсутствия взаимодействия с молекулами воды.

При добавлении СПАВ к эмульсиям типа «масло-вода» молекулы спав сорбируются на поверхности масляных капель, вследствие чего вокруг капель образуется двойной электрический слой, способствующий возрастанию седиментационной устойчивости эмульсии.

На рисунке 3.31 представлены результаты исследований влияния СПАВ на значение ζ -потенциала жировых капель в маслосодержащих эмульсиях.

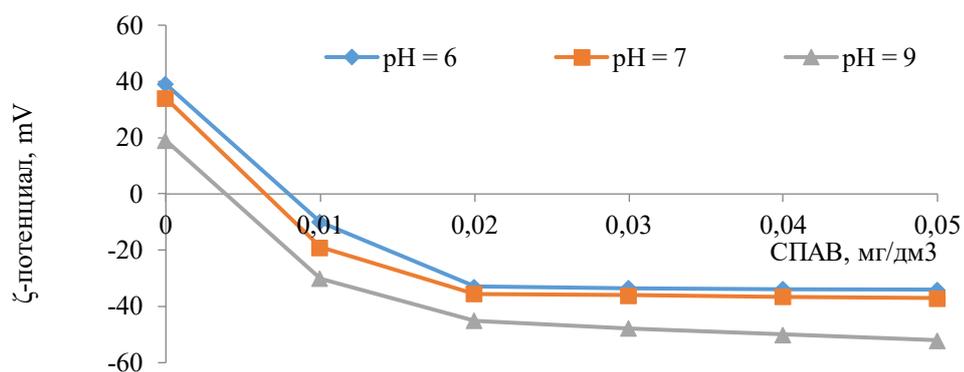


Рисунок 3.31 – Влияние СПАВ на значение ζ -потенциала жировых капель в эмульсиях подсолнечного масла

Масляная частица может приобрести заряд вследствие сорбции электролитов из водного раствора, что наблюдается в левой части рисунка.

При добавлении ЛСН к эмульсии ζ – потенциал приобретает отрицательное значение. Этим объясняется снижение эффективности очистки эмульсий в присутствии СПАВ, поскольку частицы сорбционного материала в этом диапазоне значений рН также имеют отрицательный заряд [109], из-за чего происходит электростатическое отталкивание частиц масла и ОСП₆₀₀ [119, 139].

3.14. Определение теплоты смачивания для воды и подсолнечного масла

Мерой интенсивности взаимодействия жидкости и твердого тела (сорбента) может служить теплота смачивания. Тепловой эффект взаимодействия зависит от химической природы веществ и площади удельной поверхности сорбционного материала.

Измерение осуществлялось с использованием калориметра ЛОИП С 200 и проводилось для материала, обожженного при температуре 600 °С, в качестве смачивающих жидкостей использовались вода, подсолнечное и оливковое масла.

Поскольку в ОСП₆₀₀ содержится небольшое количество СаО, образующегося при распаде кальциевых солей органических кислот, предварительно материал вымачивался в воде, затем высушивался сначала при комнатной температуре, затем при 105 °С в сушильном шкафу.

Теплота смачивания составила:

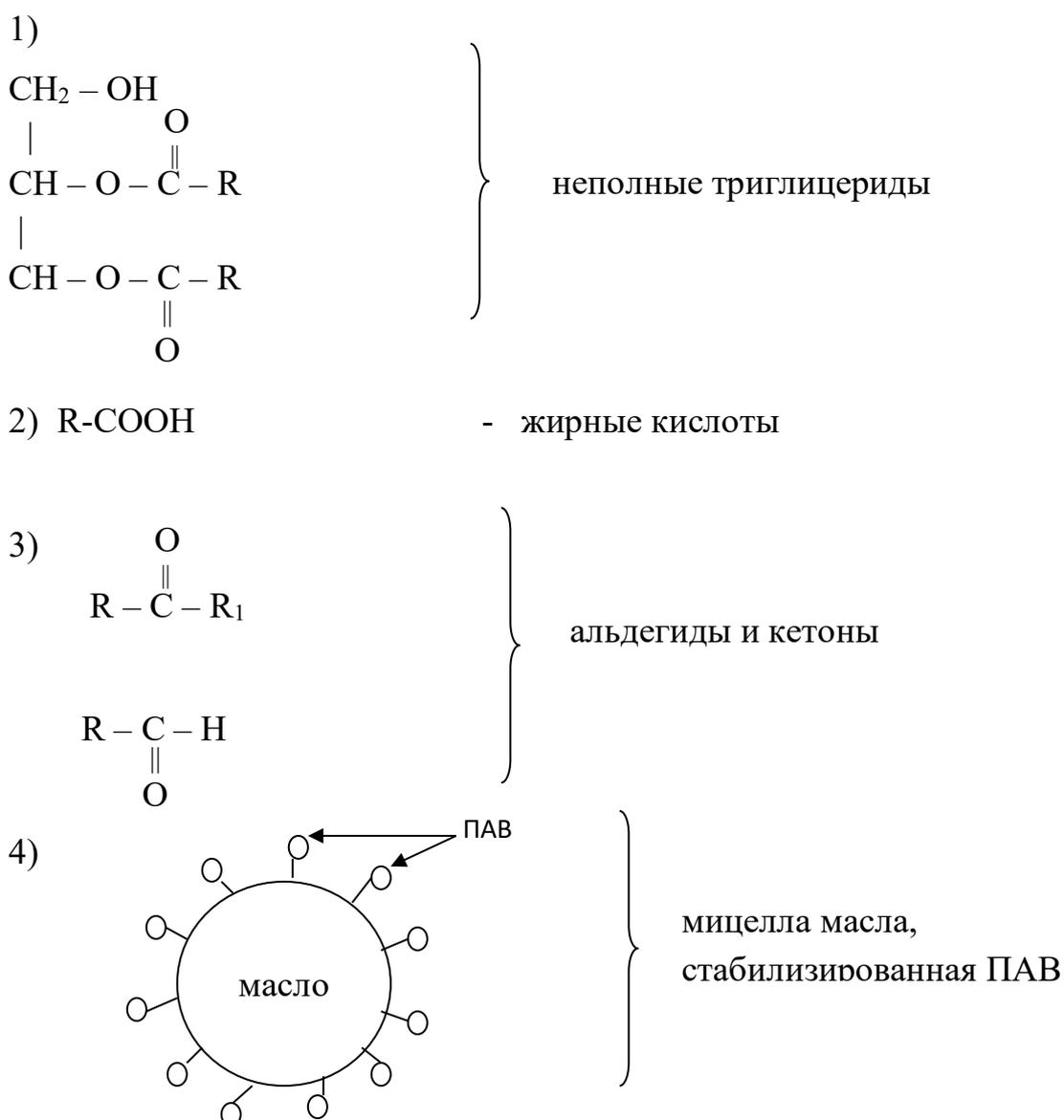
- при взаимодействии вода/ОСП₆₀₀ = 30,5 Дж/г;
- при взаимодействии подсолнечное масло/ОСП₆₀₀ = 42,4 Дж/г;
- при взаимодействии оливковое масло/ОСП₆₀₀ = 41,9 Дж/г.

Результаты измерений показывают, что взаимодействие сорбционного материала с растительным маслом происходит более интенсивно, чем с водой. Следовательно, при конкурентном взаимодействии молекул преимущество будет у триглицеридов жирных кислот, что обеспечит эффективное извлечение последних из водной среды.

3.15. Механизмы маслопоглощения в исследуемой системе

В процессе экстракции масел, промывки оборудования водой и смешения смывов со СВ в конечных эмульсиях, помимо триглицеридов, возникают продукты их гидролиза и окисления, фосфолипиды [85].

Кроме того, в СВ достаточно часто содержатся СПАВ в различных концентрациях [109]. Таким образом, состав стоков маслоэкстракционных заводов включает следующие вещества и структурные образования.



Результаты исследований показали, что ζ – потенциал эмульсии масла в дистиллированной воде при pH от 6 до 9 имеет положительное значение, не

превышающее 40 мВ (рисунок 3.32), что хорошо согласуется с литературными данными.

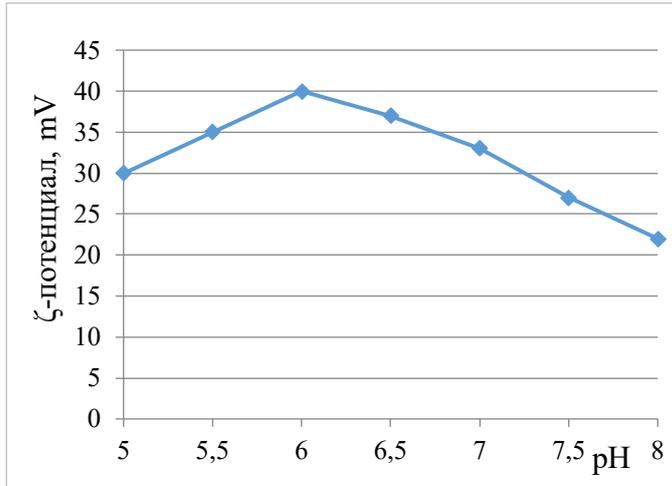


Рисунок 3.32 – Изменение значения ζ – потенциала эмульсии растительного масла в зависимости от pH среды

Вероятно, заряд обуславливается адсорбцией ионов H^+ из раствора и присутствием небольшого количества природных ПАВ (фосфолипиды, в подсолнечном масле до 1,2%, в соевом до 2%) в системе [85,87].

Известно [109], что в диапазоне pH 5-6,8 ζ – потенциал ОСП₆₀₀ имеет положительное значение.

Эффективное взаимодействие частиц масла с сорбционным материалом в данном случае может обеспечиваться за счет гидрофобного взаимодействия (рисунок 3.33) [109].

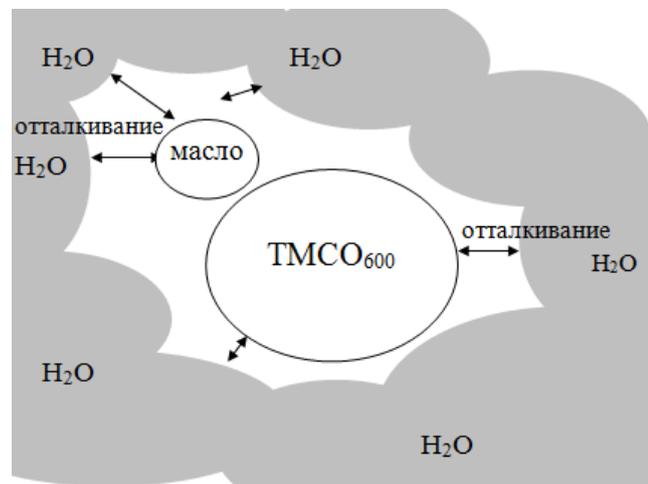


Рисунок 3.33. – Механизм гидрофобного взаимодействия в системе

После адсорбции молекул ПАВ на поверхности масляных частиц структурное образование приобретает отрицательный заряд. Это происходит из-за присутствия группы SO_3^{2-} у лаурилсульфата натрия, где R – гидрофобный радикал (рисунок 3.34).

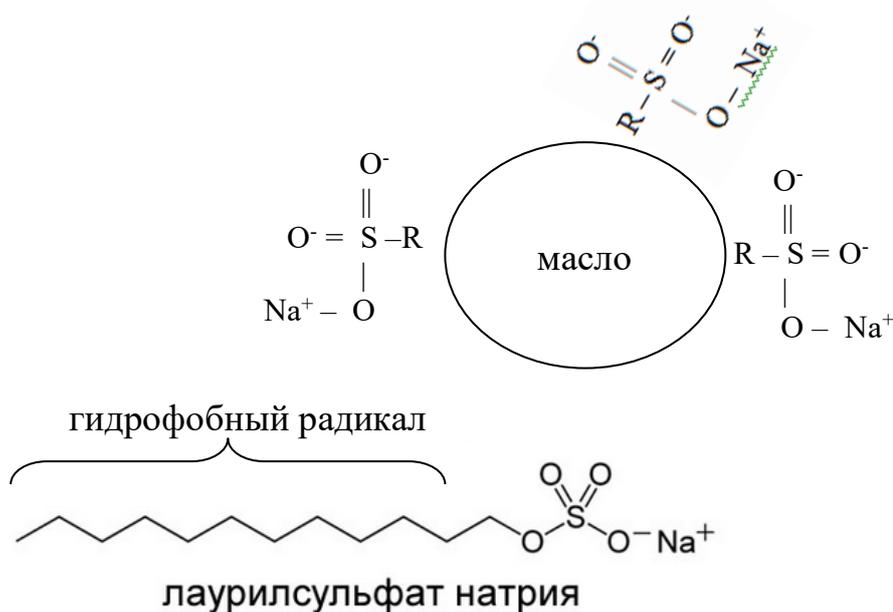


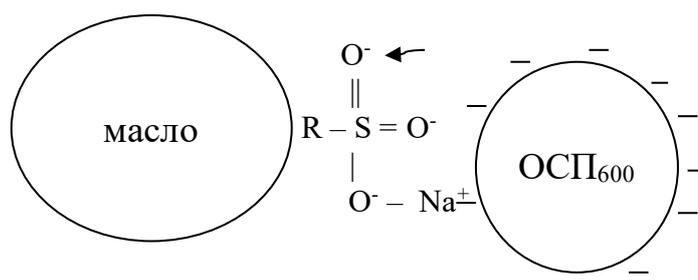
Рисунок 3.34 – Механизм изменения заряда мицеллы масла в присутствии ЛСН

Появление ЛСН в системе приводит к изменению значения рН: он смещается в щелочную сторону (7-8). При указанном значении рН ζ – потенциал ОСП₆₀₀ также приобретает отрицательное значение [109]. При этом, чем больше ЛСН в растворе, тем ниже становится рН, что приводит к возрастанию абсолютной величины заряда мицеллы и, одновременно, сорбционного материала, с сохранением отрицательного знака. Это вызывает усиление взаимного отталкивания масляных мицелл и частиц ОСП₆₀₀, что снижает эффективность очистки модельных эмульсий.

Тем не менее, сорбционное взаимодействие может происходить при участии ориентационных и дисперсионных сил, а также гидрофобного взаимодействия с участками поверхности масляных частиц, не покрытых молекулами ЛСН (рисунок 3.35) [147]:

Таким образом, ОСП₆₀₀ является эффективным сорбентом для очистки как чистых, так и стабилизированных при помощи ПАВ эмульсий, при этом взаимодействие протекает благодаря различным механизмам электростатического взаимодействия и свойствам гидрофобных частиц [140].

1) Ориентационное взаимодействие



2) Гидрофобное взаимодействие

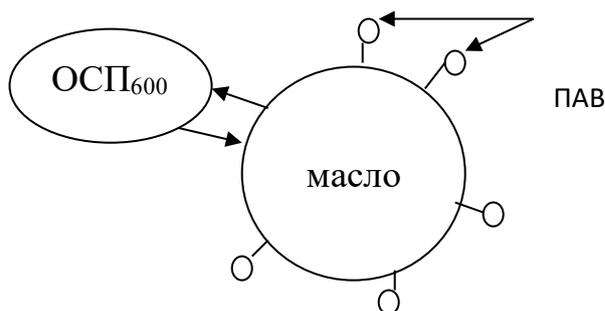


Рисунок 3.35 – Ориентационное и гидрофобное взаимодействия в присутствии ЛСН

Выводы

- Наиболее успешное извлечение масел наблюдалось при температуре водной среды 70-80 °С, времени взаимодействия 30 мин, $\text{pH} \approx 6$, концентрации СПАВ не более 0,01 мг/дм³.

- Расчет величины работы адгезии для сорбционного материала при взаимодействии с водой и маслом показал, что при возрастании температуры обжига средство ОСП с маслом не изменяется, в то время как гидрофильность заметно понижается (91,7 мН/м² и 58,8 мН/м² для температуры обжига 400 °С и 600 °С соответственно), что снижает в процессе водоочистки конкурентное взаимодействие молекул воды с поверхностью сорбента;

- Изучены особенности электрокинетических состояний в исследуемых системах «масло-вода», «масло-вода-СПАВ». Установлено, что ζ -потенциал масляных мицелл в воде имеет положительное значение, не превышающее 40 мВ, при добавлении лаурилсульфата натрия его значение снижается и достигает -50 мВ для $\text{pH} = 9$ при концентрации СПАВ 0,05 мг/дм³. При этом

происходит снижение эффективности водоочистки вследствие взаимного электростатического отталкивания отрицательно заряженных частиц сорбционного материала и стабилизированной мицеллы масла.

- Были определены теплоты смачивания водой и маслом поверхности ОСП₆₀₀. Установлено, что для масел эти значения близки и составляют 42,4 Дж/г и 41,9 Дж/г для подсолнечного и оливкового масел, соответственно. При взаимодействии с водой теплота смачивания составила 30,5 Дж/г.

Результаты измерений показали, что взаимодействие сорбционного материала с растительным маслом происходит более интенсивно, чем с водой. Следовательно, при конкурентном взаимодействии молекул преимущество будет у триглицеридов жирных кислот, что обеспечит эффективное извлечение последних из водной среды.

- Установлено, что на эффективность извлечения масел из водных сред не оказывает значительного влияния длина углеродной цепи молекулы карбоновой кислоты, входящей в состав триглицеридов, а также наличие двойных связей и присутствие дополнительной ОН- группы.

- Описан вероятный механизм взаимодействий, который происходит при очистке чистых и стабилизированных при помощи СПАВ эмульсий с применением ОСП₆₀₀. В чистых эмульсиях происходит гидрофобное взаимодействие, а в стабилизированных – гидрофобное, ориентационное и дисперсионное.

ГЛАВА 4. ИСПЫТАНИЯ В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ СПОСОБА ОЧИСТКИ ЖИРОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД И УТИЛИЗАЦИЯ ОСАДКОВ ВОДООЧИСТКИ

4.1. Испытания способа очистки на жиросодержащих сточных водах

Для подтверждения результатов, которые были получены в лабораторных условиях и адаптации рекомендаций по использованию сорбционного материала ОСП₆₀₀ на реальных СВ, проведены испытания в полупромышленных условиях локальных очистных сооружений Филиала «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси».

Для исследований отбирались СВ, которая подается на местные очистные сооружения после технологического процесса.

Степень очистки определяли по сравнению значений мутности, ХПК и БПК_{полн} в воде до и после очистки [104]. Качество воды до и после очистки определяли по показателю мутности NTU. Значения ХПК и БПК_{полн} определяли по методике согласно ГОСТ 31859-2012. Испытания проходили на базе производственной лаборатории Филиала «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси».

К модельным стокам добавляли ОСП₆₀₀ в дозировке 20 г/дм³; $t_{p-ра} = 20 \pm 0,5$ °С, пятнадцать минут. Затем в исследуемой системе определили оставшееся содержание загрязненных компонентов. Итоги исследований показаны в таблице 4.1. Как следует из полученных результатов, при добавлении ОСП₆₀₀ наблюдается значительное снижение количества жира в СВ, что заметно по снижению показателей мутности, БПК_{полн}, ХПК [125].

Таблица 4.1 – Результаты исследований по очистке СВ ОАО «Валуйский комбинат растительных масел»

| Проба | Состав сточных вод | | Эффективность очистки, % |
|-------------------------------------|--------------------|---------------|--------------------------|
| | До очистки | После очистки | |
| Мутность, NTU | | | |
| 1 проба | 965 | 62 | 93,6 |
| 2 проба | 957 | 58 | 93,9 |
| 3 проба | 958 | 60 | 93,7 |
| ср. показатель | 960 | 60 | 93,8 |
| ХПК, мг О/дм³ | | | |
| 1 проба | 543 | 54 | 90,0 |
| 2 проба | 538 | 47 | 91,3 |
| 3 проба | 539 | 49 | 90,9 |
| ср. показатель | 540 | 50 | 90,7 |
| БПКполн, мг О/дм³ | | | |
| 1 проба | 478 | 68 | 85,8 |
| 2 проба | 480 | 69 | 85,6 |
| 3 проба | 482 | 73 | 84,9 |
| ср. показатель | 480 | 70 | 85,4 |

Разработанный способ очистки маслосодержащих сточных вод с помощью термически модифицированного кальцийкарбонатсодержащего отхода сахарной промышленности – сатурационного осадка (ОСП₆₀₀) будет принят к внедрению на Филиале «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси» в 2026 году после реконструкции локальных очистных сооружений. Акты испытаний и принятия к внедрению находятся в приложениях А, Б.

Научные результаты введены в учебный процесс на кафедре промышленной экологии БГТУ им. В.Г. Шухова (приложение В).

4.2. Утилизация осадков водоочистки

Среди проблем, связанных с предотвращением антропогенного загрязнения окружающей среды, одной из наиболее острых является утилизация осадков водоочистки [150].

Осадки очистки сточных вод – это отходы, количество которых составляет около 30% от общего количества отходов по городу (в масштабах больших городов). По РФ накапливается около 2 млн т/год подобных отходов [150].

Сегодня основная масса осадков водоочистки складировается на иловых площадках. Условия их складирования сопряжены с загрязнением объектов окружающей среды. Названная проблема обостряется ежегодно.

Авторами работ [151, 152] рассмотрена и доказана целесообразность использования осадков водоочистки городских очистных сооружений, в основном, в качестве удобрения. В данной работе рассмотрены различные возможности использования осадков, полученных при очистке жиросодержащих сточных вод с помощью ОСП₆₀₀.

4.3. Использование осадка водоочистки в качестве компонента органоминеральных удобрений

Защита окружающей среды является актуальным вопросом для Белгородской области [153]. Одним из важнейших аспектов экономической стабильности и наращивания производственного потенциала для Белгородской области является сохранение и повышение плодородия почвы. Это особенно важно потому, что Белгородская область расположена в центре европейской части РФ, зоне с благоприятными климатическими условиями для развития сельскохозяйственного производства. Площадь сельскохозяйственных угодий области составляет около 80 % от ее территории.

Известно, что в условиях интенсивного земледелия повсеместно наблюдается распад гумуса, вынос элементов питания, и в особенности кальция, потери которого в Белгородской области местами составляют от 100 до 300 кг/га. Этот процесс усиливается за счет интенсивного внесения в почву

азотных удобрений, что приводит также к постоянному закислению почв. В настоящее время значительная часть пахотных угодий Белгородской области является слабо и средне кислыми (таблица 4.2) [33,39], в то время как для нормального развития растений благоприятными являются почвы с $pH > 6$.

Таблица 4.2 – Экспликация пахотных почв Белгородской области по степени закисленности

| Годы | Сильно кислые pH 4,1-4,5 | Средне кислые pH 4,6-5,0 | Слабо кислые pH 5,1-5,5 | Близкие к нейтр. pH 5,6-6,0 | Нейтральные pH больше 6 |
|------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| 80-е | 0,3% | 3,8% | 22,8% | 31,2% | 41,9% |
| 90-е | 0,5% | 7,1% | 28,3% | 23,6% | 40,5% |

Установлено, что в подкисленных почвах снижается содержание таких элементов, как минеральный азот, фосфор, подвижный калий. Кроме того, уменьшается биологическая активность почвы, что приводит к потере урожайности от 4 до 10 кормовых единиц с 1 гектара. Из-за повышения кислотности наша область недополучает до 30 % сельскохозяйственной продукции.

Выходом из создавшейся ситуации является внесение в почву недостающих элементов и снижение её кислотности.

Одним из наиболее рациональных способов решения данного вопроса может быть добавка к кислым почвам отходов промышленных предприятий Белгородской области, содержащих кальций, калий и другие микроэлементы, необходимые для развития растений. К таким отходам относятся пылеунос цементных и известковых производств, а также шламы ТЭЦ, сатурационный осадок и осадок водоочистки, полученный при использовании ОСП₆₀₀.

Использование указанных отходов на почвах с повышенной кислотностью будет способствовать снижению их кислотности, равномерному появлению всходов, активизировать рост корневой системы,

ускорять созревание, уменьшать пораженность болезнями многих сельскохозяйственных культур.

Для успешной реализации способа утилизации техногенных пылевидных материалов существенное значение имеет выбор рациональных способов компактирования увлажненных порошкообразных материалов, например экструдирования, гранулирования, брикетирования и др. Для исключения опасности их пыления при погрузке, выгрузке, транспортировке, упаковке и др., а также избежать смерзания материала при низких температурах атмосферного воздуха. Кроме того, это дает возможность создавать смеси-компози́ты с заданным составом и свойствами, добавлять химические соединения, обеспечивающие возможности использования технологий для последующей переработки смеси [154-159].

В БГТУ им. В.Г. Шухова создан комплекс (рисунок 4.1) для реализации технологического процесса по получению органоминеральных удобрений (Пат. № 2473421 РФ) [158-159].

Для работы данного технологического процесса исходный материал, поступающий на переработку в виде порошка или техногенных волокон с помощью авто- и пневмотранспорта (1, 2) поступает в приемные бункеры (3, 7, 8). Далее шнековый питатель (6) подает материал в центробежный помольно-смесительный агрегат (5) или высокопроизводительное смешивающее устройство другого принципа действия (10). Туда же из бункера (9) поступают органические добавки [159].

После смешивания и прохождения материалом центробежного помольно-смесительного агрегата и перемешивания турбо-вихревым способом материал поступает с помощью вертикального шнека (11) в экструдер (12), где происходит гранулирование полученной смеси [159].

В ходе работы указанной схемы образуется гранулированный органоминеральный материал, который удобен в транспортировке и применении в качестве компонента удобрений для сельскохозяйственных территорий.

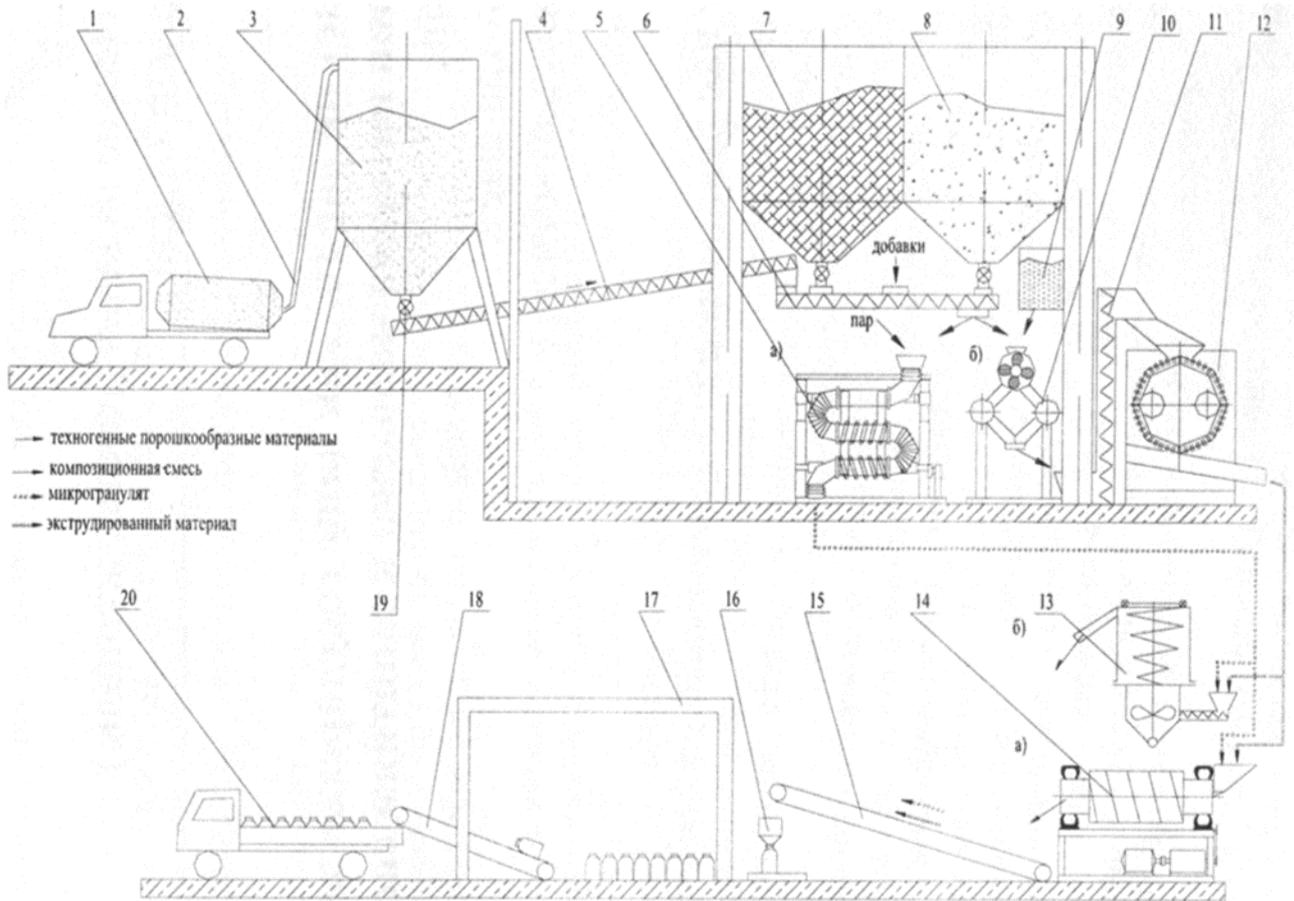


Рисунок 4.1 – Технологический комплекс для утилизации техногенных материалов: 1- автотранспорт с техногенным материалом; 2 - пневмотранспорт; 3 - бункер техногенных порошкообразных материалов; 4 - шнековый конвейер; 5 - центробежный помольно-смесительный агрегат; 6 - шнековый питатель; 7,8 - бункеры техногенных волокнистых материалов; 9 - бункер органических отходов; 10 - турбо-вихревой смеситель; 11-вертикальный шнек; 12 - экструдер; 13 - агрегат для термо-влажностной обработки материала; 14 - сушильный агрегат с использованием СВЧ-энергии; 15, 18 - ленточный конвейер; 16 - весовое дозирование материалов; 17- склад готовой продукции; 19 – ячейковый питатель; 20 - отгрузка готовой продукции

4.4. Принципиальная технологическая схема процесса водоочистки

На основании проведенных исследований была предложена принципиальная технологическая схема очистки маслосодержащих сточных вод.

Оптимальные условия процесса сорбционной очистки следующие (согласно экспериментальным данным):

- для СВ, со значением ХПК около 1000 мг О/дм³ рекомендуемое количество сорбционного материала – 20 г/дм³;
- рН близкое к 6;
- температура сточных вод 20-40 °С;
- длительность сорбционного взаимодействия 25-35 минут;
- размер частиц менее 0,25 мм.

При высокой загрязненности вод взвешенными веществами, крупными примесями, необходимо осуществить этап предварительной очистки на песколовках. При нерегулярном объеме стока требуется также усреднитель для более равномерной подачи воды на очистку.

Таким образом, общая схема очистки будет выглядеть следующим образом (рисунок 4.2) [109].

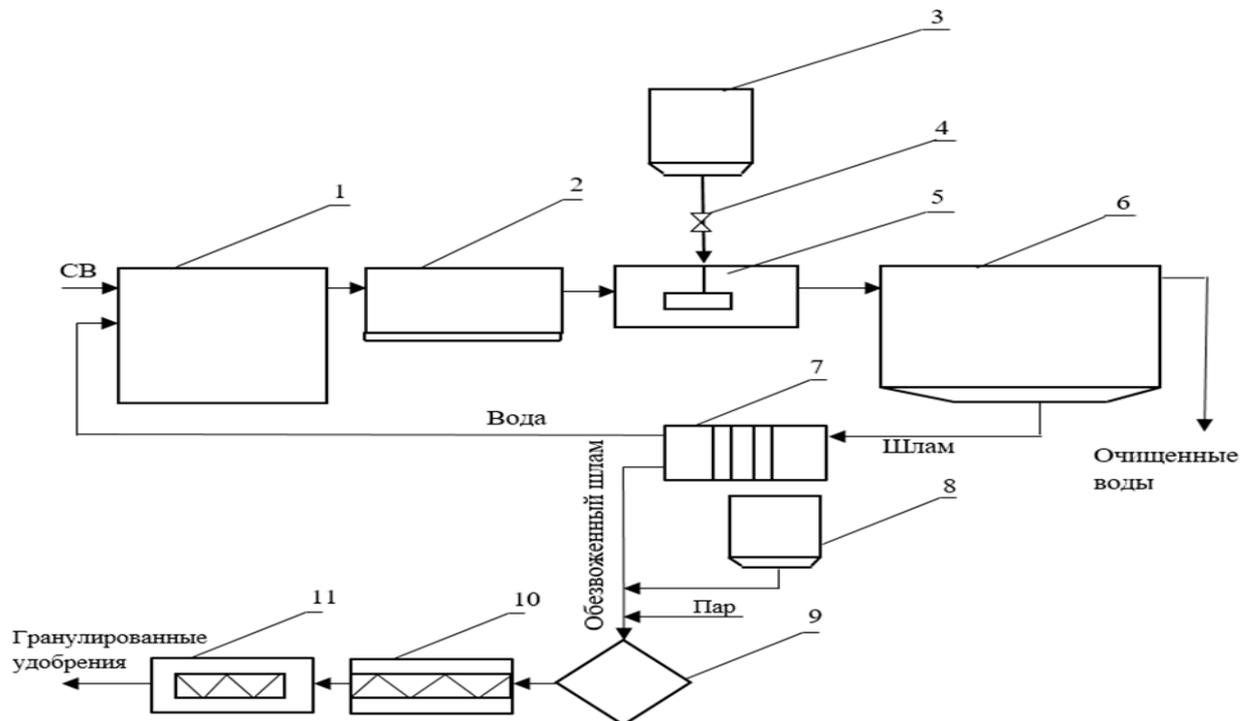


Рисунок 4.2 – Принципиальная технологическая схема процесса водоочистки с последующей утилизацией шлама, обозначения:

- 1 – усреднитель, 2 – песколовка, 3 – бункер для сорбционного материала,
- 4 – дозатор, 5 – реактор-смеситель, 6 – отстойник, 7 – пресс-фильтр,
- 8 – бункер для волокнистых материалов и органических отходов,
- 9 – смеситель, 10 – экструдер, 11 – сушильный агрегат с СВЧ

СВ насосами подается в накопительную емкость, затем поступает на песколовку для оседания крупных примесей. ОСП₆₀₀ находится в бункере, откуда дозатором подается в реактор-смеситель. В реакторе происходит сорбционное взаимодействие в течение 25-30 минут, после чего жидкость подается в отстойник, где происходит седиментация отработанного ОСП₆₀₀ и отделение очищенной воды [109].

В зависимости от технологических и экологических требований, СВ может подвергаться биологической очистке, сбрасываться в систему канализации или в окружающую среду (на рельеф или в водный объект).

Шлам подается на пресс-фильтр с целью снижения количества влаги. Выделенная жидкость возвращается в цикл очистки, шлам направляется на утилизацию.

Выводы

- Испытания, проведенные в полупромышленных условиях локальных очистных сооружений Филиала «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси», показали, что ОСП₆₀₀ эффективно снижает значения мутности, ХПК, БПК_{полн} и у промышленных стоков, загрязненных маслами.

- Шлам, образующийся в результате очистки, может быть использован как компонент сырьевой смеси в производстве строительных материалов. Перспективным также является использование шлама в качестве органоминерального удобрения кислых почв.

ГЛАВА 5. РАСЧЁТ ПРЕДОТВРАЩЁННОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО УЩЕРБА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ОСП₆₀₀

5.1. Оценка предотвращенного экологического ущерба

Предотвращённый экологический ущерб от загрязнения природных водных объектов сбрасываемыми сточными водами является экономической оценкой возможных отрицательных последствий, которые удалось предотвратить путем сброса более качественно очищенных сточных вод.

Для оценки предотвращенного экологического ущерба используются региональные показатели, представляющие собой удельные стоимостные оценки ущерба в расчете на одну условную тонну загрязняющего вещества, поступающего в водный объект со сточными водами.

Предварительный экологический ущерб водным ресурсам рассчитывается по формуле [160]:

$$Y = K_{\text{вг}} * K_{\text{в}} * H_j * M_i * K_{\text{из}},$$

где: $K_{\text{вг}}$ - коэффициент, учитывающий природно - климатические условия в зависимости от времени года, определяется в соответствии с таблицей 5.1.

Таблица 5.1 – Значение коэффициента $K_{\text{вг}}$

| № | Месяцы | $K_{\text{вг}}$ |
|---|---------------------------|-----------------|
| 1 | Декабрь, январь, февраль | 1,15 |
| 2 | Март, апрель, май | 1,25 |
| 3 | Июнь, Июль, август | 1,10 |
| 4 | Сентябрь, октябрь, ноябрь | 1,15 |

$K_{\text{в}}$ - коэффициент, учитывающий экологические факторы (состояния водных объектов), для бассейна р. Дон. $K_{\text{в}} = 1,29$

H_j - таксы для начисления размера вреда от сброса i -ого вредного вещества, определяются в соответствии с формулой:

$$M_i = Q (C_{\text{di}} - C_{\text{di}}) T * 10^{-6}$$

где: M_i - масса сброшенного i -ого вещества;

Q – расход сточных вод с превышенным содержанием i -ого вещества, м³/час;

$C_{\text{ф}i}$ – фактическая концентрация i -ого вещества, мг/дм³;

$C_{\text{д}i}$ – допустимая концентрация i -ого вещества, разрешенная к сбросу, мг/ дм³;

T – продолжительность сброса, часы;

10^{-6} – коэффициент перевода массы i -ого вещества в тоннах.

Длительность сброса в каждом квартале составляет 2 160 часов.

$K_{\text{из}}$ – коэффициент, учитывающий интенсивность негативного воздействия вредных веществ на водный объект, определяется по таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Коэффициент учета интенсивности загрязнения

| Кратность превышения фоновых концентраций | Коэффициент $K_{\text{из}}$ |
|---|-----------------------------|
| Превышение до 10 раз | 1 |
| Превышение от 10 до 50 раз | 2 |
| Превышение более 50 раз | 5 |
| Для БПК ₅ при превышении n раз | 5 |

Таксы для исчисления размера вреда от сброса загрязненных веществ в водные объекты указаны в таблице. 5.3.

Таблица 5.3 – Таксы для исчисления размера вреда

| № | Вещества с ПДК в интервале, мг/дм ³ | H_i , тыс. руб/т |
|----|--|--------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| 1 | >40 | 5 |
| 2 | 5,0-39,9 | 10 |
| 3 | 2,0-4,9 | 170 |
| 1 | 2 | 3 |
| 4 | 0,2-1,9 | 280 |
| 5 | 0,06-0,19 | 510 |
| 6 | 0,02-0,05 | 670 |
| 7 | 0,006-0,019 | 4350 |
| 8 | 0,003-0,005 | 4800 |
| 9 | Менее 0,001-0,0007 | 240100 |
| 10 | Взвешенные вещества | 30 |

5.2. Расчет параметров массы сброшенных веществ

Принятое к расчету количество сточных вод – 20000 м³/год, 2,28 м³/час.
Состав исходных сточных вод перед очисткой, мг/дм³: взвешенные вещества – 64; жиры – 25,4; БПК₅ – 310.

Объект, принимающий сточные воды – р. Валуй.

Фоновые концентрации в реке Валуй указаны в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Фоновые концентрации веществ

| № | Ингредиенты | Ед. измер. | Концентрации | ПДК _(р.х) |
|---|---------------------|--------------------|--------------|----------------------|
| 1 | Взвешенные вещества | мг/дм ³ | 7,0 | 0,25 |
| 2 | Жиры | мг/дм ³ | 0,01 | 0,05 |
| 3 | БПК ₅ | мг/дм ³ | 2,0 | 2,0 |

Расчет M_i по веществам (в квартал)

M_i по взвешенным веществам:

$$M_i \text{ (взв)} = 2,28(64-7,25)*2190*10^{-6}=0,318 \text{ т (в квартал)}$$

M_i по жирам:

$$M_i \text{ ж} = 2,28 (25,4-0,05)*2190*10^{-6}=0,126 \text{ т (в квартал)}$$

M_i по БПК₅:

$$M_i \text{ БПК}_5 = 2,28 (310-2)*2190*10^{-6}=1,537 \text{ т (в квартал)}$$

Результаты расчетов сведены в таблицу 5.5.

Таблица 5.5 –Значение M_i (в квартал)

| № | Ингредиенты | Значение, т/квартал | Интервал ПДК | N _i тыс. руб./т |
|---|------------------------------------|---------------------|--------------|----------------------------|
| 1 | M _i взвешенных веществ | 0,318 | 5,0-39,9 | 10 |
| 2 | M _i по жирам | 0,126 | 0,02-0,05 | 670 |
| 3 | M _i по БПК ₅ | 1,537 | 2,0-4,9 | 170 |

5.3. Расчёт платы за сброс загрязняющих веществ по сезонам

Для расчёта необходимо установить значения коэффициента K_{из}, учитывающего интенсивность негативного воздействия. Значение K_{из}, установленные исходя из кратности превышения C_д акт над C_{док} (таблица 5.6).

Таблица 5.6 – Кратность превышения и значения $K_{из}$

| № | Вещества | Кратность превышения n,раз | $K_{из}$ |
|----|---------------------|----------------------------|----------|
| 1. | Взвешенные вещества | 9,1 | 1 |
| 2. | Жиры | 5800 | 5 |
| 3. | БПК ₅ | 155 | 5 |

5.4. Расчёт ущерба по веществам

За месяцы: декабрь, январь, февраль.

$K_{вг}=1,15$; $K_{в}=1,29$.

Взвешенные вещества: $Y=1,15*1,29*10*0,318*1=4,717$ тыс. руб.

вещества:

Жиры: $Y=1,15*1,29*670*0,126*5=626,185$ тыс. руб.

БПК₅: $Y=БПК_5=1,15*1,29*170*1,537*5=1938,118$ тыс. руб.

Сводная таблица 5.7 размеров платы за наносимый ущерб представлена ниже.

Таблица 5.7 – Сводная таблица размеров ущерба за декабрь, январь, февраль

| № | Вещества | Размер платы, тыс. руб. |
|----|---------------------|-------------------------|
| 1. | Взвешенные вещества | 4,717 |
| 2. | Жиры | 626,185 |
| 3. | БПК ₅ | 1938,118 |
| | Итого | 2569,02 |

За месяцы: март, апрель, май

$K_{вг}= 1,25$; $K_{в}= 1,29$.

Взвешенные вещества: $Y = 1,25*1,29*10*0,318*1=5,127$ тыс. руб.

вещества:

Жиры: $Y=1,25*1,29*670*0,126*5= 680,635$ тыс. руб.

БПК₅: $Y=1,25*1,29*170*1,537*5=2106,65$ тыс. руб.

Результаты расчетов сведены в таблицу 5.8.

Таблица 5.8 – Размеры ущерба за март, апрель, май

| №п/п | Вещества | Размеры ущерба, тыс. руб. |
|--------|---------------------|---------------------------|
| 1 | Взвешенные вещества | 5,127 |
| 2 | Жиры | 680,635 |
| 3 | БПК ₅ | 2106,65 |
| Итого: | | 2792,412 |

За месяцы: июнь, июль, август

$$K_{\text{вг}}=1,10$$

Расчет ущерба проводили аналогично представленному ранее, результаты представлены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Размеры ущерба за июнь, июль, август

| № п/п | Вещества | Размеры ущерба, тыс. руб. |
|--------|---------------------|---------------------------|
| 1 | Взвешенные вещества | 4,511 |
| 2 | Жиры | 598,959 |
| 3 | БПК ₅ | 1853,852 |
| Итого: | | 2457,322 |

За месяцы: сентябрь, октябрь, ноябрь

$$K_{\text{вг}}=1,15$$

В связи с тем, что величина $K_{\text{вг}}$ за данный период и за месяцы декабрь, январь, февраль совпадают, величина ущерба за эти месяцы составит 2569,02тыс. руб.

Сумма ущерба за год от сброса сточных вод, не прошедших очистку, складывается путем прибавления рассчитанных ущербов отдельно по кварталам:

$$U_{\Sigma}=2569,02+2792,412+2457,322+2569,02=10387,774 \text{ тыс. руб/год}$$

5.5. Расчет ущерба, наносимого водному объекту сточными водами, прошедшими очистку

Таблица 5.10 – Состав сточных вод после 1 ступени очистки, мг/дм³

| № | Вещества | Концентрация, мг/дм ³ | Эффекты очистки, % | Концентрация после 1 ступени |
|---|---------------------|----------------------------------|--------------------|------------------------------|
| 1 | Взвешенные вещества | 64 | 60 | 25,6 |
| 2 | Жиры | 25,4 | 93 | 1,8 |
| 3 | БПК ₅ | 310 | 85 | 46,5 |

Таким образом, принятые к расчету концентрации загрязненных веществ в сточных водах составляют, мг/дм³:

Взвешенные вещества -25,6;

Жиры 1,8;

БПК₅ – 46,5.

Соответственно: $K_{из}=1; 5; 5$.

Расчет ущерба по веществам производили аналогично описанным выше примерам согласно сезонам года.

Расчет параметра M_i после очистки

Взвешенные вещества: $M_i=2,28(25,6-7,25)*2190*10^{-6}=0,091$ т.

Жиры: $M_i=2,28(1,8-0,05)*2190*10^{-6}=0,0087$ т.

БПК₅: $M_i=2,28(46,5-2)*2190*10^{-6}=0,222$ т.

5.6. Ущерб, наносимый после очистки

В декабре, январе, феврале:

$K_{вг}=1,15$

Взвешенные вещества: $У=1,15*0,091*10*1*1,29=1,349$ тыс. руб.

Жиры: $У=1,15*0,0087*670*5*1,29=43,237$ тыс. руб.

БПК₅: $У=1,15*0,222*170*5*1,29=279,936$ тыс. руб.

Результаты расчетов сведены в таблицу 5.11.

Таблица 5.11 – Ущерб за декабрь, январь, февраль (после очистки)

| № п/п | Вещества | Размеры ущерба, тыс. руб. |
|--------|---------------------|---------------------------|
| 1 | Взвешенные вещества | 1,349 |
| 2 | Жиры | 43,237 |
| 3 | БПК ₅ | 279,936 |
| Итого: | | 324,522 |

В марте, апреле, мае:

$$K_{вр}=1,25$$

Взвешенные вещества: $U=1,25*1,29*0,091 *10*1=1,466$ тыс. руб.

Жиры: $U=1,25*670*0,0087 *5*1,29=46,996$ тыс. руб.

БПК₅: $U=1,25*170*0,222 *5*1,29=304,278$ тыс. руб.

Результаты расчетов сведены в таблицу 5.12.

Таблица 5.12 – Ущерб за март, апрель, май (после очистки)

| № п/п | Вещества | Размеры ущерба, тыс. руб. |
|--------|---------------------|---------------------------|
| 1 | Взвешенные вещества | 1,466 |
| 2 | Жиры | 46,996 |
| 3 | БПК ₅ | 304,278 |
| Итого: | | 352,741 |

В июне, июле, августе:

$$K_{вр}=1,1$$

Взвешенные вещества: $U=1,1*1,29*0,091 *10*1=1,290$ тыс. руб

Жиры: $U=1,1*670*0,0087 *5*1,29=41,356$ тыс. руб

БПК₅: $U=1,1*170*0,222 *5*1,29=340,791$ тыс. руб

Результаты расчетов сведены в таблицу 5.13.

Таблица 5.13 – Ущерб за июнь, июль, август

| № | Вещества | Размеры ущерба, тыс. руб. |
|--------|---------------------|---------------------------|
| 1 | Взвешенные вещества | 1,290 |
| 2 | Жиры | 41,356 |
| 3 | БПК ₅ | 340,791 |
| Итого: | | 383,437 |

В сентябре, октябре, ноябре:

$$K_{\text{вг}}=1,15$$

В связи с тем, что $K_{\text{вг}}$ в сентябре, октябре и ноябре равен величине $K_{\text{вг}}$ в декабре, январе и феврале, примем величину наносимого ущерба, равную 324,522 тыс. руб.

Вычислим размер ущерба, наносимого водному объекту при сбросе сточных вод после очистки.

$$U_{\text{п}}=324,522+352,741+324,522+324,522=1385,222 \text{ тыс. руб/год}$$

Тогда предотвращенный ущерб при сбросе очищенных сточных вод составляет:

$$\Delta U=U_{\text{до}}-U_{\text{п}}=10387,774 -1385,222 =9002,552 \text{ тыс. руб/год.}$$

Результаты расчетов представлены в таблице 5.14.

Таблица 5.14 – Предотвращенный экологический ущерб (итоговые данные*)

| № | Месяцы | Величина ущерба, тыс. руб. | |
|---|---------------------------|----------------------------|---------------|
| | | До очистки | После очистки |
| 1 | Декабрь, январь, февраль | 2569,02 | 324,522 |
| 2 | Март, апрель, май | 2792,412 | 352,741 |
| 3 | Июнь, июль, август | 2457,322 | 324,522 |
| 4 | Сентябрь, октябрь, ноябрь | 2569,02 | 324,522 |
| 5 | Итого | 10387,774 | 1385,222 |
| 6 | ΔU | 9002,552 | |

* Расчет выполнен на расход сточных вод 20 000 м³/год.

Расход ОСП₆₀₀ на водоочистку составляет 2000 тонн в год.

Исходя из выполненных расчетов, предотвращенный экологический ущерб составит около 9 млн руб./год.

Выводы

- Была определена величина предположительного предотвращенного экологического ущерба с использованием современных методик, которая составила 9 млн. руб/год.

- Разработанный сорбционный материал является перспективным для использования при очистке сточных вод, содержащих растительные масла, как с природоохранной, так и с хозяйственной точки зрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность применения углекарбонатного сорбционного материала ОСП₆₀₀ при очистке сточных вод, содержащих растительные масла. Установлено протекание гидрофобного, электростатического и дисперсионного взаимодействий между ОСП₆₀₀ маслами, находящимися в сточных водах в эмульгированном состоянии, а также отсутствие коагуляционного взаимодействия.

Показано, что длина углеродной цепи, число двойных связей и количество ОН-групп в молекулах жирных кислот не оказывают значительного влияния на процесс водоочистки масляных эмульсий. Установлено, что значения маслосорбционной емкости ОСП₆₀₀ по исследуемым маслам близки и составляют: для подсолнечного масла – 182 мг/г, для соевого – 184 мг/г, для оливкового – 189 мг/г. Рассчитанная энергия взаимодействия составила для соевого масла – 41,5 кДж/моль, оливкового – 16,1 кДж/моль, подсолнечного – 10,0 кДж/моль.

Определен характер влияния СПАВ на примере лаурилсульфата натрия на процесс водоочистки. Выявлено, что ζ -потенциал эмульсий подсолнечного масла при рН от 6 до 9 имеет положительное значение до 40 мВ и в этих условиях происходит эффективное ориентационное и гидрофобное взаимодействие сорбционного материала с каплями масла. При добавлении лаурилсульфата натрия значение ζ -потенциала снижается, и для рН=9 достигает –50 мВ при концентрации СПАВ 0,05 мг/дм³. Это приводит к электростатическому отталкиванию стабилизированных капель эмульсии от отрицательно заряженной поверхности частиц ОСП₆₀₀, вследствие чего эффективность извлечения масел из эмульсий снижается. Для достижения эффективности очистки более 80% в модельных водах с содержанием масла 500 мг/дм³ и концентрациях СПАВ в пределах 0,005–0,025 мг/дм³ необходимо введение 30 г/дм³ ОСП₆₀₀.

Определены параметры проведения процессов очистки модельных вод, содержащих растительные масла, при помощи ОСП₆₀₀: масса добавки к эмульсиям растительных масел при исходных значениях ХПК в модельных водах в диапазоне 1700~4100 мгО/дм³ рациональная масса добавки составляет 20 г/дм³, рекомендуемая температура водной среды – 70–80 °С, время взаимодействия – 30 мин. Это обеспечивает эффективность водоочистки порядка 81–89%.

Разработана принципиальная технологическая блок-схема процесса очистки эмульсий растительных масел. Доказано на примере Филиала «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси», что разработанный способ водоочистки эффективен при очистке реальных маслосодержащих сточных вод. Рекомендации по очистке стоков будут приняты к реализации в Филиале «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси» в 2026 году после реконструкции локальных очистных сооружений. Предотвращенный эколого-экономический ущерб от внедрения разработанных рекомендаций составит около 9 млн. рублей. Предложен способ использования образующегося осадка водоочистки в качестве компонента органо-минеральных удобрений.

Результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, **могут быть рекомендованы** для внедрения на локальных очистных сооружениях предприятий маслоперерабатывающей промышленности; в учебном процессе высших учебных заведений при подготовке студентов направлений «Природообустройство и водопользование», «Техносферная безопасность».

Перспективы дальнейших исследований целесообразно рассматривать в области коллоидно-химических закономерностей очистки многокомпонентных сточных вод предприятий молочной, сахарной, мясоперерабатывающей промышленности.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

СВ – сточные воды

ОСП – отход сахарной промышленности

ОСП₃₀₀, ОСП₄₀₀, ОСП₆₀₀, ОСП₉₀₀ – отход сахарной промышленности, термообработанный при 300 °С, 400 °С, 600 °С, 900 °С соответственно

СПАВ – синтетические поверхностно-активные вещества

ЛСН – лаурилсульфат натрия

ХПК – химическое потребление кислорода

Библиографический список

1. *Щукин, Е.Д.* Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – М.: Высш. шк, 2004. – 455 с.
2. *Воюцкий, С.С.* Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
3. *Фридрихсберг, Д.А.* Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – Л.: химия, 1984. – 368 с.
4. *Ребиндер, П.А.* Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика / П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1979. – 382 с.
5. *Свергузова, С.В.* Железосодержащий коагулянт-флокулянт на основе пыли электросталеплавильного производства: монография // С.В. Свергузова, Е.В. Суханов. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2018. – 140 с.
6. *Чудинова, Н.Н.* Синтез и коллоидно-химические характеристики косметических эмульсий, стабилизированных смесями ПАВ: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11 – Коллоидная химия / Н.Н. Чудинова. – Москва, 2014. – 110 с.
7. *Левченко, Н.Д.* Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения / Н.Д. Левченко, Н.Д. Бергштейн, А.Д. Худякова. – М.: Химия, 1967. – 200 с.
8. *Фролов, Ю.Г.* Курс коллоидной химии / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
9. Эмульсии / под. ред. А.А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1972. – 447 с.
10. *Johnson, A.A.D.* Removal of oil from oil-water emulsion by hybrid coagulation/sand filter as pre-treatment / A.A.D. Johnson, D. L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal// Journal of Water Process Engineering. – 2018. Vol. 26. – P. 17-27.
11. *Liang, Y.* Effect of sugar type and concentration on the heat coagulation of oil-in-water emulsions stabilized by milk-protein-concentrate/ Y. Liang, L. Matia-Merino, H. Patel, A. Ye, G. Gillies, M. Golding // Food Hydrocolloids. – 2014. – Vol.41. – P. 332-342.

12. *Mittel*, К. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / К. Миттел. – М.: Мир, 1980. – 598 с.
13. *Волков*, В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы / В.А. Волков. – СПб.: Лань, 2015. – 672 с.
14. Классификация предприятий масложировой промышленности [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.scribu.com/15/85155587763.php>, свободный. – (дата обращения 05.09.2023)
15. *Ипатова*, Л.Г. Жировые продукты для здорового питания. Современный взгляд / Л.Г. Ипатова, А.А. Кочеткова, А.П. Нечаев, В.А. Тутельян. – М.: ДеЛи принт, 2009. – 396 с.
16. *Wang*, L. Carvacrol release from PLA to a model food emulsion: Impact of oil droplet size / L. Wang, M. Dekker, J. Heising, V. Fogliano, C. C. Berton-Carabin// Food Control. – 2020. – Vol. 114. – 9 p.
17. *Паронян*, В.Х. Технология жиров и жирозаменителей / В.Х. Паронян. – М.: ДеЛи принт, 2006. – 760 с.
18. *О'Брайен*, Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / Р. О'Брайен. – СПб.: Профессия, 2007. – 752 с.
19. Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 44-2017. Производство продуктов питания. Москва, бюро НДТ, 2017. – 436 с.
20. СанПиН № 4630–88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнений. - М.: Мин-во здравоохран. СССР, 1988. – 69 с.
21. *Лихачев*, Н.И. Канализация населенных мест и промышленных предприятий / Н.И. Лихачев, И. И. Ларин, С, А. Хаскин и др.; Под общ. ред. В. Н. Самохина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1981. – 639 с.
22. *Колодязная*, В.С. Пищевая химия / В.С. Колодязная. – СПб.: СПбГАХПТ, 1999. – 140 с.

23. *Шевцова, Н.М.* Тенденции развития рынка растительных масел / Н.М. Шевцова, А.Н. Когтева // Научный результат. Экономические исследования. – 2020. – №2. – С. 35-41.
24. *Щербаков, В.Г.* Биохимия и товароведение масличного сырья/ В.Г. Щербаков. – М.: Пищевая промышленность, 1969. – 456 с.
25. *Арутюнян, Н.С.* Технология переработки жиров / Н.С. Арутюнян. – М.: Агропромиздат, 1985. – 368 с.
26. *Паронян, В.Х.* Моделирование и оптимизация процессов рафинации жиров / В. Х. Паронян, Ю.И. Новокшенов. – М.: Агропромиздат, 1985. – 223 с.
27. *Smits, G.* Losses in alkali neutralization of edible oils / G. Smits. – Rotterdam, Groningen, 1977. – 129 p.
28. *Чудакова, О.Г.* Очистка сточных вод мясоперерабатывающих предприятий / О.Г. Чудакова, А.В. Желовицкая, Д.В. Бескровный // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – №22. – С. 182-186.
29. Приказ Минсельхоза России № 552 от 13.12.2016 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения».
30. Kingsbury A. Oilseeds: World Markets and Trade. United States Department of Agriculture Foreign Agricultural Service Global Market Analysis [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://fas.usda.gov/report-release-announcement/oilseeds-world-markets-and-trade-39>, свободный. – (дата обращения 27.12.2023)
31. Российский рынок растительных масел: итоги 2021 г., прогноз до 2025 г. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.oilworld.ru/analytics/forecast/333887>, свободный. – (дата обращения 25.10.2023)
32. *TK Solutions.* Рынок растительного масла в России 2017-2023 гг. Цифры, тенденции, прогноз (декабрь 2023 г.) [Электронный ресурс]. – Режим

доступа: <https://tk-solutions.ru/russia-rynok-rastitelnogo-masla>, свободный. – (дата обращения 21.10.2023)

33. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2018 году». – М.: Минприроды России; НПП «Кадастр», 2019. – 844 с

34. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2019 году». – М.: Минприроды России; МГУ имени М.В. Ломоносова, 2020. – 1000 с.

35. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2020 году». – М.: Минприроды России; МГУ имени М.В. Ломоносова, 2021. – 864 с.

36. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2021 году». – М.: Минприроды России; МГУ имени М.В. Ломоносова, 2022. – 684 с.

37. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2022 году». – М.: Минприроды России; МГУ имени М.В. Ломоносова, 2023. – 686 с.

38. Святченко А.В. Очистка поликомпонентных сточных вод с использованием реагентов на основе лигноцеллюлозных отходов и пыли электродуговых сталеплавильных печей: дис. ... канд. техн. наук: 1.5.15 / А.В. Святченко // Белгород, 2023. – 174 с.

39. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Белгородской области в 2022 году» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://belregion.ru/documents/Госдоклад_2022_год.pdf, свободный. – (дата обращения 15.10.2023)

40. Воронов, Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод/ Ю.В Воронов, С.В. Яковлев. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. – 704 с.

41. Абуова, Г.Б. Общая характеристика сорбентов, используемых для улучшения работы очистных сооружений / Г.Б. Абуова, Е.В. Давыдова//

Перспективы развития строительного комплекса: материалы IX Международной научно-практической конференции. (27-29 октября 2015 г.) / под общ. ред. В.А. Гутмана, Д.П. Ануфриева. –Астрахань: ГАОУ АО ВПО «АИСИ», 2015. – С. 362-366.

42. Чучалина, А.Д. Получение гранулированных активных углей с использованием в качестве связующих остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / А.Д. Чучалина // Пермь, 2018. – 169 с

43. Богданович, Н.И. Углеродные сорбенты на основе отходов целлюлозно-бумажной промышленности / Н.И. Богданович, Г.В. Добеле, Т.Н. Дожбите [и др.] // Адсорбц. процессы в реш. пробл. защиты окруж. среды: сб. докл. – Рига: Ин-т химии древесины Латв. А.Н. – 1991. – С. 12-13.

44. Gisi, S. De. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review / S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola // Sustainable Materials and Technologies. – Vol. 9. – 2016. – P. 10-40.

45. Sasireka Senniappan. Exploring the adsorption efficacy of Cassia fistula seed carbon for Cd (II) ion removal: Comparative study of isotherm models /Sasireka Senniappan, Shanmughaprabha Palanisamy, Vellingiri Manon Mani et al. // Environmental Research. – 2023. – 235 (116676). – 7 p.

46. João P. Vareda. On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models /João P. Vareda // Journal of Molecular Liquids. – 2023. – No. 376 (121416). – 14 p.

47. Yadav, K. Efficient removal of MB dye using litchi leaves powder adsorbent: Isotherm and kinetic studies / K. Yadav, Sh.R. Latelwar, D. Datta, J. Barun // Journal of the Indian Chemical Society. – 2023. – 100 (100974). – 10 p.

48. Mudhooa, A. The Dubinin-Radushkevich models: Dissecting the ps/p to cs/ce replacement in solid-aqueous interfacial adsorption and tracking the validity of $E = 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ for assigning sorption type / A. Mudhooa, Ch. U. Pittman // Chemical Engineering Research and Design. – 2023. – No. 198. – P. 370–402.

49. *Al-Ghouti, M.A.* State-of-the-art adsorption and adsorptive filtration based technologies for the removal of trace elements: A critical review / M.A. Al-Ghouti, M. Y. Ashfaq, M. Khan [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2023. – No. 895 (164854). – 17 p.

50. *Куликов, Н.И.* Теоретические основы очистки воды: учебное пособие / Н.И. Куликов, А.Я. Найманов, Н.П. Омельченко, В.Н. Чернышев. – М.: Ноулидж, 2009. – 298 с.

51. *Hu, Q.* A critical review of adsorption isotherm models for aqueous contaminants: Curve characteristics, site energy distribution and common controversies / Q. Hu, R. Lan, L. He [et al.] // *Journal of Environmental Management*. – 2023. – No. 329 (117104). – 14 p.

52. Глобальные экологические процессы / под ред. В.В. Снакина // материалы Международной научной конференции. – М.: Academia, 2012. – 488 с.

53. *Воронов, Ю.В.* Водоотведение / Ю.В. Воронов, Е.В. Алексеев, В.П. Саломеев, Е.А. Пугачёв. – М.: ИНФРА-М, 2007. – 416 с.

54. *Chai, W. S.* A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application / W. S. Chai, J. Y. Cheun, P. S. Kumar, M. Mubashir, Z. Majeed [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Vol. 296. – 16 p.

55. *Лапицкая, М.П.* Очистка сточных вод / М.П. Лапицкая, Л.И. Зуева, Н.М. Балаескул, Л.В. Кулешова. – М.: Высш. школа, 2007. – 255 с.

56. *Шайхиев, И.Г.* Исследование разделения водомасляной эмульсии с помощью мембран, обработанных в потоке плазмы / И.Г. Шайхиев, В.О. Дряхлов // *Формирование исследовательских компетенций у студентов профессиональной школы как фактор экологической безопасности окружающей среды: сб. матер. Всероссийской научно-практической конференции*. – Казань, 2012. – С. 313-317.

57. *Лупандина, Н.С.* Использование производственных отходов для очистки сточных вод / Н.С. Лупандина, Н.Ю. Кирюшина, Ж.А. Свергузова,

Д.А. Ельников // Экология и промышленность России. – 2010. – № 5. – С. 38-41.

58. *Mirshafiee, A.* A clean production process for edible oil removal from wastewater using an electroflotation with horizontal arrangement of mesh electrodes / A. Mirshafiee, A. Rezaee, R. S. Mamooory // *Journal of Cleaner Production.* – 2018. – Vol. 198. – P. 71-79.

59. *Прожорина, Т.И.* Влияние полиэлектролитов на повышение степени очистки сточных вод // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: География. Геоэкология.* – 2001. – № 1. – С. 130-134.

60. *Кондауров, Б.П.* Общая химическая технология / Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Атемов. – М.: Академия, 2005. – 336 с.

61. *Lee, Zh. Sh.* Treatment technologies of palm oil mill effluent (POME) and olive mill wastewater (OMW): A brief review / Zh. Sh. Lee, S. Y. Chin, J. W. Lim, Th. Witoon, Ch. K. Cheng // *Environmental Technology & Innovation.* – 2019. – Vol. 15. – 19 p.

62. *Шулевич, Ю.В.* Применение комплексов полиэлектролит – ПАВ для очистки жиросодержащих сточных вод / Ю.В. Шулевич, Т. Х. Нгуен, М.Е. Червятина, А.В. Навроцкий, И.А. Новаков // *Известия Волгоградского государственного технического университета.* – 2011. – Т. 2. – № 8. – С. 178-182.

63. *Ксенофонтов, Б.С.* Интенсификация очистки жиросодержащих сточных вод / Б.С. Ксенофонтов, А.С. Козодаев, Р.А. Таранов, М.С. Виноградов, Т.В. Петрова, А.А. Воропаева // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение.* – 2014. – № 6 (78). – С. 30-35.

64. *Zhang, H.* Purification mechanism of microbial metabolism in kitchen-oil wastewater enhanced by cationic vacancies on γ -Al₂O₃/ H. Zhang, Ch. Hu, P. Zhang, T. Ren, W. Cai // *Science of the Total Environment.* – 2023. – No. 904 (166596). – 9 p.

65. *Saeed, O. F.* Treatment of vegetable oil refinery wastewater by sequential electrocoagulation-electrooxidation process / O. F. Saeed, K. W. Hameed, A. H. Abbar // *Journal of Environmental Management*. – 2023. – No. 342 (118362). – 8 p.
66. *Kocaman, E.* Investigation of starch as flocculant for removing oil from oily wastewater / E. Kocaman, M. Yildiz // *Journal of Water Process Engineering*. – 2023. – No. 56 (104499). – 10 p.
67. *Chunga, M. Mi S.* Enhancing cleaning of microfiltration membranes fouled by food oily wastewater using microbubbles / M. Mi S. Chunga, Y. Baoa, J. A. V. Domingoa, J.-Y. Huang // *Food and Bioprocess Processing*. – 2023. – No. 138. Pp. 53–59
68. *Hung, Do Q.* The adsorption kinetic and isotherm studies of metal ions (Co^{2+} , Sr^{2+} , Cs^{+}) on Fe_3O_4 nanoparticle of radioactive importance / Do Q. Hung, L. X. Dinh, N. V. Tung [et al.] // *Results in Chemistry*. – 2023. No. 6 (101095). – 10 p.
69. Технология очистки жиросодержащих вод [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.turbopar.ru>, свободный. – (дата обращения 17.11.2023)
70. *Шайхиев, И.Г.* Эколого-технологические основы модификации и применения отходов переработки шерсти и льна для очистки загрязненных вод: автореф. дис... д-ра техн. наук: 03.02.08 / Шайхиев Ильдар Гильманович. – Казань. 2011. – 36 с.
71. *Шайхиев, И.Г.* Изучение очистки железосодержащих сточных вод отходами валяльно-войлочного производства / И.Г. Шайхиев, Э.Р. Авхадеева // *Наука-производство-технологии-экология: тезисы докл. Всерос. науч-техн. конф., Киров*. – 2005. – Т. 3. – С. 223-224.
72. *Ziad Ismail, Z.* Removal of oil from wastewater using walnut-shell / Z. Ziad Ismail // *Al-Khwarizmi Eng. J.* – 2005. – Vol. 1 (1) – Pp. 117-124.
73. *Свергузова, Ж.А.* О возможности использования отхода сахарной промышленности для очистки сточных вод / Ж.А. Свергузова, Д.А. Ельников, С.В. Свергузова // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. – 2011. – № 3. – С. 128-133.

74. Сакалова, Г.В. Эффективность очистки сточных вод гальванического производства адсорбционным методом / Г.В. Сакалова, С.В. Свергузова, М.С. Мальованый // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 4. – С. 153-156.

75. Свергузова, С.В. Сорбционная очистка воды от ионов Ni^{2+} природной глиной месторождения Катети (Ангола) / С.В. Свергузова, М.Ж. Гомес, А.В. Шамшуров, В.В. Тарасов, В.Д. Мухачева // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова – 2014. – № 4. – С. 164-167.

76. Сапронова, Ж.А. Сорбционное извлечение лаурилсульфата натрия из водных сред с помощью отхода сахарной промышленности / Ж.А. Сапронова, Р.О. Фетисов, С.В. Свергузова, И.Г. Шайхиев // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 3. – С. 163-165.

77. Свергузова, С.В. Возможные направления использования твердого отхода электросталеплавильного производства - пыли электродуговых сталеплавильных печей / С.В. Свергузова, И.Г. Шайхиев, Л.А. Порожнюк, Д.Ю. Ипанов, Е.В. Суханов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 6. – С. 199-201.

78. Свергузова, С.В. Использование модифицированных отходов кукурузных початков для очистки растворов от ионов никеля / С.В. Свергузова, Ж.А. Сапронова // Экологические проблемы горнопромышленных регионов: сб. матер. докладов и выступлений участников Междунар. молодежной конф., Казань, 11–12 сентября 2012 г. – Казань: КНИТУ, 2012. – С. 114–116.

79. Везенцев, А.И. Исследование сорбционных характеристик фитоминералосорбентов на основе монтмориллонит содержащих глин по отношению к патогенным микроорганизмам, находящимся в стоках горно-металлургических предприятий Белгородской области / А.И. Везенцев, В.Д. Буханов, Г.А.Х. Хосе, П.В. Соколовский // Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Энергосбережение. Экология. Новые технологии: материалы десятой Всероссийской научно-практической

конференции с международным участием (Старый Оскол, 26-27 ноября 2013). – Старый Оскол, 2013. – С. 310-313.

80. *Казмирук, В.Д.* Очистка воды методами фитотехнологий / В.Д. Казмирук, Т.Н. Казмирук // Водочистка. – 2015. – № 5-6. – С. 66-69.

81. *Везенцев, А.И.* Композиционный сорбент на основе минерального и растительного сырья / А.И. Везенцев, Нгуен Хоай Тъяу, В.Д. Буханов, П.В. Соколовский, Г.А.Х. Хосе // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: сб. матер. Всероссийской конференции с участием иностранных ученых (14-18 апреля 2014г.). – Москва-Клязьма, 2014. – С. 82.

82. *Apostol, I.* An eco-friendly strategy for preparing lignin esters as filler in materials for removal of argan oil and sunflower oil / I. Apostol, N. Anghel, M. V. Dinu [et al.] // Reactive and Functional Polymers. 2023. – No. 190 (105620). – 15 p.

83. *Rif, S. K.* Moringa oleifera organic coagulant to eliminate pollution in olive oil mill wastewater / S. K. Rif, S. Souabi, L. El Fels [et al.] // Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. – 2023. – No. 20 (100871). – 8 p.

84. *Tsamo, C.* Investigating the potential of using tannery process solid hair waste for spent engine and vegetable oils removal from water and toxicity assessment using maize / C. Tsamo, A. H. Zangue, E. E. Herbaud, Sh. Tracy, D. Nchang // Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. – 2023. – No. 8 (100412). – 10 p.

85. *Тютюнников, Б.Н.* Химия жиров / Б.Н. Тютюнников. – М.: Колос, 1992. – 448 с.

86. Свойства триглицеридов. Функции триглицеридов. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://meduniver.com/Medical/Biology/91.html>, свободный. – (дата обращения 18.11.2023)

87. *Velasco, L.* Sunflower Oil Minor Constituents / L. Velasco, M.V. Ruiz-Méndez // Sunflower: Chemistry, Production, Processing, and Utilization. – 2015. – P. 297-329.

88. *Арутюнян, Н.С.* Рафинация масел и жиров / Н.С. Арутюнян, Е.П. Корнена, Е.А. Нестерова. – СПб.: ГИОРД, 2004. – 288 с.
89. *Uncu, O.* Importance of some minor compounds in olive oil authenticity and quality / O. Uncu, B. Ozen // Trends in Food Science & Technology. – 2020. – 100. – P. 164–176.
90. Подсолнечник / под. ред. В.С. Пустовойта. – М.: Колос, 1975. – 591 с.
91. Высокоолеиновый подсолнечник [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://agroplazma.com/articles/vysokooleinovyyu_podsolnechnik_20, свободный. – (дата обращения 24.05.2023)
92. ГОСТ 21314-75. Масла растительные. Производство. Термины и определения. – М.: Стандартиформ, 2005.
93. Растительные масла [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.oilworld.ru/news/224449>, свободный. – (дата обращения 19.05.2023)
94. *Дмитриченко, М.И.* Товароведение и экспертиза пищевых жиров, молока и молочных продуктов / М.И. Дмитриченко, Т.В. Пилипенко. – СПб.: Питер, 2004. – 352 с.
95. Пат. № 2447663 РФ, С1 МПК А21D 13/00, А21D 2/36. Способ приготовления хлеба «КАСКАД» / Ю.Н. Труфанова, О.Ю. Носкова; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО ВГТА; № 2010141876/13; заявл. 12.10.2010; опубл. 20.04.2012. Бюл. № 11.
96. *Егорова, А.А.* Физические показатели растительных масел / А.А. Егорова, Э.В. Логунова // Актуальные проблемы современной науки: сб. мат. VI Региональной науч.-практ. конф. с междунар. участием. Омский государственный технический университет. – 2017. – С. 76-80.
97. *Харченко, Г.М.* Физико-механические свойства растительных масел // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2008. – № 4 (42). – С. 54-58.

98. Большая советская энциклопедия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/130/index.htm>, свободный. – (дата обращения 28.04.2023)
99. *Ogunniyi, D.S.* Castor oil: A vital industrial raw material // *Bioresource Technology*. – 2006. – 97. – P. 1086-1091.
100. *McKeon, Th. A.* Castor (*Ricinus communis L.*) // *Industrial Oil Crops*. Elsevier. – 2016. – P. 75-112.
101. *Абакарова, Р.Ш.* Производство отечественного свекловичного сахара как национальный приоритет // *Теория и практика общественного развития*. – 2013. – № 8. – С. 379-380.
102. *Свергузова, Ж.А.* Получение и коллоидно-химические свойства сорбента на основе твердого отхода сахарной промышленности: дис. ...канд. техн. наук: 02.00.11 / Свергузова Ж. А. – Белгород, 2008. – 114 с.
103. *Фетисов, Р.О.* Сорбционная очистка сточных вод от СПАВ отходом производства сахарной промышленности - сатурационным осадком. дис. ...канд.техн. наук:03.02.08. – Уфа, 2015. – 148 с.
104. *Благодырева, А. М.* Очистка сточных вод от нефтепродуктов отходами сахарной промышленности: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 03.00.16. Тула, 2009. – 20 с.
105. *Свергузова, С.В.* Очистка сточных вод модифицированным сатурационным осадком / С.В. Свергузова, Ж.А. Сапронова // *Современное состояние и качество окружающей среды отдельных регионов: сб. Международной научной конференции молодых ученых (1-3 июня 2016 г., Одесса, Украина)*. – Одесса: ОГЭКУ, 2016. – С. 207-210.
106. Сахарные заводы России, организации, сахар, торговля. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://carbofood.ru/sugar-works/saxarnye-zavody-rossiya>, свободный. – (дата обращения 17.05.2023)
107. *Shoira, M.* Application of defecation lime from sugar industry in Uzbekistan: Master of Science Thesis. – Stockholm 2006. – 72 p.

108. *Спирин, М.Н.* Очистка сточных вод производства рапсового масла модифицированным отходом сахарной промышленности / М.Н. Спирин, Ж.А. Сапронова // Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов: сб. докладов III Международной молодежной научной конференции (10-11 ноября 2015 г., г. Белгород). – Белгород: изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2015. – С. 314-316.

109. *Сапронова, Ж.А.* Разработка комплексной технологии очистки сточных вод нефтехимических предприятий на основе активированных отходов сахарной промышленности на примере Белгородской области: дисс. ... д-ра техн. наук: 03.02.08. – Уфа, 2016. – 341 с.

110. *Ben, Xu.* Assessing different types of disorder in carbonate minerals with vibrational spectroscopy: a thesis ... the degree of Doctorate of Philosophy Department of Physics and Physical Oceanography. – Memorial University of Newfoundland, 2015. – 166 p.

111. *Sow, P. Y.* IR - Spectroscopic Investigations of the Kinetics of Calcium Carbonate Precipitation: Masterarbeit. – Konstanz, 2016. – 95 p.

112. *Nandiyanto, A. B. D.* How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material / A. B. D. Nandiyanto, R. Oktiani, R. Ragadhita // Indonesian Journal of Science & Technology. – 2019. – Vol. 4 Iss. 1. – P. 97-118.

113. *Shahrokh, M. H.* Effects of Annealing Temperature on Infrared Spectra of SiO₂ Extracted From Rice Husk / M. H. Shahrokh, A. Delbari, Z. Fakoor, J. Baedi // J. Ceram. Sci. Tech. – 2015. – No. 06 (01). – P. 41-46.

114. *Meyers, R.A.* Interpretation of infrared spectra, a practical approach / John Coates Encyclopedia of Analytical Chemistry. – 2006. – 23 p.

115. *Дампилова, Б.В.* ИК-спектроскопическое исследование природных цеолитов и их лантансодержащих форм / Б.В. Дампилова, Э.Л. Зонхоева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – Т. 19. – № 1. – С. 52-58.

116. *Gunasekaran, S. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure / S. Gunasekaran, G. Anbalagan, S. Pandi // Journal of Raman Spectroscopy. – 2006. – 37. – P. 892–899.*

117. *Балалаев, А. К. Методические вопросы ИК-Фурье спектроскопии угольного вещества в состоянии близком к природному // Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. тр. – Днепропетровск: ИГТМ НАНУ, 2010. – № 88. – С. 198-207.*

118. *Беленький, Е.Ф. Химия и технология пигментов. 3-е изд., перераб. и доп. / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. – Ленинград: Госхимиздат, 1960. – 757 с.*

119. *Спирин, М.Н. Исследование особенностей эмульсий подсолнечного масла и влияния эмульгатора на эффективность сорбционной очистки // Chemical Bulletin. – 2023. – Т. 6, № 3. – С. 5-13. (CA(pt)).*

120. *Беззубов, Л.П. Химия жиров / Л.П. Беззубов. – М.: Пищепромиздат, 1962. – 307 с.*

121. *Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учебное пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.*

122. *Алесковский, В.Б. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство / В.Б. Алесковский, В.В. Бардин, М.И. Булатов [и др.]; под ред. В.Б. Алесковского. – Л.: Химия, 1988. – 376 с.*

123. *Портативный турбидиметр HI 98703. Инструкция по эксплуатации. Паспорт. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.instrumart.com/assets/manHI_98703.pdf, свободный. – (дата обращения 17.01.2023)*

124. *Практикум по коллоидной химии / Под ред. И.С. Лаврова. – М.: Высшая школа, 1983. – 216 с.*

125. *Суханов, Е.В. Коллоидно-химические аспекты получения железосодержащего коагулянта-флокулянта на основе пыли электросталеплавильного производства: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.11 Белгород, 2016. – 160 с.*

126. *Траскин, В.Ю.* Оценка адгезионной прочности на разрыв и истирание по работе адгезии жидкости к твердому телу / В.Ю. Траскин, З.Н. Скворцова // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2004. – Т. 45. – № 6. – С. 376-381.

127. *Зимон, А.Д.* Адгезия жидкости и смачивание. М, «Химия», 1974. – 416 с.

128. *Верхолотов, В.К.* О теплоте смачивания // Science and world. – 2020. – № 7 (83). – С. 8-11.

129. *Юинг, Г.* Инструментальные методы химического анализа / Г. Юинг. – М.: Мир, 1989. – 608 с.

130. Рентгенофазовый анализ. Методические указания. / Под ред. Шамшурова В.М. – Белгород, 1998. – 48 с.

131. *Спирин, М.Н.* Очистка маслосодержащих сточных вод отходами производства сахара / М.Н. Спирин, С.В. Свергузова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 5. – С. 187-191.

132. *Спирин, М.Н.* Очистка сточных вод производства соевого масла модифицированным отходом сахарной промышленности // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии материалы международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (23-26 сентября 2015 г., Курск). – Курск: Юго-Западный гос. ун-т, 2015. – С. 197-199.

133. *Denisova, T.R.* Investigation of Interaction Features of Oil Emulsions and Sorption Material Based on Beet Processing Waste / T.R. Denisova, M.N. Miftahov, S.V. Sverguzova, Zh.A. Sapronova, M.N. Spirin // International Journal of Engineering & Technology. – 2018. – 7 (4.7). – P. 223-226.

134. *Sapronova, Zh.A.* Evaluating the properties of organic and mineral sludge as a raw material for the production of sorption material / Zh.A. Sapronova, Yu.L. Makridina, I.V. Starostina, M.N. Spirin, E.V. Fomina // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – 624 (012211). – 7 p.

135. *Starostina, I.V.* Temperature modification of diatomite sludge of oil extraction production at obtaining a sorbent / I.V. Starostina, Yu.L. Makridina,

Zh.A. Saprionova, I.V. Bomba // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – 945 (012078). – 7 p.

136. *Svergzova, S.V.* Extracting vegetable oils from model waters by sorbent on the base on carbonate sludge / S.V. Svergzova, Zh. A. Saprionova, M. N. Spirin, E. V. Fomina // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2020. – 579. – 6 p.

137. *Шайхиев, И.Г.* Очистка жиросодержащих сточных вод / И.Г. Шайхиев, Ж.А. Сапронова, М.Н. Спири // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 13. – С. 174-177.

138. *Романков, П.Г.* Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи): учеб. пособие для вузов. / П.Г. Романков, В.Ф. Фролов, О.М. Флисюк. – СПб.: Химиздат, 2009. – 544 с.

139. *Свергузова, С.В.* Взаимодействие сорбционного материала на основе отхода сахарного производства с эмульсиями растительных масел в присутствии СПАВ /С.В. Свергузова, Ж.А. Сапронова, М.Н. Спири, Р.Р. Гафаров, Ю.С. Воронина // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология: сб. матер. докладов Междунар. научной конф., Алушта-Белгород, 30 мая - 03 июня 2022 г. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2022. – С. 269-273.

140. *Кашеева, П.Б.* Создание новых функциональных материалов для очистки водных сред от нефти и нефтепродуктов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 03.02.08 / П.Б. Кашеева. – М., 2015. – 24 с.

141. *Денисова, Т.Р.* Адсорбционная очистка водных объектов от нефти с использованием модифицированных отходов деревопереработки: дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2017. 162 с.

142. *Еремин, И.С.* Разработка сорбирующего материала на основе растительного сырья: дис. ... канд. техн. наук. М., 2018. – 133 с.

143. *Лим, Л.А.* Нефтеемкость сорбента: проблема выбора методики определения / Л.А. Лим, В.А. Реутов, А.А. Руденко, А.С. Чудовский // Успехи современного естествознания. – 2018. – № 10. – С. 144-150.

144. *Шайхиев, И.Г.* Влияние гидрофобизационной обработки силоксановыми жидкостями намаслоемкости и водопоглощение отхода водоочистки / И.Г. Шайхиев, И.Н. Шумкова // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2020. – 6 (128). – С. 95-105.

145. *Бузаева, М.В.* Обезвреживание производственных сточных вод очисткой от нефтепродуктов и тяжелых металлов с использованием природных сорбентов и комплексонов: дисс. ...д-ра хим. наук: 03.02.08 / М.В. Бузаева. – Нижний Новгород, 2011 – 292 с.

146. *Голубчиков, М.А.* Очистка сточных вод от нефтепродуктов модифицированными адсорбентами на основе карбонатного шлама: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 03.02.08 / М.А. Голубчиков. – Казань, 2015. – 16 с.

147. *Свергузова, С. В.* Особенности взаимодействия эмульсии подсолнечного масла и сорбционного материала – термомодифицированного сатурационного осадка в присутствии СПАВ / С. В. Свергузова, Ж. А. Сапронова, М. Н. Спириной, И. Г. Шайхиев // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 20. – С. 60-63.

148. *Сапронова, Ж.А.* Размер капель эмульсий как важный аспект водоочистки / Ж.А. Сапронова, М.Н. Спириной, Н.А. Белкина // Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования: сб. докладов Всероссийской научной конференции. Белгород. – 2023. – С. 190-193.

149. *Свергузова, С. В.* Исследование электрокинетических явлений при взаимодействии ТМСО и эмульсий пищевых масел на примере подсолнечного / С. В. Свергузова, М. Н. Спириной, Ж. А. Сапронова, И. Г. Шайхиев // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 20. – С. 55-57.

150. *Свергузова, С.В.* Использование осадков от очистки сточных вод и рекультивации иловых карт - актуальная задача рационального

природопользования / С.В. Свергузова, В.С. Севостьянов, И.Г. Шайхиев, Ж.А. Сапронова, М.Н. Спириин // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 4. – С. 199-203.

151. *Зотов, Н.И.* Утилизация осадков городских сточных вод г. Селидово / Н.И. Зотов, О.А. Чернышова // Коммунальное хозяйство городов. – 2006. – № 67. – 187-190

152. *Губанов, Л.Н.* Использование осадков городских сточных вод при благоустройстве территорий / Л.Н. Губанов, Д.В. Бояркин, А.В. Котов. – Нижний Новгород, 2008. – 241 с.

153. *Сапронова, Ж.А.* Органоминеральный сорбционный материал на основе сатурационного осадка производства сахара / Ж.А. Сапронова, Спириин М.Н. // Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования. Сборник докладов Всероссийской научной конференции. Белгород, 2020. С. 226-230.

154. *Гридчин, А.М.* Технологические комплексы и агрегаты для производства композиционных материалов и изделий / А.М. Гридчин, В.С. Севостьянов, В.С. Лесовик и др. // Строительные материалы. – 2005. – № 6. – С. 6-9.

155. Пат. № 2340398 Российская Федерация, МПК7 В02С4/00. Пресс-валковый агрегат / Гридчин А.М., Севостьянов В.С., Лесовик В.С., Романович А.А., Редькин Г.М., Колесников А.В.; заявитель и патентообладатель Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (БГТУ им. В.Г. Шухова). – № 2007112760/03; заявл. 05.04.2007; опубл. 10.12.2008. Бюл. № 34. – 10 с.

156. *Севостьянов, В.С.* Разработка технологического комплекса для производства теплоизоляционных изделий на основе техногенных материалов / В.С. Севостьянов, С.В. Свергузова, М.Н. Спириин, Ф.Е. Катаев // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии: сб. докладов Международной научно-практич. конференции (XVIII научные чтения). – Ч. 5. – 2007. – С. 151-157.

157. *Свергузова, С.В. Утилизация техногенных материалов способом экструдирования / С.В. Свергузова, М.В. Нечаев, М.В. Севостьянов, М.Н. Спирин // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2004. – № 8. – С. 276-279.*

158. Пат. № 2473421 РФ, С1 МПК В28В3/12 Способ формования техногенных материалов и пресс-валковый агрегат для его осуществления / С.Н. Глаголев, В.С. Севостьянов, С.В. Свергузова, Л.И. Шинкарев, М.Н. Спирин, Д.Д. Фетисов, М.В. Севостьянов, Ж.А. Свергузова; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова; № 2011136996/03; заявл. 07.09.2011; опубл. 27.01.13. Бюл. № 3.

159. Севостьянов, В.С. Ресурсо-энергосберегающее оборудование и комплексы для переработки природных и техногенных материалов: монография / В.С. Севостьянов, В.И. Уральский, М.В. Севостьянов. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2017. – 315 с.

160. Приказ Минприроды России от 13.04.2009 № 87 (ред. от 26.08.2015) «Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства» (Зарегистрировано в Минюсте России 25.05.2009 № 13989).

ПРИЛОЖЕНИЯ


Генеральный инженер Филиала «Валуйский»
ООО «МЭЗ Юг Руси»
С.А. Сапрыкин
«13» *января* 2023 год

АКТ

полупромышленных испытаний способа очистки жиросодержащих сточных вод, поступающие на локальные очистные сооружения после производства подсолнечного масла сорбционным материалом ОСП₆₀₀

Комиссия в составе: главного инженера Филиала «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси» Сапрыкина С.А., начальника отдела технического контроля и лабораторных исследований Филиала «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси» Посоховой Е.В., начальника участка котельной и локальных очистных сооружений Шкиря С.В. и представителей Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова: зав. кафедрой, д.т.н., доцента Сапроновой Ж.А., ассистента Спирина М.Н. провели в полупромышленных условиях локальных очистных сооружений Филиала «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси» исследования по определению эффективности очистки сточных вод. Поскольку сточная вода Филиала «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси» после локальной очистки поступает на городские очистные сооружения недостаточно очищенной, что негативно сказывается на работе городских очистных сооружений, необходима ее дополнительная очистка сорбционным способом.

Для исследований отбиралась сточная вода, поступающая на локальные очистные сооружения после производства подсолнечного масла.

Предлагаемый для очистки сорбционный материал – ОСП₆₀₀ получен на основе кальцийкарбонатсодержащего отхода сахарной промышленности — сатурационного осадка обожжённого при температуре 600 °С. ОСП₆₀₀ представляет собой тонкодисперсный порошок, состоящий из CaCO₃ и остатков

органических веществ, ранее содержащихся в сахарной свекле. При термообработке органические вещества обугливаются, что придаёт ОСП₆₀₀ свойства углеродсодержащего сорбента.

Эффективность очистки оценивали по снижению мутности, ХПК и БПКполн. в очищенной воде. Загрязнённость исходной и очищенной сточных вод оценивали по показателю NTU — нефелометрической единице мутности. ХПК и БПКполн определяли в соответствии с методами, изложенными в нормативных документах. Анализ проводили в лаборатории Филиала «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси».

К сточной воде добавляли сорбционный материал ОСП₆₀₀ в расчёте 20 г/дм³, длительность перемешивания составляла 15 мин., температура водной среды 20 ± 0,5 °С. После перемешивания в сточной воде с добавленным ОСП₆₀₀ определяли остаточную концентрацию загрязняющих веществ. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты исследований по очистке сточных вод ОАО «Валуйский комбинат растительных масел»

| Проба | Состав сточных вод | | Эффективность очистки, % |
|-------------------------------------|--------------------|---------------|--------------------------|
| | До очистки | После очистки | |
| Мутность, NTU | | | |
| 1 проба | 965 | 62 | 93,6 |
| 2 проба | 957 | 58 | 93,9 |
| 3 проба | 958 | 60 | 93,7 |
| ср. показатель | 960 | 60 | 93,8 |
| ХПК, мг О/дм³ | | | |
| 1 проба | 543 | 54 | 90,0 |
| 2 проба | 538 | 47 | 91,3 |
| 3 проба | 539 | 49 | 90,9 |
| ср. показатель | 540 | 50 | 90,7 |
| БПКполн, мг О/дм³ | | | |
| 1 проба | 478 | 68 | 85,8 |
| 2 проба | 480 | 69 | 85,6 |
| 3 проба | 482 | 73 | 84,9 |
| ср. показатель | 480 | 70 | 85,4 |

Результаты исследований, представленные в таблице 1, показали, что при использовании сорбционного материала ОСП₆₀₀ достигается высокая эффективность очистки жиросодержащих сточных вод.

от Филиала «Валуйский» ООО «МЭЗ
Юг Руси»

Начальник отдела технического
контроля и лабораторных
исследований

 Е.В. Посохова

Начальник участка котельной и
локальных очистных сооружений

 С.В. Шкиря

от БГТУ им. В.Г. Шухова

Зав. каф. ПЭ

 Ж.А. Сапронова

Ассистент каф. ПЭ

 М.Н. Спирин



УТВЕРЖДАЮ
 Главный инженер Филиала
 «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси»

С.А. Сапрыкин

«13» декабря 2023 год

АКТ

принятия к внедрению способа очистки маслосодержащих сточных вод сорбционным материалом ОСП₆₀₀

Комиссия в составе: главного инженера Филиала «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси» Сапрыкина С.А., начальника отдела технического контроля и лабораторных исследований Филиала «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси» Посоховой Е.В., начальника участка котельной и локальных очистных сооружений Шкиря С.В. и представителей Белгородского государственного технологического университета В.Г. Шухова: зав. кафедрой, д.т.н., доцента Сапроновой Ж.А., ассистента Спирина М.Н. составили настоящий акт в том, что разработанный ассистентом кафедры промышленной экологии Белгородского государственного технологического университета способ очистки маслосодержащих сточных вод с помощью термически модифицированного кальцийкарбонатсодержащего отхода сахарной промышленности – сатурационного осадка (ОСП₆₀₀) будет принят к внедрению на Филиале «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси» в 2026 году после реконструкции локальных очистных сооружений.

от Филиала «Валуйский» ООО «МЭЗ
 Юг Руси»

Начальник отдела технического контроля
 и лабораторных исследований

 Е.В. Посохова

Начальник участка котельной и локальных
 очистных сооружений  С.В. Шкиря

от БГТУ им. В.Г. Шухова

Зав. каф. ПЭ

 Ж.А. Сапронова

Ассистент каф. ПЭ

 М.Н. Спирин

«УТВЕРЖДАЮ»

директор химико-технологического
института БГТУ им. В.Г. Шухова
д-р техн. наук, профессор

Р.Н. Ястребинский

« 25 » 10 20 23 г.



Акт

**внедрения результатов исследований по очистке сточных вод от растительных масел
углекислотным сорбционным материалом в учебный процесс**

Комиссия в составе:

- заведующий кафедрой промышленной экологии – д-р техн. наук, доц. Сапронова Ж.А.
- профессор кафедры промышленной экологии – д-р техн. наук, проф. Свергузова С.В
- доцент кафедры промышленной экологии – канд. техн. наук, доц. Токач Ю.Е.

составили настоящий акт о том, что результаты научных исследований по очистке сточных вод от растительных масел углекислотным сорбционным материалом, полученные ассистентом кафедры промышленной экологии Спирина Михаила Николаевича внедрены в учебный процесс кафедры промышленной экологии при изучении таких дисциплин как, «Промышленная экология», «Научно-исследовательская работа в семестре», при подготовке дипломных работ по направлениям 20.03.01, 20.03.02, 20.04.02, 08.03.01.

Заведующий кафедрой
промышленной экологии

Ж.А. Сапронова

Профессор кафедры
промышленной экологии

С.В. Свергузова

Доцент кафедры
промышленной экологии

Ю.Е. Токач